

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL:  
CONSTRUÇÃO E INFRAESTRUTURA**

**FELIPE LIMA DA COSTA**

**RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATO EM SISTEMAS DE CIMENTO  
PORTLAND: EFEITO DO POLIMORFISMO DO ALUMINATO TRICÁLCICO**

**PORTO ALEGRE**

**2018**

**FELIPE LIMA DA COSTA**

**RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATO EM SISTEMAS DE CIMENTO  
PORTLAND: EFEITO DO POLIMORFISMO DO ALUMINATO TRICÁLCICO**

**Defesa de dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Civil: Construção e Infraestrutura da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Civil**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Paula Kirchheim**

**Coorientador: Prof. Dr. Erich Rodríguez Martínez**

**PORTO ALEGRE**

**2018**

### CIP - Catalogação na Publicação

Lima da Costa, Felipe

RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR SULFATO EM SISTEMAS DE  
CIMENTO PORTLAND: EFEITO DO POLIMORFISMO DO  
ALUMINATO TRICÁLCICO / Felipe Lima da Costa. -- 2018.  
114 f.

Orientadora: Ana Paula Kirchheim.

Coorientador: Erich Rodríguez Martínez.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil: construção e  
infraestrutura, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Aluminato tricálcico. 2. Polimorfismo. 3.  
Ataque por sulfato. I. Paula Kirchheim, Ana, orient.  
II. Rodríguez Martínez, Erich, coorient. III. Título.

A principal missão do homem, na vida, é dar luz a si mesmo e tornar-se aquilo que ele é potencialmente.

*Erich Fromm*

Dedico este trabalho à minha família e a todos que me ajudaram a chegar onde estou. Não foram poucos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPEMA pela bolsa de estudos que possibilitou a minha total dedicação durante esses dois anos de desenvolvimento desse trabalho.

Ao FameLab e ao British Concil, por terem mudado minha vida como pesquisador e, também, por me abrirem as portas para uma segunda carreira como comunicador.

Aos meus amigos rachadores de coco, Iago e Laura e também à Gabi, companheiros de materiais, que juntos compartilhamos as angústias e vitórias de todo o mestrado. Companheiros para a vida.

À toda a turma de mestrado de 2016. Mesmo com a correria do dia-a-dia, permanecemos todos unidos e bons amigos. Muito obrigado pelas melhores reuniões e churrascos. Um abraço especial ao João, pela grande ajuda que me deu, um dia irei retribuir.

À todos os demais amigos do mestrado: Deividi, Camila, Bridi, Sandro, Guilherme, Paula Salum, Gabi Cechim, Vanessa, Jordana, Isadora, Mari, Luciana, Mirela e Felipe. Vocês tornaram o mestrado bem mais interessante.

As meus amados bolsistas, Samanta, Vanessa, Carol, Letícia, Amanda e Felipe, que tanto me ajudaram e que contribuíram com esta dissertação com a mesma dedicação e cuidado que teriam em seus próprios trabalhos.

À minha namorada, Dali, coautora de tudo o que faço. Sua atenção e bom senso me presenteiam com valiosas sugestões que permitem que meus projetos ganhem asas. A menina da lapa, sugestão sua, foi um dos pontos principais em meu pitch do FameLab, seus conselhos e seu trabalho de designer do curso comunique fizeram com que o mesmo alcançasse o sucesso que tem hoje. Sua motivação e paz de espírito me ajudaram a cuidar de todos estes projetos paralelos.

Aos meus admirados orientadores, Ana e Erich, que tanto me inspiraram e me ajudaram em todas as conquistas do mestrado. Sem suas ideias eu não teria ganhado o FameLab, sem sua orientação eu não teria aprendido tanto sobre a química do cimento e sem seus contatos eu não teria sido aceito para o doutorado no exterior. Vocês realmente fazem a diferença na vida das pessoas.

## RESUMO

COSTA, F. L. Resistência ao ataque por sulfato em sistemas de cimento Portland: efeito do polimorfismo do aluminato tricálcico. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, UFRGS, Porto Alegre.

A fase aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) do cimento Portland pode ser formada em duas formas cristalinas, sendo estas cúbica ou ortorrômbica. Atualmente, não se tem conhecimento sobre a influência destas modificações na formação da etringita secundária derivada do ataque por sulfato. No entanto, sabe-se que a suscetibilidade de uma possível deterioração por ataque por sulfato irá depender diretamente da reatividade e conteúdo não reagido de  $C_3A$ , assim como da presença de íons de sulfatos dissolvidos e um ambiente altamente úmido. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da fase cristalina do  $C_3A$  (cúbica e ortorrômbica) em cimentos frente ao ataque por sulfato de origem externa. Foram realizados ensaios de resistência à compressão, baseados na norma ASTM C109-16, e também de ataque por sulfato externo, baseados nas normas ASTM 1012-5 (2015) e NBR 13853 (2014), em três clínqueres Portland, um com teor de 25% de  $C_3A$  cúbico e 75% de  $C_3A$  ortorrômbico (C25-O75), outro com 55% de  $C_3A$  cúbico e 45% de  $C_3A$  ortorrômbico (C55-O45) e o terceiro com 80% de  $C_3A$  cúbico e 20% de  $C_3A$  ortorrômbico (C80-O20). Os cimentos foram compostos pelos referidos clínqueres e adição de 5% e 3% de gipsita, mantendo-se a finura e características similares. Para efeito de comparação, amostras de referência foram mantidas em solução de água com cal. Ensaios de difração de Raios-X em amostras em pasta também foram realizados, avaliando-se as principais fases formadas. Os resultados de difração de raios-X, demonstraram que, aos 28 dias de idade, houve um aumento na intensidade dos picos de etringita nas pastas com o cimento C55-O45, com 5% de adição de gipsita, em comparação com os demais. Os ensaios de expansão através da ASTM 1012 e NBR 13583 também indicam uma maior expansão do clínquer C55-O45 nesta idade. No entanto, aos 6 meses, observou-se uma inversão de tendência com as amostras com maior teor de  $C_3A$  ortorrômbico, demonstrando uma propensão em superar as expansões das amostras com maior teor de  $C_3A$  cúbico. Tais constatações apresentam consonância com os dados obtidos nos ensaios de resistência à compressão, aos 6 meses e também com as expansões encontradas os ensaios da NBR 13583, aos 42 dias. A partir dos resultados é possível inferir que a forma cristalina ortorrômbica do  $C_3A$ , quando presente em maior quantidade no cimento, aparenta mitigar os efeitos deletérios do ataque por sulfato apenas em um curto prazo. Em idades mais avançadas, cimentos com teores mais elevados de  $C_3A$  ortorrômbico sofrem mais com os efeitos deletérios do ataque por sulfato.

Palavras-chave: Aluminato tricálcico, Polimorfismo, Ataque por sulfato

## ABSTRACT

COSTA, F. L. Resistance to sulfate attack in Portland cement systems: effect of tricalcium aluminate polymorphism. 2018. Dissertation (Master's degree in Civil Engineering) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

The tricalcium aluminate phase ( $C_3A$ ) of the Portland cement can be formed into two crystalline forms, these being cubic or orthorhombic. Currently, there is no knowledge of the influence of these modifications on the formation of the secondary ettringite derived from the sulphate attack. However, it is known that the susceptibility of possible deterioration by sulfate attack will depend directly on the reactivity and unreacted  $C_3A$  content, as well as the presence of dissolved sulfate ions and a highly moist environment. Thus, the objective of this work is to evaluate the influence of the crystalline phase of  $C_3A$  (cubic and orthorhombic) in cements in contact with external sulfate attack. Compressive strength tests, based on the ASTM C109-16 standard, as well as the external sulfate attack, based on the ASTM 1012-5 (2015) and NBR 13853 (2014) standards, were carried out on three Portland clinkers, one with 25% of cubic  $C_3A$  and 75% of orthorhombic  $C_3A$  (C25-O75), another with 55% of cubic  $C_3A$  and 45% of orthorhombic  $C_3A$  (C55-O45) and the third with 80% of cubic  $C_3A$  and 20% of orthorhombic  $C_3A$  (C80-O20). The cements were composed of these clinkers and an addition of 5% and 3% of gypsum, maintaining the fineness and similar characteristics. For comparison purposes, reference samples were kept in a solution of lime water. X-ray diffraction tests on paste samples were also performed, evaluating the main phases formed. The results of X-ray diffraction showed that, at 28 days of age, there was a higher growth of the ettringite peaks in the pastes with the C55-O45 cement, with 5% addition of gypsum, in comparison with the others. Expansion tests performed by ASTM 1012 and NBR 13583 also indicate a further expansion of C55-O45 clinker at this age. However, at 6 months, a trend reversal was observed, with samples with higher orthorhombic  $C_3A$  content showing a propensity to overcome the expansions of samples with higher cubic  $C_3A$  content. These findings are consistent with the data obtained in the compressive strength tests at 6 months and also with the expansions found in the NBR 13583 tests at 42 days. Based on those results it is possible to infer that the orthorhombic crystalline form of  $C_3A$ , when present in greater quantity in the cement, seems to mitigate the deleterious effects of the attack by sulphate only in a short term. At more advanced ages, cements with higher levels of orthorhombic  $C_3A$  suffer more from the deleterious effects of sulphate attack.

Key words: Tricalcium aluminate, Polymorphism, Sulphate attack



# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	15
1.1. OBJETIVOS .....	19
1.1.1. Objetivo geral.....	19
1.1.2. Objetivos específicos.....	20
1.2. DELIMITAÇÕES DO TRABALHO .....	20
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO .....	20
2. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	22
2.1. MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO .....	22
2.1.1. Mecanismo de hidratação dos silicatos ( $C_2S$ e $C_3S$ ).....	23
2.1.2. Mecanismo de hidratação dos aluminatos ( $C_3A$ e $C_4AF$ ).....	27
2.1.3. Polimorfismo do $C_3A$ .....	30
3. ATAQUE POR SULFATOS.....	33
3.1. ATAQUE POR SULFATO INTERNO (ASI).....	36
3.2. ATAQUE POR SULFATO EXTERNO (ASE) .....	40
3.2.1. ASE devido ao sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) .....	41
3.2.2. ASE devido ao Sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ) .....	43
3.2.3. ASE devido ao sulfato de Magnésio ( $MgSO_4$ ).....	43
3.2.4. ASE devido ao ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) .....	44
3.2.5. ASE devido a presença de $SiO_2$ e $CO_2$ (formação de taumasita) .....	44
3.2.6. Problemas associados ao ASE.....	45
3.3. FATORES QUE INFLUENCIAM O ATAQUE POR SULFATO.....	46
3.3.1. Tipo de cimento.....	46
3.3.2. Concentração de sulfatos.....	47
3.3.3. Difusibilidade dos sulfatos no concreto .....	49
3.3.4. Ciclos de molhagem e secagem .....	50

3.3.5.	Carbonatação.....	52
3.4.	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AOS SULFATOS EXTERNO PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	52
3.4.1.	Considerações a respeito das normas de expansão .....	55
4.	MATERIAIS .....	57
4.1.	MATERIAIS.....	57
4.1.1.	Clínqueres.....	57
4.1.2.	Sulfato de cálcio .....	58
4.1.3.	Agregado miúdo.....	58
4.1.4.	Sulfato de sódio.....	58
4.2.	PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	58
4.2.1.	FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	59
4.2.1.1.	Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	60
4.2.1.2.	Granulometria a laser.....	61
4.2.1.3.	Difração de raios X (DRX).....	61
4.2.1.4.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	62
4.2.1.5.	Calorimetria isotérmica .....	63
4.2.1.6.	Tempo de pega.....	65
4.2.2.	FASE 2: INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA SECUNDÁRIA FRENTE À EXPANSIBILIDADE E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....	65
4.2.2.1.	Índice de consistência.....	66
4.2.2.2.	Expansão em barras de argamassa submersas em solução de sulfato de sódio .....	67
4.2.2.3.	Resistência à compressão .....	67
4.2.3.	FASE 3: ANÁLISE QUALITATIVA DA ETRINGITA SECUNDÁRIA..	68
4.2.3.1.	Difração de Raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron .....	70
5.	RESULTADOS .....	73

5.1.	FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	73
5.1.1.	Gipsita .....	73
5.1.1.1.	Granulometria a laser.....	73
5.1.1.2.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	74
5.1.2.	Clínqueres.....	74
5.1.2.1.	Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Granulometria a laser.....	74
5.1.2.2.	Difração de raios X (DRX).....	75
5.1.2.3.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	78
5.1.3.	Composição dos cimentos.....	78
5.1.3.1.	Calorimetria .....	78
5.1.3.2.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	80
5.1.4.	Tempo de pega de acordo com a NM 09 (2003).....	81
5.2.	FASE 2: INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA SECUNDÁRIA FRENTE À EXPANSIBILIDADE, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA .....	82
5.2.1.	Índice de consistência.....	82
5.2.2.	Expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato de acordo com a NBR 13583 (2014) .....	83
6.2.3	Expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato de acordo com a ASTM 1012 (2015) .....	85
6.2.4	Resistência à compressão ASTM C109 (2016).....	87
5.3.	FASE 3: ANÁLISE QUALITATIVA DA ETRINGITA SECUNDÁRIA .....	90
5.3.1.	Formação de etringita secundária (análise da difração de raios X síncrotron) .....	90
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	97
6.1.	CONCLUSÕES .....	97
6.1.1.	Quanto ao teor de C <sub>3</sub> A cúbico e ortorrômbico .....	97
6.1.2.	Quanto a quantidade de gipsita .....	99

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
--	-----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Taxa de hidratação de alita aferida através de medições de calorimetria isotérmica e concentração de cálcio em função do tempo.....	24
Figura 2: Fluxo de calor e evoluções de condutividade durante a hidratação $C_3A$ .....	28
Figura 3: Mecanismo clássico de hidratação do $C_3A$ .....	29
Figura 4: Porcentagens necessárias de $K_2O$ e $Na_2O$ para formação de cada aluminato. 31	
Figura 5: Aglomerações de agulhas de etringita secundária .....	35
Figura 6: Deterioração visível de placas de concreto expostas aos sulfatos $Na^+$ e $Mg^+$ presentes nas águas subterrâneas.....	35
Figura 7: Meio-fio deteriorado devido ataque por sulfato.....	35
Figura 8: Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de expansão da pasta devido a FET. As partes acinzentadas representam as fases sólidas que não são monossulfatos ou etringita. As partes em branco representam os espaços vazios. ....	38
Figura 9: Modelo holístico alternativo proposto para a formação de etringita tardia devido ao ataque por sulfato de fontes internas de sulfato.....	39
Figura 10: Modelo termodinâmico preditivo das fases de amostras de argamassa imersas em $Na_2SO_4$ com uma concentração de 44g/L.....	42
Figura 11: Resumo dos problemas e causas relacionadas ao ASE.....	46
Figura 12: Zonas de corrosão .....	50
Figura 13: Nível de degradação relacionado a cada uma das zonas de corrosão .....	51
Figura 14: Pórtico com relógio comparador para leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa.....	53
Figura 15: Variáveis de análise dos ensaios na Fase 1 .....	60
Figura 16: Pico de consumação do sulfato indicado pela letra S .....	64
Figura 17: Variáveis de análise dos ensaios na fase 2.....	66
Figura 18: Variáveis de análise dos testes na fase 3.....	68
Figura 19: Cápsula contendo amostras de pasta dos cimentos.....	69
Figura 20: Cápsulas contendo amostras de pasta dos cimentos imersas em solução de sulfato de sódio a 40°C .....	70
Figura 21: Difratorômetro (3-circle) na Linha de Luz XRD1, com amostra acoplada.....	71
Figura 22: Tubo capilar necessário para acomodação das amostras para o XRD1 .....	71
Figura 23: Acomodação das amostras no tubo capilar .....	71
Figura 24: Capilar montado em um suporte de aço inoxidável ferromagnético conectado ao difratorômetro .....	72

Figura 25: Granulometria da gipsita Pura.....	73
Figura 26: Curva granulométrica dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-20.....	75
Figura 27: Difratoograma dos clínquer C25-O75, C55-O45 e C80-O20.....	76
Figura 28: Calorimetria dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20 com diferentes teores de gipsita (1%, 3%, 5% e 7%) .....	79
Figura 29: Expansão das barras de argamassa C55-O45, C25-O75 e C80-O20 imersas em (a) solução de 10% sulfato de sódio e (b) imersas em água com cal, a $40 \pm 2$ °C, de acordo com o padrão da NBR 13583 (2014), valores em % .....	84
Figura 30: Expansão das barras de argamassa C55-O45, C25-O75 e C80-O20, imersas em (a) solução de 5% sulfato de sódio e (b) imersas em água com cal, a $23 \pm 2$ °C, de acordo com o padrão da ASTM 1012 (2015), valores em % .....	86
Figura 31: Resistência à compressão das argamassas com clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, (a) imersas em solução de 5% sulfato de sódio, e (b) água com cal a $23 \pm 2$ °C.....	88
Figura 32: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C25-O75 (28 dias)Fonte: do autor.....	90
Figura 33: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C55-O45 (28 dias) .....	91
Figura 34: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C80-O20 (14 dias).....	91
Figura 35: Comparação da formação da etringita secundária entre os clínqueres C25-O75-G5 e C55-O45-G5 .....	93
Figura 36: Evolução da formação da etringita secundária nos clínqueres (a) C25-O75-G5 (28 dias), (b) C55-O45-G5 (28 dias) e (c) C80-O20-G5 (14 dias) com 5% de adição de gipsita, submersas em água com cal e solução de sulfato de sódio.....	94
Figura 37: Evolução da formação de gipsita nas misturas (a) C25-O75-G5, (b) C55-O45-G5 e (c) C80-O20-G5, submersas em água com cal e solução de sulfato de sódio .....	95
Figura 38: Comparação da formação de gipsita entre as misturas C25-O75-G5 e C55-O45-G5 .....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições químicas usuais constituintes do cimento Portland sem adições .....	23
Tabela 2: Diferentes tipos de etringita e suas respectivas causas .....	37
Tabela 3: Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos.....	48
Tabela 4: Categorias e classes de exposição .....	48
Tabela 5: Requerimento do concreto por classe de exposição .....	48
Tabela 6: Tabela comparativa das diferentes normas e métodos para a aferição da expansão em materiais cimentícios devido ao ataque por sulfato .....	55
Tabela 7: Proporção de materiais empregadas nos ensaios de calorimetria.....	64
Tabela 8: Fatores cumulativos característicos da gipsita pura .....	74
Tabela 9: Análise química por fluorescência de raios X da gipsita.....	74
Tabela 10: Fatores cumulativos característicos dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20 .....	75
Tabela 11: Compostos identificados nos clínqueres anidros.....	76
Tabela 12: Fases que compõem os clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20 .....	77
Tabela 13: Análise química por fluorescência de raios X dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20.....	78
Tabela 14: Análise química por fluorescência de raios X dos clínqueres C25-O75-G5, C55-O45-G5 e C80-O20-G5 .....	81
Tabela 15: Análise química por fluorescência de raios X dos cimentos C25-O75-G3, C55-O45-G3 e C80-O20-G3 .....	81
Tabela 16: Tempos de início e fim de pega das pastas moldadas com os clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita .....	81
Tabela 17: Índice de consistência dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita. Traços elaborados seguindo a norma ASTM 1012 (2015) .....	82
Tabela 18: Índice de consistência dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita. Traços elaborados seguindo a norma NBR 13583 (2014) .....	82
Tabela 19: Compostos identificados na pasta de cimento.....	92

## LISTA DE SIGLAS

°C: graus Celsius

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

a/c: relação água/cimento

ACI: American Concrete Institute

AFm: Monosulfoaluminato

AFt: Etringita

ASTM: American Society for Testing and Materials

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

C<sub>3</sub>A: aluminato tricálcico

C<sub>2</sub>S: Silicato dicálcico

C<sub>3</sub>S: Silicato tricálcico

C<sub>4</sub>AF: Ferro aluminato tetracálcico

NBR: Norma Brasileira

pH: potencial de hidrogênio



## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O concreto é o material mais utilizado pelo ser humano (BARCELO, 2014) com um consumo aproximado de uma tonelada por pessoa por ano. Sua produção é duas vezes maior do que a de outros materiais de construção conhecidos, incluindo madeira, aço, plástico e alumínio (CSI, 2009). O concreto molda o ambiente construído da sociedade, desde escolas, hospitais, pontes, túneis, passarelas, barragens e sistemas de esgotos. Dentre as principais vantagens na escolha de estruturas de concreto como método construtivo, é possível listar o seu custo reduzido, a possibilidade de cura em temperatura ambiente, sua habilidade de ser moldado, resistência à água, resistência às altas temperaturas, habilidade de incorporar resíduos e reduzida necessidade de manutenção (LI, 2011). O concreto endurecido, que pode ser considerado uma rocha artificial, é formado, basicamente, por um ligante (geralmente cimento Portland), água, agregados graúdos e miúdos, em dimensões variáveis, de forma a criar um efeito de empacotamento.

Estima-se que a produção global de cimento Portland será de aproximadamente 5,2 bilhões de toneladas no ano de 2019 (FREEDONIA GROUP<sup>1</sup>, 2015). O cimento é produzido através da moagem do clínquer com uma pequena proporção de sulfato de cálcio (aproximadamente 5%), que pode se apresentar na forma de dihidrato (gipsita) ou anidrita, até atingir uma distribuição de tamanho de partícula entre 1 µm e 50 µm (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A forma e a quantidade do sulfato de cálcio irão depender das características químicas do clínquer e da disponibilidade local. O clínquer é resultado da mistura heterogênea de compostos produzidos a partir do óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro. Essas matérias primas são, geralmente, oriundas do calcário e argila, sendo o óxido de ferro obtido, quando necessário, através da inclusão do minério de ferro. Os materiais são calcinados em um processo chamado de clinquerização, onde ocorrem reações à altas temperaturas (1450 °C) (HEWLETT, 2004; LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013), usualmente alcançadas através da queima do coque de petróleo, seguidas de um rápido resfriamento, garantindo propriedades metaestáveis em condições ambientes. Este processo produzirá um material altamente reativo quando em contato com água, onde as fases principais do clínquer se transformarão em componentes hidratados

---

<sup>1</sup> Freedonia Group, 2015. World Cement to 2019. <<http://www.freedoniagroup.com/World-Cement.html>>.

estáveis que conferirão ao cimento seu caráter hidráulico.

O processo de clínquerização é responsável pela emissão de elevados volumes de CO<sub>2</sub>. Por volta de 60% das emissões de dióxido de carbono devido a produção de cimento são originadas na reação química de conversão do calcário (CaCO<sub>3</sub>) para óxido de cálcio (CaO). Os demais 40% são atribuídos ao consumo de combustíveis (SCRIVENER, L, 2014; WBCSD/CSI, 2015). Em conjunto, estas duas fontes de poluição são responsáveis por cerca de 8% de toda a emissão global de CO<sub>2</sub> (MÜLLER; HARNISCH, 2008; OLIVIER *et al.*, 2015).

A redução das emissões de CO<sub>2</sub> decorrentes da conversão do calcário para o óxido de cálcio, implicaria, inevitavelmente, em alterações na composição química do cimento (SCRIVENER, Karen L, 2014), portanto, se torna mais viável a diminuição do passivo ambiental decorrente da produção do cimento através de intervenções no combustível utilizado durante a clínquerização. Posto isso, diversas cimenteiras incorporam a queima de combustíveis alternativos durante o processo de clínquerização, como pneus inservíveis, biomassas de diferentes origens e outros tipos de resíduos, visando reduzir o impacto ambiental e custos de produção (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2016). Entre 2000 e 2015 houve um aumento na utilização de resíduos durante o processo de produção de cimento na ordem de 500%, com 1,07 milhões de toneladas de resíduos coprocessados (ABCP, 2015). Dentre os principais combustíveis alternativos utilizados no processo de clínquerização, destaca-se os pneus inservíveis, que correspondem a 24% do total, com 265 mil toneladas processadas no ano de 2014 (CIMENTO.ORG, 2015). Todavia, tal prática, a qual se dá o nome de coprocessamento, pode alterar a estrutura cristalina e as características químicas das fases que compõem o cimento, dependendo do tipo de combustível utilizado e do teor de impurezas presentes nas matérias primas (LUDWIG, H. M.; ZHANG, W., 2015; RAHMAN *et al.*, 2013; TREZZA; SCIAN, 2005). Como consequência, o cimento pode apresentar um comportamento inesperado, apresentando alterações no tempo de pega, resistência à compressão e até mesmo na durabilidade frente à fenômenos patológicos.

As principais fases constituintes do clínquer correspondem ao silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), Silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) e ferroaluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF)<sup>2</sup>. Além destas fases, podem estar presentes compostos coadjuvantes como óxidos de cálcio e magnésio e óxidos de sódio e potássio, denominados álcalis do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Sua presença e proporções irão depender da composição química da matéria prima utilizada. O

---

<sup>2</sup> São usadas as seguintes abreviações na química do cimento: C=CaO; S=SiO<sub>2</sub>; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

silicato tricálcico ( $C_3S$ ) e o silicato dicálcico ( $C_2S$ ) se apresentam no cimento em suas formas impuras, mais conhecidas como alita e belita, respectivamente. A alita é o constituinte mais importante do cimento Portland convencional e corresponde a 50% a 70% de sua massa (BULLARD *et al.*, 2011), sendo a fase responsável pelo ganho de resistência inicial do concreto. A belita, por sua vez, possui uma reatividade menor, contribuindo para a resistência em idades mais avançadas (GARTNER, E. M. *et al.*, 2001). O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) é o principal aluminato encontrado no cimento Portland, sendo o mais reativo, e o principal responsável pelas reações iniciais de hidratação, influenciando diretamente no tempo de pega do concreto. A reação do  $C_3A$  com a água é imediata, com uma alta liberação de calor. Sem a utilização do sulfato de cálcio para controlar sua reação, a pasta enrijeceria de maneira muito acelerada, impossibilitando sua utilização na maioria das aplicações para a construção civil (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Logo, o entendimento da reatividade do  $C_3A$  durante a hidratação do cimento é essencial para a melhora da trabalhabilidade do concreto e a resolução de problemas relacionados aos tempos de pega, desenvolvimento de aditivos químicos e compreensão dos mecanismos químicos relacionados aos fenômenos patológicos.

A estrutura cristalina do  $C_3A$ , no cimento convencional, é predominantemente cúbica (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004; KIRCHHEIM, A.P.; 2008; RHEINHEIMER *et al.*, 2016). Porém, devido à inclusão do coprocessamento no processo de produção do cimento, além da cada vez mais reduzida disponibilidade de matérias primas não contaminadas com álcalis, ocorre a incorporação de álcalis no sistema (como o  $Na^+$  ou  $K^+$ ). A incorporação destes álcalis gera mudanças no parâmetro da rede da fase  $C_3A$ , alterando sua estrutura cristalina para o formato ortorrômbico ou monoclinico, ao invés do cúbico usual (GOBBO *et al.*, 2004).

Dentro das manifestações patológicas em estruturas de concreto que envolvem a participação do  $C_3A$ , encontra-se o ataque por sulfato, o qual é caracterizado por uma série de reações químicas entre os íons sulfato (que podem ter origem interna ou externa) e os componentes do concreto endurecido, causada pela exposição do concreto aos sulfatos e à umidade (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002). De acordo com o *American Concrete Institute* (2008), o ataque por sulfato pode ser caracterizado pela formação da etringita tardia/secundária (diferente da etringita formada durante a hidratação inicial do cimento) ou gipsita.

Estes produtos, formados no interior do concreto já endurecido, aumentam de volume, gerando tensões internas que posteriormente causam uma queda drástica das resistências mecânicas. A suscetibilidade ao desenvolvimento deste tipo de manifestação patológica em estruturas de

concreto irá depender diretamente dos produtos de hidratação formados. As características físico-químicas do cimento utilizado, como a reatividade do  $C_3A$ , o conteúdo de  $C_3A$  não reagido no concreto endurecido, assim como a presença de íons de sulfato dissolvidos (que ingressam no concreto em função da permeabilidade e microestrutura da rede de poros) e um ambiente altamente úmido (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002) conduzem às reações deletérias nas estruturas de concreto relacionadas ao ataque por sulfato.

Caso ocorra a falta de sulfato de cálcio na reação, um leve excesso de  $C_3A$  no cimento gera a formação de monossulfatos e também de aluminatos cálcicos hidratados nas primeiras idades. Estes podem reagir com o hidróxido de cálcio (uns dos principais produtos de reação do cimento formado a partir da hidratação dos silicatos tricálcicos e bicálcicos) e os íons de sulfato provenientes de fontes externas ao longo dos anos/dias de utilização da estrutura de concreto. Estas reações geram o trissulfoaluminato hidratados (ou etringita secundária), nos quais, durante sua formação, ocorre seu aumento de volume, promovendo expansões no interior do concreto, que geram microfissuras e posteriores decréscimos de resistência mecânica (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Todavia, os mecanismos pelos quais a formação deste produto gera expansão ainda são controversos (COHEN M.D. e B. MATHER, 1991 *apud* MEHTA e MONTEIRO, 2014). Em anos recentes, uma série de esforços vêm sendo feitos a fim de se definir um modelo que vise esclarecer o fenômeno do ataque por sulfato, sendo elaborados diversos trabalhos a respeito (CHEN; QIAN; SONG, 2016, SUN *et al.*, 2013, SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003, CAMPOS; LÓPEZ; AGUADO, 2016 e SOUZA, 2006).

Este aumento do interesse da comunidade científica pode ser explicado pelos conflitos ainda existentes em tópicos básicos relacionados ao fenômeno do ataque por sulfato e seus mecanismos de deterioração, como por exemplo seus mecanismos expansivos, sendo necessárias mais pesquisas para o esclarecimento do tema, especialmente aquelas envolvendo a hidratação do aluminato tricálcico (IKUMI *et al.*, 2016).

Diante disso, a investigação da influência do polimorfismo do  $C_3A$  apresenta-se como um novo ramo no estudo do ataque por sulfato no concreto. Avanços no desenvolvimento de diferentes técnicas que possibilitam uma análise multiescala (nano, micro e macro) tem possibilitado o entendimento dos mecanismos de hidratação do cimento (MONTEIRO, P.J.M. *et al.*, 2009; CHAE *et al.*, 2013) e também do comportamento do polimorfismo do  $C_3A$  (CHAE, S. R. *et al.*, 2013; CUESTA *et al.*, 2015; HERNÁNDEZ-CRUZ *et al.*, 2015). Atualmente, se faz necessária a compreensão destes aspectos também no que diz respeito aos fenômenos patológicos clássicos

do concreto, com o ataque por sulfato. Apesar do tema já ter sido levantado há décadas (MEHTA, 1980), ainda não foram conduzidas pesquisas mais aprofundadas relativas ao assunto, mesmo com o crescente número de trabalhos envolvendo o polimorfismo do  $C_3A$ , os quais estão diretamente relacionados às características microestruturais dos produtos formados e à cinética de hidratação (com e sem a presença de gipsita), (RADWANA, 2005; STEPHAN; SEBASTIAN, 2006, RHEINHEIMER *et al.*, 2016b, KIRCHHEIM *et al.*, 2011, KIRCHHEIM, 2009).

O presente trabalho avalia a relação existente entre a microestrutura e a suscetibilidade ao ataque por sulfato dos materiais, baseando-se na profunda necessidade de avaliar a escala micro e macro de sistemas cimentícios. A presença de diferentes fases polimórficas é uma problemática real que afronta a indústria do cimento (ROCHA, S. D. F. *et al.*, 2011), sendo de grande relevância o entendimento de como pequenas alterações na forma cristalina do  $C_3A$  podem afetar a vida útil de uma estrutura. Mesmo com as diferenças na reatividade destes diferentes tipos de  $C_3A$  sendo avaliadas detalhadamente, inclusive na escala nanoestrutural (CHAE, S. R. *et al.*, 2013; CUESTA *et al.*, 2015; HERNÁNDEZ-CRUZ *et al.*, 2015), a maioria dos estudos focam no entendimento das reações de hidratação, havendo lacunas quanto ao impacto desta alteração cristalina na fase  $C_3A$  frente à durabilidade de concretos. Desta forma, a presente pesquisa visa avançar no estado da arte nesta área da química do cimento e contribuir com o fornecimento de informações para compreender como as características do  $C_3A$  (polimorfismo) tem efeito na durabilidade de sistemas cimentícios, concentrando-se nos efeitos relativos ao ataque por sulfato.

## 1.1.OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

Avaliar a influência da fase cristalina do  $C_3A$ , em sua forma cúbica e ortorrômbica, em cimentos Portland frente ao ataque por sulfato de origem externa.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da relação do C<sub>3</sub>A cúbico e ortorrômbico em clínqueres, assim como o teor de gipsita na composição de cimentos, frente ao ataque por sulfato externo;
- Analisar a formação de etringita secundária em diferentes sistemas, variando-se o tipo de C<sub>3</sub>A dos clínqueres e o teor de gipsita;
- Relacionar os fenômenos de expansão por ataque por sulfato externo com o crescimento da etringita secundária e avaliar como o polimorfismo do C<sub>3</sub>A afeta a suscetibilidade deste ataque em sistemas de cimento Portland, em pasta e em argamassa.

## 1.2.DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

Tendo como base os objetivos do presente trabalho, bem como os materiais disponíveis, algumas delimitações foram impostas para possibilitar a execução da pesquisa em tempo hábil, assim como permitir as análises propostas.

- a) Será avaliado somente o ataque por sulfato externo, aos materiais constituintes do concreto;
- b) Serão usados apenas 3 diferentes tipos de clínqueres com variados teores de C<sub>3</sub>A cúbico e ortorrômbico;
- c) Os cimentos serão elaborados utilizando as concentrações de 3% e 5% de gipsita pura;
- d) Apenas as normas da Associação Brasileira de normas técnicas (NBR) e da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) serão utilizadas como método para os testes de expansão de barras de argamassa devido ao ataque por sulfato;
- e) A formação de gipsita devido ao ataque por sulfato externo não será o foco deste trabalho;
- f) Não será avaliado o efeito de diferentes tipos de curas (temperatura e umidade);
- g) Apesar da exigência da norma ASTM 1012 (2015) de se utilizar a areia do tipo Ottawa, será utilizada a areia brasileira normatizada de acordo com a norma NBR 7214 (2014).

## 1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi estruturado em sete capítulos, descritos a seguir:

O primeiro capítulo exhibe uma apresentação do tema, situando o estudo em um contexto global, justificando sua importância e propondo os objetivos que a pesquisa busca atender.

O segundo e terceiro capítulo introduzem o estado da arte sobre o tema, a fim de apresentar um referencial bibliográfico consistente que permita embasar o desenvolvimento do trabalho. É apresentada uma breve introdução sobre os assuntos que envolvem a hidratação cimento, de forma a possibilitar uma abordagem mais específica sobre os aspectos microestruturais do ataque por sulfato.

No quarto capítulo é apresentada a caracterização dos materiais e o programa experimental no qual se baseou a dissertação. Nesse item serão detalhadas as etapas de trabalho, assim como os ensaios e análises propostas com o intuito de possibilitar posterior investigação dos resultados.

No quinto capítulo são explicitados os resultados dos ensaios realizados. São feitas constatações e interpretações sobre os dados experimentais obtidos.

No sexto capítulo são abordadas as considerações finais do trabalho, explicitando os resultados do trabalho com relação à influência do polimorfismo do aluminato tricálcico frente a formação da etringita secundária.

No sétimo capítulo são dadas as sugestões para futuras pesquisas que podem ser desenvolvidas relacionadas a este tema e com base nas principais conclusões obtidas neste estudo.

## 2. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

### 2.1. MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO

O cimento Portland é um produto composto de clínquer, sulfato de cálcio e, em alguns países, adições minerais. O clínquer é constituído por diferentes fases, tais como: silicato tricálcico ( $C_3S$ ), silicato dicálcico ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ). O cimento Portland comum é feito da combinação sintética de silicatos e aluminatos de cálcio formados a partir de uma matriz fundida, formada da mistura de componentes calcários e c processo ao qual se dá o nome de clinquerização. Também é adicionada uma pequena quantidade de minério de ferro, quando os componentes argilosos não possuem uma concentração deste material adequada, que age como um material fundente, reduzindo as temperaturas necessárias para a calcinação do material. Durante o processo de clinquerização o  $C_3S$  e o  $C_2S$ , os silicatos hidráulicos mais comumente encontrados nos clínqueres de cimento Portland, se apresentam nas formas impuras, apresentando em sua estrutura elementos substituintes como os íons de magnésio, alumínio, ferro, potássio, sódio e enxofre. De forma semelhante aos silicatos de cálcio, nos clínqueres industriais, tanto os aluminatos  $C_3A$  quanto o  $C_4AF$  contêm quantidades significativas de magnésio, sódio, potássio e sílica em sua estrutura cristalina. O aluminato tricálcico é o principal aluminato presente no clínquer, sendo a fase mais reativa, reagindo instantaneamente com a água. As proporções e características microestruturais das ditas fases terão um importante efeito na cinética de hidratação do cimento, nas características dos produtos de hidratação formados e nas propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na Tabela 1 está disposta as composições químicas típicas constituintes do cimento Portland sem adições.



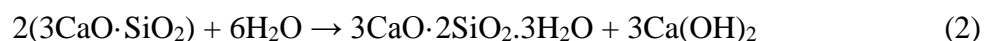
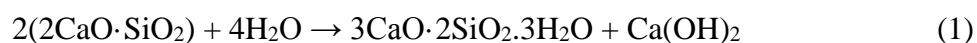
Tabela 1: Composições químicas usuais constituintes do cimento Portland sem adições

Composições químicas	Composição, em óxidos	Óxidos substituintes	Representação
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico	Série ( $x=0-1$ ) $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_6$	$\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$	$\text{C}_4\text{AF}$ ( $x=0,5$ )
<i>Periclásio</i> Óxido de magnésio	$\text{MgO}$	-	M
<i>Cal livre</i> Óxido de cálcio	$\text{CaO}$	-	C
<i>Arcanita</i> Sulfato de potássio	$\text{K}_2\text{SO}_4$	-	$\text{K}\bar{\text{S}}$
<i>Tenardita</i> Sulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-	$\text{N}\bar{\text{S}}$
<i>Lagbeinita cálcica</i> Sulfato duplo de potássio e cálcio	$\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SO}_3$	-	$\text{KC}_2\bar{\text{S}}_3$
<i>Aftitalita</i> Sulfato duplo de potássio e sódio	$3\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$	-	$\text{K}_3\text{N}\bar{\text{S}}_4$
<i>Gipsita</i> ou <i>Anidrita</i>	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaSO}_4$	-	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ou $\text{C}\bar{\text{S}}$

Fonte: Baseado em (CINCOTTO, 2011)

### 2.1.1. Mecanismo de hidratação dos silicatos ( $\text{C}_2\text{S}$ e $\text{C}_3\text{S}$ )

A interação do silicato tricálcico e dicálcico com a água gera a precipitação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Mehta e Monteiro (2014) ilustram estas reações de maneira simplificada nas equações 1 e 2.



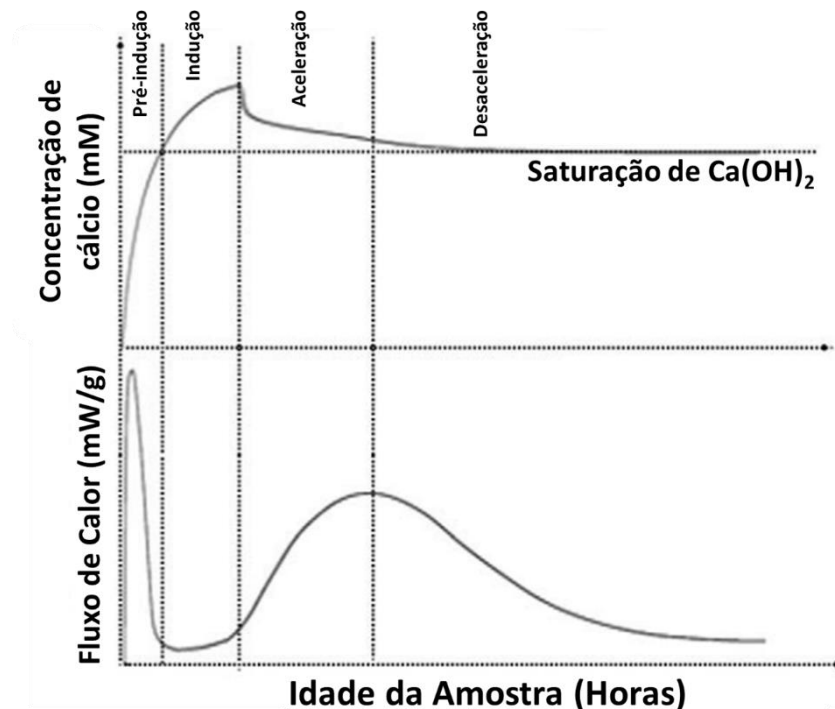
O silicato de cálcio hidratado é uma fase aparentemente amorfa ou semicristalina de

composição variável, usualmente escrita na forma de C-S-H, que não implica em uma estequiometria específica. A composição química do C-S-H originado a partir da reação da alita é muito similar àquela produzida pela belita, a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$ , porém, se diferencia (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A alita constitui de 50% à 70% da massa do cimento Portland convencional (BULLARD *et al.*, 2011). É caracterizada por ser responsável por grande parte da resistência inicial e o tempo de pega do sistema, sendo mais importante constituinte do cimento. A belita, por sua vez, possui uma reatividade menor, contribuindo para a evolução da resistência em idades mais avançadas (GARTNER, E. M. *et al.*, 2001). Através de cálculos estequiométricos, Mehta e Monteiro (2014) descrevem que a hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  produz 61% de C-S-H e 39% de hidróxido de cálcio, enquanto que a hidratação do  $\text{C}_2\text{S}$  produz 82% de C-S-H e 18% de hidróxido de cálcio. Portanto, espera-se que a resistência final de um cimento com um alto teor de belita seja superior àquela de um cimento com um alto teor de alita. O processo de formação do hidróxido de cálcio não será abordado em detalhes, por fugir do escopo deste trabalho.

Usualmente, o processo de hidratação dos silicatos é dividido em 4 partes, sendo estas o período de pré-indução, de indução, de aceleração e o de desaceleração, conforme ilustrado na figura 1.

Figura 1: Taxa de hidratação de alita aferida através de medições de calorimetria isotérmica e concentração de cálcio em função do tempo



Fonte: baseado em (JUILLAND *et al.*, 2010)

As reações de hidratação possuem uma alta complexidade, com diversas reações, de diferentes fases, ocorrendo de maneira sequencial ou paralelamente. A compreensão dos mecanismos de maneira conjunta é deveras complicada, o que motiva o estudo da hidratação das fases de maneira individualizada. O período de pré-indução é caracterizado pela alta liberação de calor resultante dos primeiros segundos de contato do  $C_3S$  com a água. Esta liberação de energia ocorre de maneira instantânea, sendo de difícil detecção e quantificação devido à necessidade de se parar a hidratação de maneira rápida o suficiente (CINCOTTO, 2011), ou usar técnicas avançadas que permitem a análise da hidratação *in situ*.

Gartner (2001) ressalta que o  $C_3S$  possui uma alta reatividade inicial ao contato com a água liberando uma alta quantidade de calor. Os íons de cálcio, óxidos e silicatos na camada superficial da fase anidra se hidratam e se dissolvem rapidamente na solução. A taxa de dissolução irá depender diretamente da área superficial do material.

Juilland *et al.* (2010) evidenciaram que a dissolução se dá, principalmente, nos defeitos superficiais da alita, oriundos do rápido resfriamento durante o processo de clínquerização. De forma similar, a estrutura da belita também se mostra irregular, no entanto, seus vazios intersticiais são menores, o que torna a belita menos reativa que a alita (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

À medida que as partículas anidras vão sendo envolvidas, as concentrações de cálcio e silicato na solução vão entrando em equilíbrio, de forma a desacelerar a taxa de dissolução dos silicatos e a taxa de formação dos produtos de hidratação. Atingido o pico da reação inicial, inicia-se a nucleação e precipitação do C-S-H sobre a superfície do  $C_3S$ , dando início ao período de reação lenta, ou indução, caracterizado pela baixa liberação de calor (JUILLAND *et al.*, 2010), conforme ilustrado na Figura 1.

O mecanismo que trata do processo de desaceleração da hidratação do  $C_3S$  durante a fase de hidratação inicial ainda não se encontra totalmente esclarecido. A abordagem deste assunto fugiria do escopo proposto para este trabalho. Gartner *et al.* (2001) explanam de maneira mais aprofundada as possíveis hipóteses que visam explicar este fenômeno.

O período de indução, também chamado de etapa de dissolução lenta ou período de dormência, ocorre quando há a supersaturação de cálcio no sistema, o qual foi originado a partir da dissolução do  $C_3S$  durante o período de reação inicial, conforme Figura 1. A medida que se aumenta a concentração de cálcio, a taxa de dissolução passa a diminuir gradualmente, até que o calor liberado se torne demasiado reduzido, sem atingir o valor de zero. O excesso de cálcio

passa a ser consumido através da nucleação e crescimento de C-S-H na alita e também em suas imediações, dando origem ao período de aceleração, caracterizado por uma nova emissão de calor (JUILLAND *et al.*, 2010). Numerosas evidências experimentais e teóricas suportam que a nucleação do C-S-H pode ocorrer não somente ao redor do C<sub>3</sub>S, mas também em outras superfícies minerais, como grãos de material pozolânico por exemplo (BARRET *et al.*, 1980; TAYLOR *et al.*, 1984; GARTNER *et al.*, 2001; GARRAULT *et al.*, 2001; GARRAULT, S. *et al.*, 2005; THOMAS, 2007; THOMAS *et al.*, 2009; THOMAS *et al.*, 2009 *apud* BULLARD *et al.*, 2011). Quanto maior a área superficial dos grãos presentes no cimento, maior será a liberação de calor na reação, uma vez que as reações ocorrem na superfície destas partículas.

Diversas são as teorias que visam esclarecer a origem da nucleação do C-S-H. Diferentes hipóteses visam explicar o período de indução, como a hipótese da barreira metaestável e a hipótese da fase de dissolução lenta, ambos aprofundados por GARTNER *et al.* (2001). De uma maneira geral, os autores concordam que ocorrem em um curto espaço de tempo de apenas alguns minutos, logo após o início da hidratação, seguida de maneira subsequente pelo crescimento do C-S-H metaestável, que posteriormente dará lugar ao C-S-H estável. A partir do momento em que há a formação do C-S-H metaestável, o mesmo passa a se encontrar presente em duas morfologias distintas com diferentes densidades, conhecidas como C-S-H interno e C-S-H externo. O primeiro forma-se dentro dos limites originais dos grãos, que servem como pontos de nucleação, e apresenta uma maior densidade, dispondo de menos espaços vazios, já o segundo apresenta uma densidade menor, com uma maior quantidade de vazios e se forma fora dos limites do grão, em ambiente aquoso, conforme ilustrado pelo modelo coloidal de Jennings (JENNINGS, 2000 e JENNINGS *et al.*, 2008 *apud* BULLARD *et al.*, 2011). Quando o C-S-H é formado, uma parte dos minerais presentes nas reações migram para o meio aquoso, resultando em uma diferenciação química entre seu produto interno e externo. O cálcio participa deste processo de mudança, se movimentando em parte para o meio externo, dessa maneira o C-S-H externo apresenta uma maior relação Ca/Si (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O C-S-H possui uma estrutura aparentemente amorfa à nível microscópico, no entanto, apresenta uma nanoestrutura cristalina complexa, existindo diversos possíveis modelos (RICHARDSON, 2008 *apud* CINCOTTO, 2011). Neste sentido, o crescimento do C-S-H interno é baseado nos mecanismos de difusão.

A medida que acontece a formação do C-S-H, em suas diferentes morfologias, há uma redução do espaço disponível para seu crescimento, ocorrendo também o consumo das partículas anidras menores, restando apenas as maiores e menos reativas. Paralelamente, a água disponível para a

hidratação já foi praticamente consumida e, assim, seu contato com as partículas anidras é diminuído. Uma vez que a cinética de hidratação depende de tais pré-requisitos, as reações começam a diminuir, dando origem ao quarto e último período, o de desaceleração. Adicionalmente, começa a ocorrer o fenômeno da retração química, onde o volume final da pasta se torna menor do que o previamente ocupado pelo cimento mais água, passando então a ocorrer o preenchimento de vazios com gases, resultando no decréscimo da umidade interna, colaborando com a mitigação do fenômeno da hidratação. É de importância prática que se leve em consideração se a pasta possui ou não contato com umidade externa durante este período (BULLARD *et al.*, 2011). Ligações químicas são criadas, ocorrendo também liberação de calor e redução do volume da pasta (AÏTCIN; FLATT, R. J., 2015). Nas etapas anteriores, os sistemas cimentícios passam do estado fresco para o endurecido com grande ganho de resistência. A partir do momento em que ocorre o pico da fase de aceleração, o ganho de resistência passa a ocorrer de maneira mais lenta.

### 2.1.2. Mecanismo de hidratação dos aluminatos ( $C_3A$ e $C_4AF$ )

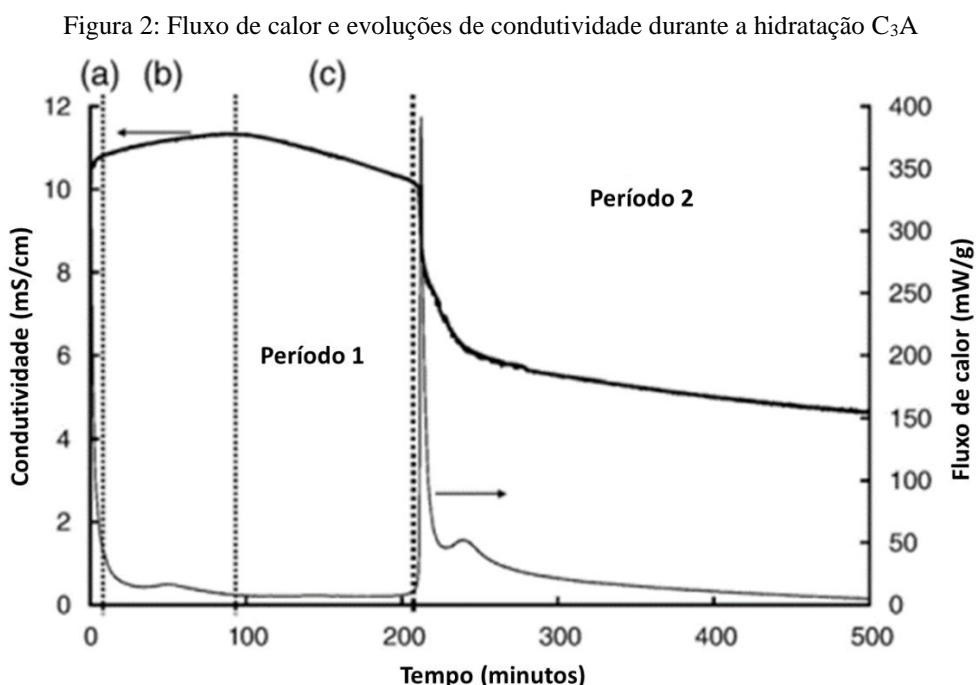
O  $C_3A$  constitui cerca de 5% da massa no clínquer Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2014), ou até mesmo entre 9% e 12% (TAYLOR; F. W., 1990). Dentre as fases presentes no cimento Portland, é a que apresenta maior reatividade, tendo significativa influência na reologia e na hidratação inicial.

A reação do  $C_3A$  na ausência do sulfato de cálcio ocorre de maneira instantânea. São formados, inicialmente, hidratos pouco cristalizados que, posteriormente, assumem uma forma hexagonal de monossulfatos e aluminatos de cálcio hidratado. Com o tempo, estas fases metaestáveis se transformam em um produto estável, conhecida como hidrogranada ( $C_3AH_6$ ) (BULLARD *et al.*, 2011; GARTNER, E. M. *et al.*, 2001; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Após a formação destes produtos de hidratação, a pasta começa a ganhar resistência e perder trabalhabilidade. Essa transformação ocorre cerca de 25 minutos após o contato com a água (CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973 *apud* BULLARD *et al.*, 2011), o que se caracteriza como um comportamento indesejado ao concreto. Por este motivo se faz necessária a introdução de uma fonte de sulfato de cálcio, usualmente na forma de gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), mas também, em alguns casos na forma de anidrita ( $CaSO_4$ ) e hemihidrato ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ).

A incorporação de sulfato de cálcio ao clínquer tem como objetivo controlar a cinética e calor de hidratação do  $C_3A$ , formando como principal produto a etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado,  $Ca_6Al_3(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ , família AFt na química do cimento) e monosulfoaluminatos de cálcio hidratados ( $C_4A \cdot H_{18}$ ) (MEHTA; MONTEIRO, 2014), regularmente chamado de monossulfato (família AFm).

Dependendo da concentração de sulfato, a hidratação do ferro aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) produz  $C_6A(F)S \cdot 3H_{32}$  ou  $C_4A(F)S \cdot H_{18}$ . Usualmente, sua velocidade de reação é mais lenta que a do  $C_3A$ , mas aumenta quanto maior for o teor de alumina e menor for a sua temperatura de formação durante o processo de clinquerização (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A reação de hidratação dos aluminatos descritos abaixo é aplicável tanto à fase  $C_3A$  como à fase  $C_4AF$  no cimento Portland, embora, como uma forma de simplificação, será discutido apenas o  $C_3A$ .

O mecanismo de reação entre o  $C_3A$  e o sulfato de cálcio pode ser dividido em dois períodos. No primeiro diz respeito à reação de formação da etringita primária, onde existe o consumo da fonte de sulfato de cálcio, já o segundo ocorre quando não há mais sulfato na solução. Conforme ilustrado na Figura 2, onde observa-se a variação do fluxo de calor da reação em função do tempo.

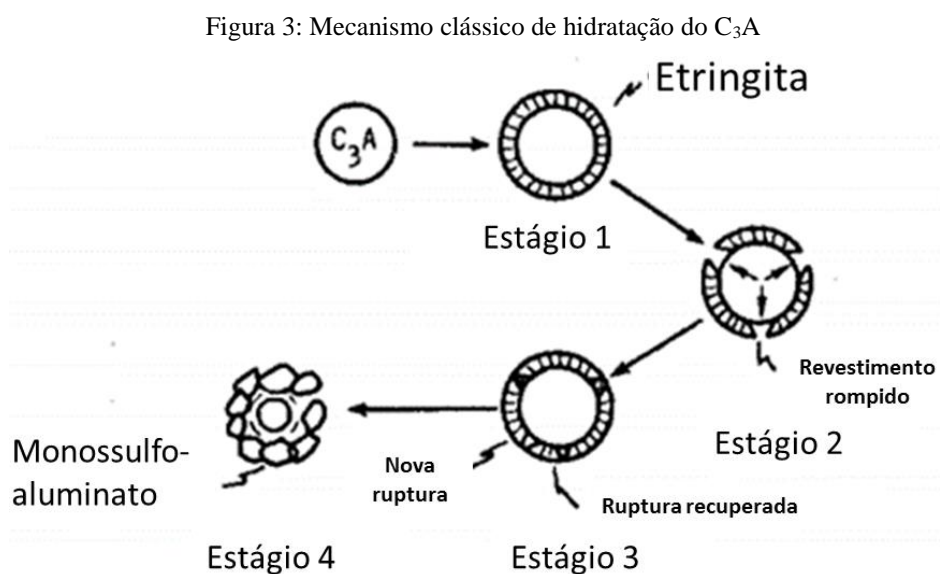


Fonte: Adaptado de (MINARD *et al.*, 2007).

Minard *et al.* (2007) apontam que, no primeiro período, durante os minutos iniciais da hidratação, ocorre a precipitação dos íons proporcionados pela dissolução do  $C_3A$ , o que é indicado pela ausência de alumínio na solução. Depois de 3 minutos a etringita primária se

forma na superfície do  $C_3A$ , havendo a presença também de AFm. Em seguida, um estado quase estacionário é estabelecido, onde quase todo o sulfato e o cálcio consumidos pela formação de etringita são substituídos pela dissolução de gipsita. Em seguida, mais etringita é formada, provavelmente devido ao processo clássico de nucleação e crescimento, dando origem a um pequeno e breve pico de liberação de calor e posteriormente consumindo toda a gipsita sólida restante. No segundo período, após cerca de 200 min do contato do material com a água, ocorre um novo pico de liberação de calor, desta vez devido à uma nova dissolução do  $C_3A$ , que é consumido até que a reação fique saturada de AFm, o qual então se precipita. Rapidamente, a dissolução do  $C_3A$  leva à precipitação de aluminatos de cálcio hidratados, consumindo os íons de cálcio e diminuindo sua concentração na solução, resultando na precipitação de monossulfato de cálcio, que por sua vez é mais estável termodinamicamente que a etringita, que se dissolve.

Corroborando com a metodologia descrita para explicar a reação descrito acima, Schwiete *et al.* (1966) *apud* Gartner *et al.* (2001), descreve o mecanismo clássico de hidratação do  $C_3A$  na Figura 3.



Fonte: Adaptado de: (SCHWIETE; LUDWIG; JAGER, 1966 *apud* GARTNER *et al.*, 2001)

Diversas teorias foram formuladas a respeito do mecanismo de retardo da hidratação do  $C_3A$  na presença do sulfato de cálcio. A maioria delas se baseia em duas possíveis explicações.

A primeira delas implica que a etringita, formada durante a hidratação do  $C_3A$  e o sulfato de cálcio, diminui a velocidade de reação por formar uma barreira de difusão ao redor da superfície do  $C_3A$  (TENOUTASSE, 1968; GAIDIS; GARTNER, 1989; TAYLOR, 1997; *apud* BULLARD *et al.*, 2011). No entanto, a partir de análises realizadas através do microscópio

eletrônico de varredura, Scrivener e Pratt (1984) verificaram que as agulhas de etringita apresentavam uma configuração altamente porosa, que não impossibilitaria o contato da solução com os grãos de  $C_3A$ .

A segunda, elaborada por Scrivener e Pratt (1984), sugere que outras fases, como por exemplo a AFm, reduziriam a velocidade de reação da mesma maneira que a etringita. Todavia, Minard *et al.*, (2007) demonstram que também existe a formação da fase Hidroxi-AFm mesmo na ausência de sulfato cálcio na solução, onde não existe o retardo na hidratação do aluminato tricálcico. Além disso, também foi constatado que haveria uma maior produção de AFm nas misturas com gipsita do que com o hemihidrato, porém, a desaceleração da hidratação no primeiro ocorre de maneira mais acentuada que no segundo.

Outro possível modelo para o processo de inibição da dissolução do  $C_3A$ , elaborado por Myers *et al.* (2017), explica que tal efeito é obtido através da formação de uma camada lixiviada rica em alumínio, ao redor do  $C_3A$ , na presença de uma solução aquosa com concentrações relativamente altas de íons cálcio e sulfato. Estes dois elementos, somente quando em conjunto, proporcionam a diminuição da taxa de dissolução do sistema. Foi observado que os cátions Ca e os ânions  $SO_4^{2-}$  não foram adsorvidos nesta camada lixiviada de Al na parcialmente dissolvida superfície do  $C_3A$ .

Nos cimentos, o período de pouca reação do  $C_3A$  deve persistir até depois do pico de liberação de calor principal devido à hidratação da alita, de forma a garantir uma correta pega e endurecimento (BULLARD *et al.*, 2011).

Posto isso, a reatividade do  $C_3A$ , assim como as proporções de  $C_3A$ /gipsita, definem o início e fim de pega do cimento, os quais possuem grande relevância no estado fresco do concreto, determinando o tempo no qual o concreto encontra-se fluido para fins de transporte, lançamento e produção de elementos estruturais com um acabamento e resistência adequados, além de uma prolongada vida útil.

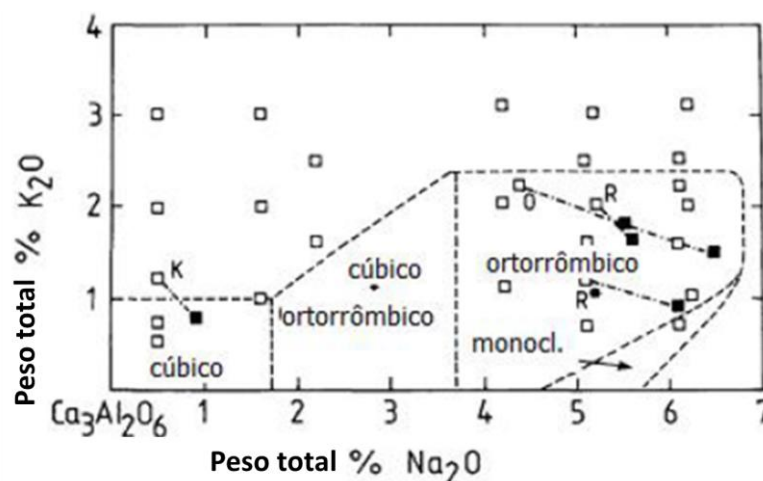
### 2.1.3. Polimorfismo do $C_3A$

Devido às limitações das jazidas naturais, juntamente com a viabilidade e necessidade de coprocessamento de resíduos industriais, atualmente estão sendo utilizadas novas alternativas de fontes de matérias primas e/ou combustíveis para produção de cimento. Durante o processo de clinquerização, alguns íons provenientes de materiais coprocessados podem inibir ou



propiciar o crescimento de alguns cristais. Usualmente, a estrutura cristalina do  $C_3A$  é cúbica, mas quando o sistema incorpora álcalis (como o  $Na^+$  ou  $K^+$ ), provenientes do combustível utilizado no forno ou da matéria-prima, são geradas mudanças no parâmetro da rede da fase  $C_3A$ . A substituição de íons  $Ca^{2+}$  por  $Na^+/K^+$ , em sua estrutura cristalina, conduz à formação de uma estrutura ortorrômbica ou monoclinica. A estrutura cúbica é estável até uma concentração de  $Na_2O$  de 2,4% em peso. Já a síntese do  $C_3A$  contendo  $Na_2O$  com uma concentração entre 4,6 e 5,7%, leva à formação de uma estrutura ortorrômbica (ao qual pode também ser referido como  $C_3A$  dopado com Na). Um maior conteúdo de  $Na_2O$  (>5,7% em peso) muda a estrutura cristalina para monoclinica (OSTROWSKI; ŻELAZNY, 2004), conteúdos de  $K^+$  acima de 1%, levam à formação do  $C_3A$  ortorrômbico, como pode ser evidenciado na Figura 4. SHIN e GLASSER (1983) afirmam que o  $K^+$  é mais solúvel quando entra na estrutura do  $C_3A$ . Geralmente no cimento Portland, o  $C_3A$  está presente na sua estrutura cúbica ou em combinação com sua estrutura ortorrômbica. O  $C_3A$  monoclinico não é identificado em clínques devido ao controle do conteúdo de álcalis durante a clínquerização. Portanto, se uma quantidade suficiente de álcalis está disponível, a quantidade de  $C_3A$  ortorrômbico que é formada será maior (TAYLOR, 1997).

Figura 4: Porcentagens necessárias de  $K_2O$  e  $Na_2O$  para formação de cada aluminato



Fonte: Baseado em (SHIN e GLASSER, 1983)

Fatores microestruturais como morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer (GOBBO *et al.*, 2004). Trabalhos anteriores mostram que a hidratação do  $C_3A$  cúbico e ortorrômbico ocorrem de maneiras desiguais, formando diferentes produtos de hidratação com morfologias e cinética da reação distintas (BOIKOVA *et al.*, 1977; JUENGER; JENNINGS, H.M., 2001; KIRCHHEIM, A. P. *et al.*, 2011; KIRCHHEIM, A.P. *et al.*, 2009; STEPHAN, D. *et al.*, 2007; STEPHAN, Dietmar;

SEBASTIAN, 2006). O  $C_3A$  ortorrômbico, por exemplo, demonstra uma maior reatividade na presença de gipsita e alta suscetibilidade para absorver água, mesmo em baixa umidade relativa (<55%) (DUBINA *et al.*, 2014). Kirchheim *et al.* (2008) confirmam esta constatação e complementam afirmando que a forma cristalina ortorrômbica do  $C_3A$ , quando presente em elevadas proporções no clínquer, possivelmente ocasionará problemas de início de pega e de trabalhabilidade na matriz cimentícia.

Acredita-se que a influência do polimorfismo do  $C_3A$  frente à sua reatividade durante a hidratação do cimento influencia de maneira determinante na trabalhabilidade do concreto e também em aspectos relacionados aos tempos de pega, à sua durabilidade e no comportamento da matriz cimentícia na presença de aditivos químicos. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de Christensen *et al.*, (2003) em que foi observado, em investigações de difração de raios X *in situ*, que clínqueres industriais com elevada quantidade de  $C_3A$  ortorrômbico, na ausência de gipsita, apresentam reações diferenciadas quando comparadas às do  $C_3A$  cúbico. Dessa maneira, tais mudanças no sistema podem influenciar também a intensidade do ataque por sulfato, como evidenciado por, Feng *et al.*, (2015), onde os autores estabelecem um modelo químico para a formação de etringita secundária onde é proposto que qualquer mudança química que favoreça o consumo do carboaluminato e da hidrotalcita em relação ao monossulfato, pode reduzir a suscetibilidade do sistema com relação ao ataque por sulfato.

### 3. ATAQUE POR SULFATOS

Neste trabalho será abordado o ataque por sulfato, uma das diversas manifestações patológicas do concreto, a qual tem a particularidade de possuir uma vasta gama de agentes causadores.

Skalny *et al.* (2002) destacam que o ataque de sulfatos é um termo usado para descrever uma série de reações químicas entre os íons de sulfato (derivados das matérias primas na produção do concreto ou do ambiente externo), umidade e o concreto endurecido, principalmente a pasta de cimento. Segundo o *American Concrete Institute* (2008) o ataque por sulfato pode ser caracterizado pela cristalização da etringita secundária ( $\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), que, ao contrário da etringita primária, formada durante a hidratação inicial do cimento, ocorre quando o concreto já está endurecido. As características físico-químicas do cimento utilizado, um ambiente altamente úmido, uma alta reatividade do aluminato tricálcico e, principalmente, se existir alguma quantidade de  $\text{C}_3\text{A}$  não reagido no concreto endurecido, colaboram para a formação da etringita secundária, caso haja, também, a presença de íons de sulfato dissolvidos (que ingressam no concreto em função da permeabilidade e microestrutura da rede de poros) (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

Uma leve desproporção entre o  $\text{C}_3\text{A}$  e a gipsita, tendendo ao excesso do primeiro, gera a formação de monossulfato e também de aluminato de cálcio hidratado, estes que podem reagir com o hidróxido de cálcio e os íons sulfato externo ou interno. A formação da etringita secundária gera um aumento de volume promovendo expansões, que provocam a formação de microfissuras e posteriores decréscimos de resistência mecânica (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Esta etringita secundária pode ser formada mesmo muitos anos depois da estrutura estar em serviço.

É necessário ressaltar, no entanto, que o ataque por sulfatos pode ocorrer de diferentes formas, podendo ser classificadas em quatro categorias (BROWN, 2002 *apud* SOUZA, 2006):

- Forma clássica de ataque por sulfatos, associada à formação de etringita secundária e formação de gipsita;
- Efeito físico, associado à cristalização dos sais de sulfato;
- Ataque interno, associado à formação de etringita tardia;
- Formação de taumasita.

Neste trabalho, porém, será abordado somente o fenômeno do ataque por sulfato externo,

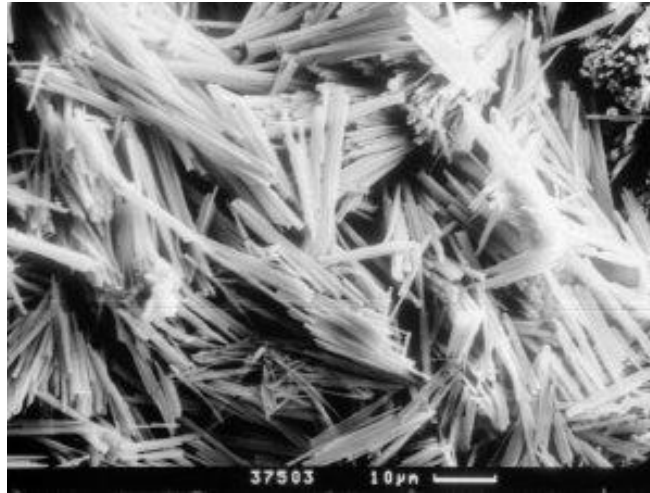
caracterizada como o tipo clássico de ataque por sulfato. Ademais, é necessário contestar a definição de Souza (2006), que estabelece que o ataque por sulfato interno está necessariamente relacionado à formação de etringita tardia, como será explicado no item 3.1.

Apesar de ser um fenômeno patológico amplamente estudado, os mecanismos pelos quais a formação deste composto gera expansão ainda são controversos (COHEN; MATHER, 1991 *apud* MEHTA; MONTEIRO, 2014). Recentemente uma série de esforços têm sido feitos para definir um modelo que vise esclarecer o fenômeno do ataque por sulfato, com um bom número de trabalhos a respeito já realizados (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; SOUZA, 2006; SUN *et al.*, 2013; CAMPOS; LÓPEZ; AGUADO, 2016; CHEN; QIAN; SONG, 2016). Este aumento do interesse da comunidade científica pode ser explicado pela falta de entendimento ainda existente em tópicos básicos relacionados ao fenômeno do ataque por sulfato e seus mecanismos de deterioração, como seus mecanismos expansivos (IKUMI *et al.*, 2016), sendo ainda necessárias pesquisas para o esclarecimento do tema.

A etringita secundária, pode ser formada no concreto a partir da reação do aluminato tricálcico, presente no interior do concreto, com uma fonte externa ou interna de sulfato de cálcio ou sódio. Já a gipsita,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dependendo do tipo de sulfato (Na ou Mg), pode ser formada a partir da interação deste agente agressivo com o hidróxido de cálcio ou com o silicato de cálcio hidratado (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

A reação formadora da etringita por ataque por sulfatos é expansiva, sua estrutura apresenta o formato de agulhas, como pode ser visto na Figura 5. Sua formação gera tensões internas, devido ao seu subsequente aumento de volume, ocupando um espaço maior que aquele disponível nos poros no interior do concreto (RICHARDSON, M. G., 2002). A Figura 6 e a Figura 7 demonstram esse fenômeno a nível macroscópico.

Figura 5: Aglomerações de agulhas de etringita secundária



Fonte: (GREGEROVÁ; POSPÍŠIL, 2007)

Figura 6: Deterioração visível de placas de concreto expostas aos sulfatos  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^+$  presentes nas águas subterrâneas



Fonte: (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002)

Figura 7: Meio-fio deteriorado devido ataque por sulfato



Fonte: (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002)

Os sulfatos podem interagir com o hidróxido de cálcio, o aluminato tricálcico e também o silicato de cálcio hidratado. As reações dos diversos tipos de sulfato com a pasta de cimento hidratada são divididas entre as formadoras de etringita e as formadoras de gipsita (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

A formação de etringita secundária é considerada a principal causa da expansão e degradação das estruturas de concreto afetadas pelo ataque por sulfato (AHN, 2016; NEILL *et al.*, 2008). Quando a formação de etringita ocorre de maneira homogênea e logo após o início da reação, quando o concreto ainda se encontra fresco, sua presença não acarreta problemas. Este tipo de etringita, denominada etringita primária, é formada a partir da interação do  $\text{C}_3\text{A}$  com a gipsita que é adicionada ao clínquer para prolongar o período trabalhável do material, conforme explicado no item 2.1.2. Por outro lado, quando a etringita se forma posteriormente, depois de

meses ou anos, seu processo de formação e decorrente expansão no interior do concreto rígido acaba por gerar fissuras e desfragmentações no material. À esta etringita é atribuída a nomenclatura de etringita secundária, sendo ela a responsável pelos danos no concreto decorrentes do ataque por sulfato.

Como já mencionado, existem dois tipos diferentes de danos relacionados à formação de etringita secundária, dependendo da fonte de sulfatos, o ataque por sulfato interno (ASI) e o ataque por sulfato externo (ASE).

### 3.1. ATAQUE POR SULFATO INTERNO (ASI)

O ASI ocorre quando a fonte de sulfatos se encontra no interior do concreto, podendo ser provenientes de cimentos com um alto teor de sulfato. Alguns aditivos também podem conter certo teor de sulfatos, sendo necessária a verificação de sua constituição química. Também é possível citar a presença de sulfatos em adições minerais, agregados e também na água de amassamento. Para esta última, a NBR 15900-7 (2009), estabelece um padrão para testes, a fim de se verificar a presença de sulfatos na água.

Um tipo especial de ASI, comumente denominado na literatura como formação de etringita tardia (FET) pode ocorrer caso, durante o período de cura, o concreto atinja temperaturas superiores a aproximadamente 70 °C durante algumas horas (COLLEPARDI, 2003; TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001), seja devido a um processo de cura a vapor ou devido ao calor de hidratação. Para que ocorra esta reação, é necessária uma fonte de umidade para fornecer a água para a reação. Este fenômeno pode ocorrer mesmo quando não existirem grandes quantidades de sulfato no interior do concreto devido às fontes internas. A FET se dá primeiramente através da formação da etringita primária, a qual é instável e por isso se decompõe. Posteriormente, esta etringita se desenvolve novamente, trazendo consigo os efeitos deletérios decorrentes da formação da etringita tardia. A nomenclatura “formação da etringita tardia”, vem da expressão em inglês *Delayed Ettringite Formation*, sendo bastante conhecida e abreviada por DEF. Sua denominação pode apresentar divergências, uma vez que muitos autores consideram o termo “etringita tardia” como sinônimo ao termo “etringita secundária” (COLLEPARDI, 2003; NEVILLE, 2004). No entanto, este trabalho segue a nomenclatura estabelecida por Skalny *et al.* (2002), que considera a problemática estabelecida e elabora essa diferenciação entre os dois tipos de etringita.

Todavia, neste trabalho será atribuído o termo “etringita secundária” à etringita formada após o endurecimento do concreto, seja devido a fontes internas ou externas. O termo formação de etringita tardia será endereçado à etringita secundária formada devido a decomposição térmica e recomposição da etringita. A Tabela 2 ilustra as diferenças entre os diferentes tipos de etringita formadas.

Tabela 2: Diferentes tipos de etringita e suas respectivas causas

	<b>Etringita primária</b>	<b>Etringita tardia</b>	<b>Etringita secundária</b>
<b>Formado no concreto fresco?</b>	Sim	Não	Não
<b>Formado no concreto endurecido?</b>	Não	Sim	Sim
<b>Relacionada à temperaturas de cura acima de 70°C?</b>	Não	Sim	Não
<b>Formada devido à fontes internas de sulfato</b>	Sim	Sim	Sim
<b>Formada devido à fontes externas de sulfato</b>	Não	Não	Sim

Fonte: Do autor

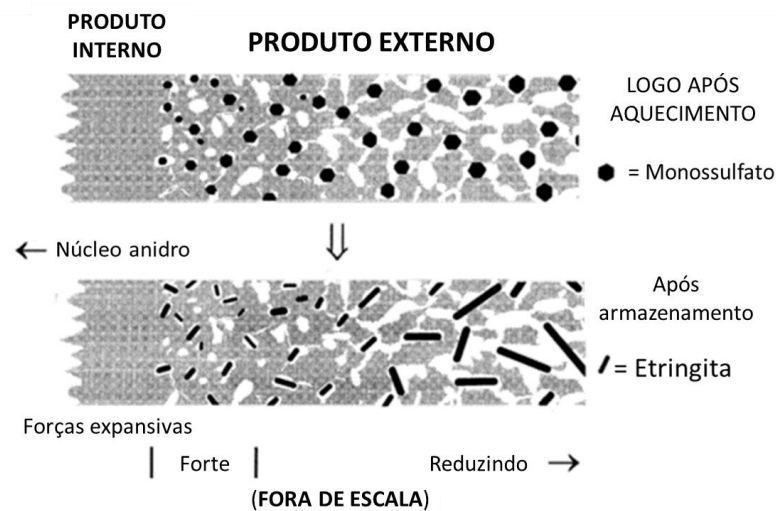
O possível mecanismo de reação da FET se mostra complexo e, conseqüentemente, confuso. Diversas teorias procuram explicar o fenômeno expansivo devido ao calor induzido no concreto, alguns autores afirmam que a etringita tardia depositada, ou reprecipitada, nas fissuras e espaços vazios é a causa da expansão (HEINZ; LUDWIG, 1986 *apud* SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002) outros atribuem o dano ao efeito da nucleação da etringita tardia nas zonas das extremidades das fissuras (FU *et al.*, 1993; FU *et al.*, 1994; FU; BEAUDOIN, 1996 *apud* SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002) ou devido à pressão hidráulica originada devido à osmose (MIELENZ *et al.*, 1995 *apud* SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002) ou devido à formação de cristais relativamente grandes que se formam ao redor dos agregados (DIAMOND, 1996; YANG *et al.*, 1999 *apud* TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001).

Atualmente, a teoria aceita por uma maior quantidade de autores é de que a etringita, devido ao ASI, se forma na pasta, quando o concreto já se encontra endurecido, e posteriormente se expande gerando fissuras (JOHANSEN; THAULOW; SKALNY, 1993; MARUSIN, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2014; SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002; TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001).

Taylor *et al.* (2001) observam que evidências microestruturais demonstram que o monossulfato

se encontra intimamente ligado ao C-S-H depois da exposição a temperaturas acima de 70 °C durante o período de cura. Consequentemente, a etringita tardia formada também se encontrará diretamente ligada ao C-S-H. Para que seja possível a formação da etringita tardia, são ainda necessários a presença de umidade e um conjunto de espaços vazios, com dimensões inferiores a 100 nm, em regiões isoladas do concreto, de forma que a expansão gerada devido ao fenômeno químico consiga exercer pressão suficiente a causar danos no concreto. Na Figura 8, os hexágonos representam os cristais de monossulfatos, a etringita é representada pelas agulhas e as áreas acinzentadas as demais fases sólidas. A textura do produto externo do C-S-H se torna mais aberta à medida que se distancia de seu núcleo, onde se encontra o produto interno. Essas condições oferecem um conjunto de espaços vazios onde os monossulfatos podem se instalar e posteriormente criarão uma condição de alta pressão devido à expansão da etringita, que estará rodeada pelo C-S-H externo altamente rígido.

Figura 8: Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de expansão da pasta devido a FET. As partes acinzentadas representam as fases sólidas que não são monossulfatos ou etringita. As partes em branco representam os espaços vazios.



Fonte: Adaptado de (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001)

Colleparidi (2003), por outro lado, relata que a formação da etringita tardia pode ocorrer mesmo em peças que passaram pelo tratamento térmico em uma temperatura inferior à de 70°C ou que até mesmo não passaram por nenhum tratamento. Sendo a formação de etringita tardia, devido ao aumento de temperatura, apenas um dos fatores que corroboram para a formação da etringita tardia. Além disso, o autor cita a adsorção e posterior desadsorção de sulfato pelo C-S-H devido ao contato com altas temperaturas, e também a lenta dissolução de sulfato proveniente de agregados, que não são liberados de imediato, não sendo consumidos de imediato na formação da etringita primária. Além disso, fatores que influenciam no aumento da porosidade, e também de microfissuras, devem ser levados em consideração, como altas variações de temperatura e



também microfissuras decorrentes do processo de protensão. Este último, seria o principal motivo pelo qual casos de formação de etringita tardia envolvendo dormentes feitos de concreto protendido são os mais comuns.

Collepari (2003) também elaborou um modelo holístico, aqui exibido na Figura 9, expondo as principais causas da formação de etringita tardia no concreto.

Figura 9: Modelo holístico alternativo proposto para a formação de etringita tardia devido ao ataque por sulfato de fontes internas de sulfato



Fonte: Adaptado de (COLLEPARDI, 2003)

O ASI devido ao excesso de sulfatos proveniente do clínquer ou cimento ou outro material do concreto são incomuns (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002). No entanto, devido ao aumento no teor de sulfatos dos cimentos modernos motivado principalmente pela necessidade de coprocessamento, no qual se faz uso de diferentes materiais combustíveis, e também devido à utilização de matérias primas contaminadas, é necessário se precaver com relação a este tipo de manifestação patológica (RAHMAN *et al.*, 2013; TREZZA; SCIAN, 2005).

A formação de etringita tardia ainda é um tema controverso, diversos autores propõem diferentes teorias visando explicar o fenômeno, mas, no entanto, nenhuma é aceita de forma unânime. Como citado por Skalny *et al.* (2002) e Neville (2004), o assunto se mostra confuso e complexo, fato que é comprovado pela contínua publicação de artigos que contradizem uns aos outros.

### 3.2. ATAQUE POR SULFATO EXTERNO (ASE)

O ASE ocorre quando uma fonte externa de sulfatos, proveniente do ambiente no qual a estrutura de concreto se encontra, seja em esgotos, lençóis freáticos, chuvas ácidas, efluentes industriais, água do mar, água de pântanos (decomposição de matéria orgânica), ou solo, com rochas contendo gipso (minério da gipsita –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou pirita, penetra na estrutura de concreto endurecido causando os já mencionados efeitos deletérios associados ao ataque por sulfato (SOUZA, 2006; SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

Os sais que contêm sulfato mais importantes, pela agressividade ao concreto, são (BICZÒK, 1972 apud Souza, 2006):

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gipsita, presente nos evaporitos);
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (presente em águas com sais de Glauber, encontrados na natureza nos minerais tenardita e mirabilita);
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{SrSO}_4$  (presente em águas industriais).

Estes sais sólidos não atacam o concreto, podendo exercer algum dano somente quando estão em solução. As águas subterrâneas, em geral, são a fonte mais comum do ASE, contendo tipicamente uma concentração entre 200 e mais de 12.000 mg/kg (ALEXANDER, M.; *et. al.* 2013), e podendo apresentar sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio.

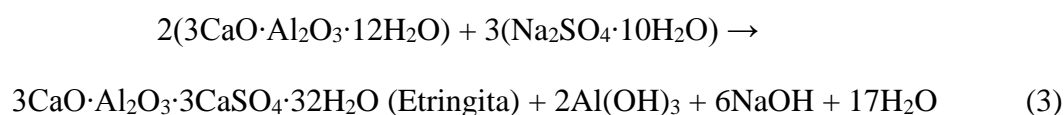
A degradação esperada ao concreto dependerá não somente da concentração destas substâncias, mas também da permeabilidade da água frente ao solo que envolve a estrutura de concreto e da quantidade de água que entra em contato com a superfície do mesmo. Águas de lagos ou rios também podem servir como fonte de sulfato, a concentração destes pode ser muito similar àquela das águas subterrâneas, sendo um fator adicional à condição de agitação da água, se a mesma se encontra estagnada ou em movimento, e, neste último caso, a velocidade de deslocamento. À água do mar deve ser dada uma consideração especial, uma vez que, além dos sulfatos, podem estar presentes uma variedade de constituintes em uma concentração bem maior que nas águas subterrâneas, dos lagos e rios. Usualmente as fontes de sulfato são de origem natural, mas também podem ser provenientes de fertilizantes e rejeitos industriais (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

A penetração da água contaminada por sulfato no concreto irá depender da porosidade e permeabilidade do mesmo aos líquidos. O ataque se inicia na superfície do material, movendo-se gradualmente para o interior da estrutura à medida que o processo continua. O processo ocorre com a migração de agentes corrosivos pela pasta e, em alguns casos, também com a migração dos produtos de reação na direção oposta (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001).

Existem diversos tipos de sulfatos que podem ser responsáveis pelo ASE, sendo que o mecanismo de ataque para o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  é diferente para cada um dos cátions (Ca, Na, Mg, Fe, etc.) aos quais está associado, visto que os mecanismos de interação com a matriz cimentícia são característicos de cada sal (Souza, 2006). De forma a avaliar sua forma de atuação e seus respectivos impactos ao concreto, convém separá-los conforme suas diferentes origens.

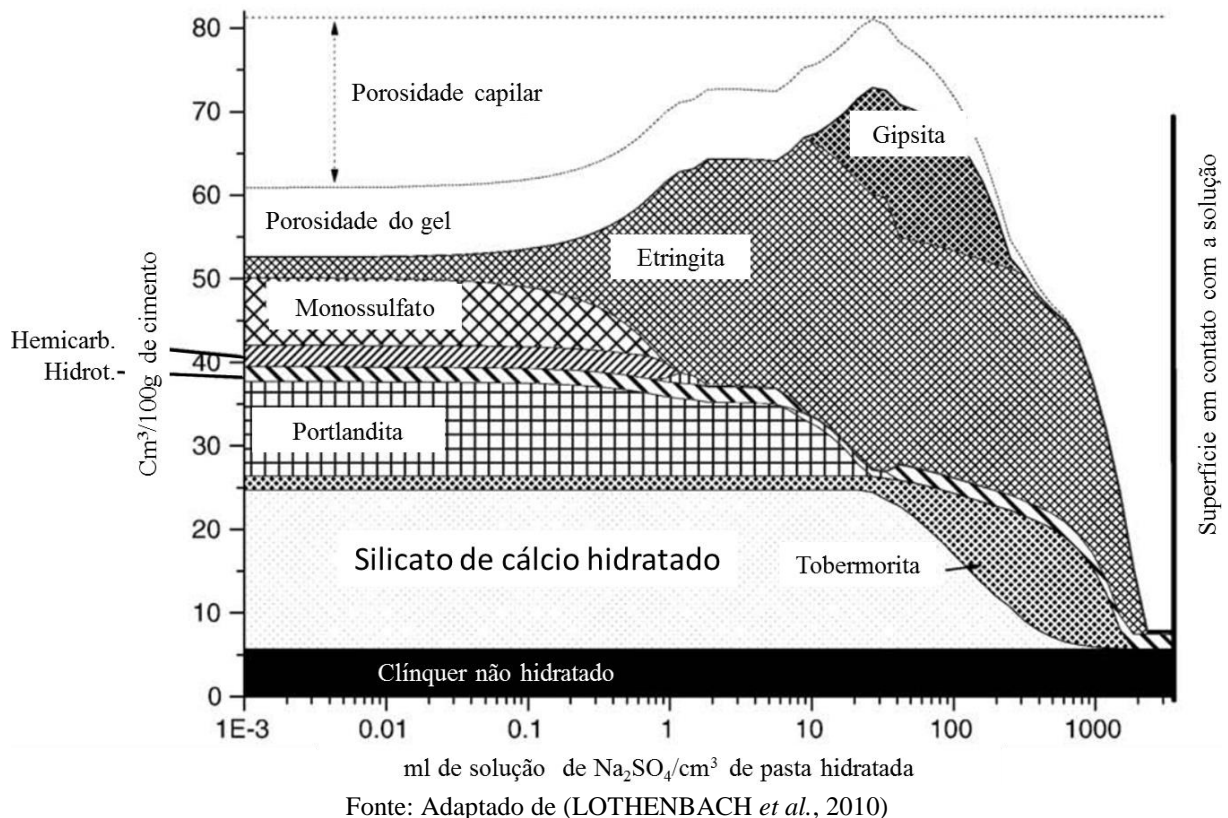
### 3.2.1. ASE devido ao sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Neste tipo de ataque por sulfato, o aluminato tricálcico pode reagir com o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , formando a etringita:



O modelo termodinâmico de predição, elaborado por Lothenbach *et al.* (2010), prevê a formação de etringita e gipsita em uma amostra de cimento Portland imersa em uma solução de 44 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , na presença de C-S-H, portlandita, monossulfato, etringita e pequenas quantidades de hidrotalcita e hemicarbonato, como pode ser observado na Figura 10.

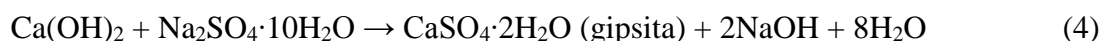
Figura 10: Modelo termodinâmico preditivo das fases de amostras de argamassa imersas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com uma concentração de 44g/L



O modelo de fases foi calculado em função da proporção da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para o volume do cimento hidratado. O núcleo da amostra é dificilmente afetado pela presença de sulfato, enquanto a camada mais externa entra em contato com uma grande quantidade de solução. O núcleo menos afetado é representado no lado esquerdo da Figura 10, pelo valor de  $10^{-3}$  mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  adicionada por  $\text{cm}^3$  de pasta hidratada.

Após a entrada da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as fases AFm e uma parte da portlandita é transformada em etringita até que todo o alumínio e ferro disponíveis são consumidos. Mais perto da superfície da amostra, a portlandita restante e o C-S-H são lixiviados. Lothenbach *et al.* (2010) também realizaram uma série de estudos experimentais, calculando as concentrações de  $\text{SO}_3$  e CaO em diferentes profundidades, tais testes se mostraram em concordância com os resultados obtidos através da modelagem termodinâmica.

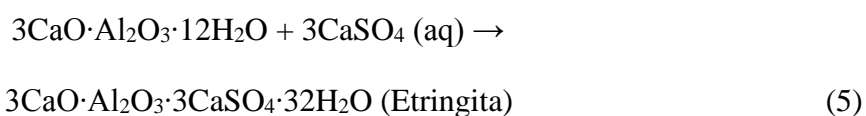
Se a quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  na zona de interação com o  $\text{SO}_4^{2-}$  for consumida, e ainda existirem íons sulfato, será formada gipsita ao invés da etringita (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002):



As normas NBR 13583 (2014) e ASTM 1012 (2015) utilizam o sulfato de sódio para o ensaio do ASE.

### 3.2.2. ASE devido ao Sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ )

O sulfato de cálcio,  $\text{CaSO}_4$ , ataca o aluminato tricálcico remanescente na pasta endurecida,  $\text{C}_3\text{A}$ , formando a etringita:

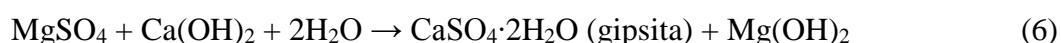


À medida que a quantidade total de  $\text{Ca}^{2+}$  utilizado para a conversão de monossulfato em etringita é fornecida pelo sulfato de cálcio, não é necessário  $\text{Ca}^{2+}$  proveniente do hidróxido de cálcio ou da fase C-S-H. Assim, ao contrário dos sulfatos alcalinos, nenhuma descalcificação da fase C-S-H ocorre no ataque por sulfato de cálcio e a integridade dessa fase permanece preservada. Portanto, trata-se de um ASE menos agressivo em um primeiro momento, pois não interfere diretamente no pH ou na resistência à compressão já no primeiro momento da reação química. Todavia, com a formação da etringita secundária e sua consequente deterioração do concreto, este tipo de sulfato passa a ser deletério (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

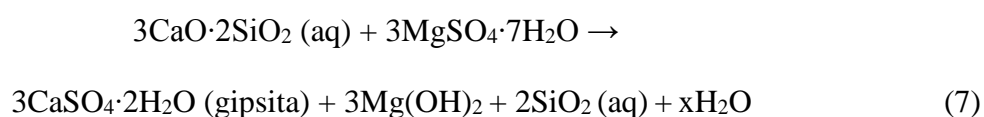
### 3.2.3. ASE devido ao sulfato de Magnésio ( $\text{MgSO}_4$ )

A degradação da fase C-S-H devido ao contato do concreto com o sulfato de magnésio é significativamente mais acelerada e severa que as demais formas de sulfato. Este fenômeno ocorre devido à baixa solubilidade em água do hidróxido de magnésio e o baixo pH da solução (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002).

O sulfato de magnésio,  $3\text{MgSO}_4$ , reage com o hidróxido de cálcio:



Além do hidróxido de cálcio, o sulfato de magnésio ataca o silicato de cálcio hidratado, C-S-H:



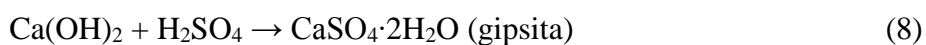
Logo, o sulfato de magnésio apresenta um maior risco à estrutura do concreto, uma vez que também reage com o C-S-H:

*No caso do ataque do sulfato de magnésio, a conversão do hidróxido de cálcio para a gipsita é simultaneamente acompanhada pela formação do hidróxido de magnésio, que é insolúvel e reduz a alcalinidade do sistema. Na ausência dos íons de hidróxido no sistema, o C-S-H não é mais estável e é também atacado pelo sulfato de magnésio. O ataque pelo sulfato de magnésio é, portanto, o mais severo para o concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014)*

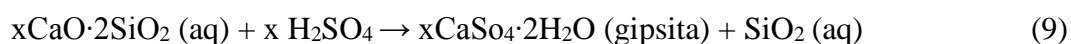
### 3.2.4. ASE devido ao ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Certas bactérias, ao entrarem em contato com dejetos humanos, possuem a capacidade de produzir ácido sulfúrico, portanto este tipo de ataque é mais comum em sistemas de esgotos cuja tubulação é feita em concreto armado (VOGADO *et al.*, 2015). O ácido sulfúrico livre também pode ser encontrado em águas subterrâneas e em águas contaminadas por resíduos industriais (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002). Diferentemente dos outros tipos de ataque por sulfato, a corrosão química por ácido sulfúrico é uma combinação de ataque por sulfatos com a corrosão ácida. A corrosão causada pela reação química entre o ácido sulfúrico e o hidróxido de cálcio resulta na produção de gipsita. Devido à condição de baixo pH imposta pelo ambiente ácido as fases de aluminato de cálcio, o AFm e o AFt perdem sua estabilidade e se convertem em gipsita e sulfato de alumínio. Além disso, etringita pode ser formada no interior do concreto, onde o pH ainda se encontra básico.

O ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pode reagir com o hidróxido de cálcio, produzindo gipsita:



Paralelamente, pode reagir também com o silicato de cálcio hidratado, C-S-H, também gerando gipsita:



### 3.2.5. ASE devido a presença de SiO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (formação de taumasita)

De acordo com Skalny *et al.* (2002), na presença de um suprimento adequado de íons sulfato e carbonato, a uma temperatura suficientemente baixa e níveis de pH acima de 10,5 pode ser formada a taumasita (3CaO·SiO<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O):

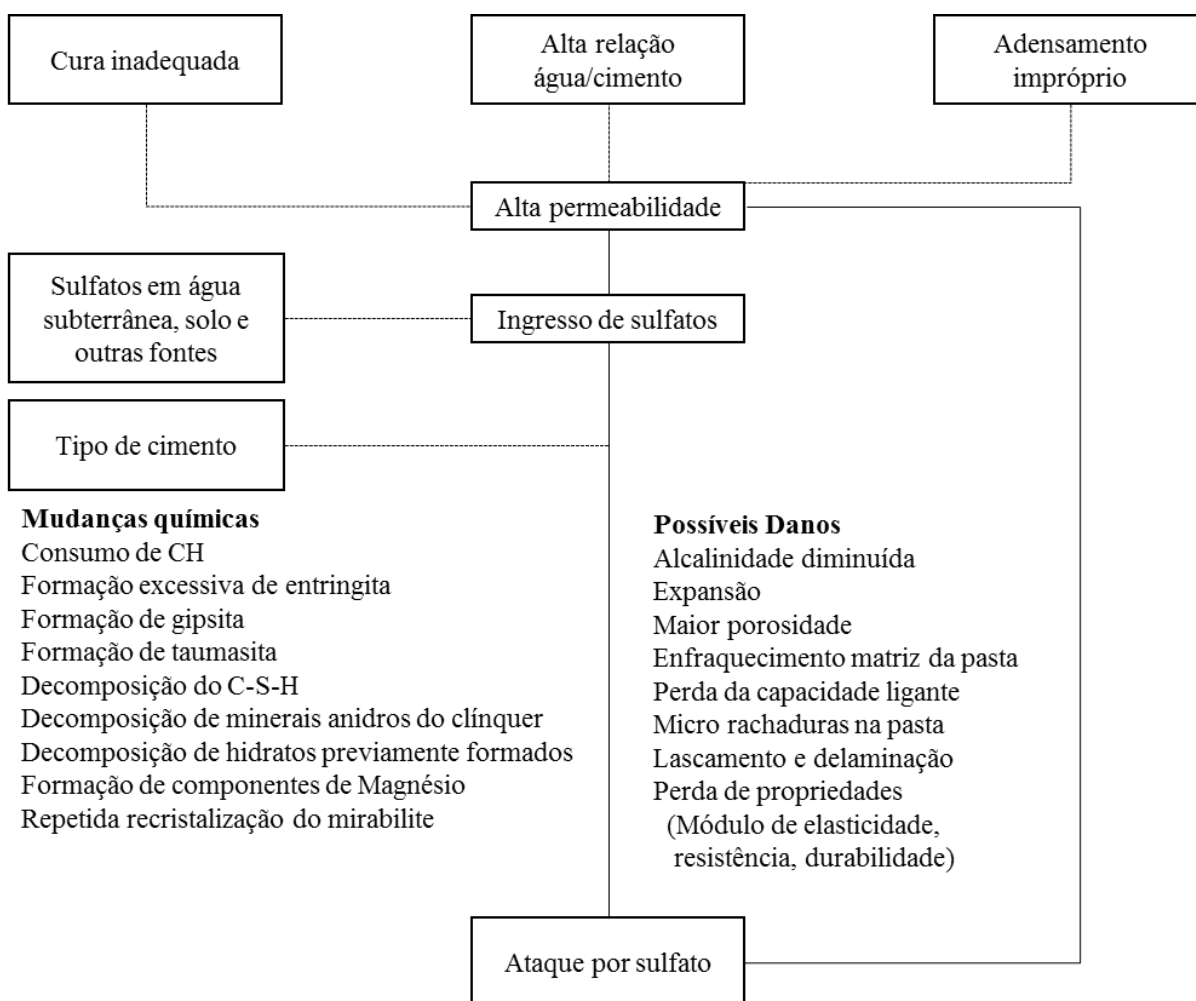


Os produtos de hidratação do cimento, como o C-S-H e o hidróxido de cálcio, são decompostos como resultado do ataque por sulfato e também devido à carbonatação. A taumasita tende a ser formada em temperaturas entre 4°C e 10°C. Como exposto na equação acima, a reação química formadora da taumasita não utiliza alumínio, o que serve como um fator limitante para os demais tipos de ataque por sulfato. Logo, enquanto houver uma fonte de sulfato e carbonato e as condições de temperatura, pH e umidade necessárias, a reação continuará a ocorrer até que todo o C-S-H seja consumido. Portanto, mesmo cimentos com reduzidos teores de aluminatos não previnem esse tipo de ataque por sulfato (SOUZA, R., 2006), assim como no ASE devido ao  $\text{MgSO}_4$ , a formação da taumasita no concreto leva à severa perda de resistência à compressão.

### 3.2.6. Problemas associados ao ASE

Grande parte dos problemas associados ao ASE decorrem de falhas no processo de produção do concreto. Altas relações água/cimento e uma cura inadequada ou insuficiente, podem favorecer a entrada dos íons de sulfato no interior do concreto. Um breve resumo dos problemas e causas relacionadas ao ataque por sulfato externo pode ser encontrado na Figura 11.

Figura 11: Resumo dos problemas e causas relacionadas ao ASE



Fonte: Adaptado de (SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002)

### 3.3.FATORES QUE INFLUENCIAM O ATAQUE POR SULFATO

Os fatores que influenciam no ataque por sulfato, ao mesmo tempo são aqueles que auxiliam em sua prevenção. Em grande parte, estão relacionados ao estudo do ambiente ao qual o concreto será exposto, além de seus materiais e de sua qualidade de execução.

#### 3.3.1. Tipo de cimento

Primeiramente, é necessário ressaltar que a escolha do tipo de cimento não é suficiente por si só, para combater os efeitos deletérios do ataque por sulfato. Skalny (2002), recomenda que o tipo de cimento seja escolhido como um nível secundário de proteção, em adição à baixa difusibilidade do concreto, a escolha dos agregados e as demais medidas mencionadas a seguir.



A NBR 5737 (1992), define o cimento como resistente a sulfatos quando o mesmo possui uma ou mais das seguintes características:

- a) os cimentos cujo teor de  $C_3A$  do clínquer seja igual ou inferior a 8% e cujo teor de adições carbonáticas seja igual ou inferior a 5% da massa do aglomerante total e/ou;
- b) os cimentos Portland de alto-forno (CP III) cujo teor de escória granulada de alto-forno esteja entre 60% e 70% e/ou;
- c) os cimentos Portland pozolânicos (CP IV) cujo teor de materiais pozolânicos esteja entre 25% e 40% e/ou;
- d) os cimentos que tenham antecedentes com base em resultados de ensaios de longa duração ou referências de obras que comprovadamente indiquem resistência a sulfatos.

A imposição de um limite máximo para o teor de  $C_3A$  é necessária para mitigar os efeitos do ataque por sulfato, uma vez que o aluminato tricálcico remanescente promove a formação de etringita secundária (SOUZA, 2006), conforme demonstrado no item 2.1.2. Todavia, também é necessário considerar, além da quantidade de  $C_3A$  no cimento, a sua estrutura cristalina. Como já exposto por Mehta (1980), o polimorfismo do aluminato tricálcico pode influenciar o processo de formação de etringita devido ao ataque por sulfato.

A adição de material pozolânico, seja a escória de alto forno, a cinza volante ou a sílica ativa, tem um efeito duplo no concreto no que diz respeito à mitigação do ataque por sulfato. A reação pozolânica consome parte do hidróxido de cálcio presente na pasta hidratada, reduzindo sua quantidade sem prejudicar as propriedades do concreto quando feita a dosagem correta. Além disso, devido à sua elevada finura, os materiais pozolânicos reduzem a porosidade do concreto, conseqüentemente melhorando sua resistência aos sulfatos, conforme explicado no item 3.3.3.

### 3.3.2. Concentração de sulfatos

A NBR 12655 (2015) estabelece valores limites para a o teor água/cimento e valores mínimos para a resistência do mesmo, dependendo da concentração de sulfatos (Tabela 3).

Tabela 3: Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos

Condições de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel em água (SO <sub>4</sub> ) presente no solo % em massa	sulfato solúvel (SO <sub>4</sub> ) presente na água ppm	Máxima relação água/cimento, em massa, para concreto com agregado normal*	Mínimo f <sub>ck</sub> (para concreto com agregado normal ou leve) MPa
Fraca	0,00 a 0,10	0 a 150	-	-
Moderada**	0,10 a 0,20	150 a 1500	0,50	35
Severa***	Acima de 0,20	Acima de 1500	0,45	40

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

Fonte: NBR 12655 (2015)

Diferentemente desta norma brasileira, a ACI 318M (2014), estabelece valores menos conservadores no que diz respeito ao grau de agressividade. Como pode ser observado na Tabela 4 e na Tabela 5.

Tabela 4: Categorias e classes de exposição

Categoria	Classe	Condição	
		Sulfato solúvel em água (SO <sub>4</sub> ) presente no solo % em massa	sulfato solúvel (SO <sub>4</sub> ) presente na água ppm
Sulfato (S)	S0	SO <sub>4</sub> < 0,10	SO <sub>4</sub> < 150
	S1	0,10 ≤ SO <sub>4</sub> < 0,20	150 ≤ SO <sub>4</sub> < 1500 ou água do mar
	S2	0,20 ≤ SO <sub>4</sub> ≤ 2,00	1500 ≤ SO <sub>4</sub> < 10.000
	S3	SO <sub>4</sub> > 2,00	SO <sub>4</sub> > 10.000

Fonte: Adaptado da ACI 318M (2014)

Tabela 5: Requerimento do concreto por classe de exposição

Classe de exposição	Máximo a/c	f <sub>ck</sub> mínimo (MPa)
S0	N/A	17
S1	0,50	28
S2	0,45	31
S3	0,45	31

Fonte: Adaptado da ACI 318M (2014)

A norma americana enquadra o ambiente marinho como classe S1. Isso ocorre porque, além das recomendações de  $f_{ck}$  e relação água/cimento, a ACI 318M-14 também sugere o uso de cimentos específicos para cada uma das categorias, devendo estes possuir reduzido teor de  $C_3A$  em sua composição para as classes S2 e S3. O uso deste tipo de cimento em um ambiente marinho na realidade iria reduzir a proteção da estrutura, uma vez que o  $C_3A$  presente no concreto previne o ataque dos íons livres de cloreto à armadura, já que o aluminato tricálcico é capaz de se combinar com os íons de cloreto e transformá-los em um sal insolúvel, anulando seus possíveis efeitos deletérios (RASHEEDUZZAFAR *et al.*, 1990). Como neste tipo de ambiente os danos causados pelos ataques de cloretos são mais significativos que os causados pelos sulfatos, é conveniente dar prioridade ao primeiro.

Em certas situações, a evaporação da água pode acarretar em um aumento da concentração de sulfatos. Esse é o caso de respingos de água do mar, onde os ciclos de secagem e molhagem fazem com que os sulfatos se acumulem na superfície do concreto.

### 3.3.3. Difusibilidade dos sulfatos no concreto

Para que os sulfatos causem algum efeito nocivo ao concreto é necessário que existam porosidades e/ou rachaduras interconectadas, além de um ambiente úmido. Portanto, para que seja evitado o ataque por sulfato, devem-se tomar medidas que diminuam sua difusibilidade no concreto. Para tanto, é necessário que se diminua sua permeabilidade, isso pode ser obtido através de uma dosagem adequada, um processo de cura apropriado e baixa relação água/cimento (RIBEIRO; CUNHA, 2014).

Os valores máximos para a relação água/cimento apresentados na Tabela 4 e na Tabela 5, são necessários para se controlar a porosidade do concreto. Os valores mínimos da resistência à compressão também têm esse intuito, mas de maneira indireta, pois um concreto resistente geralmente é um concreto com pouca porosidade.

Acredita-se que além do monitoramento sobre os materiais utilizados no concreto, também é necessário ter um bom controle de sua utilização na obra, tanto no momento de sua aplicação, quanto no momento da cura, visando a mitigação do surgimento de fissuras, que podem servir de porta de entrada para diversos fenômenos patológicos.

### 3.3.4. Ciclos de molhagem e secagem

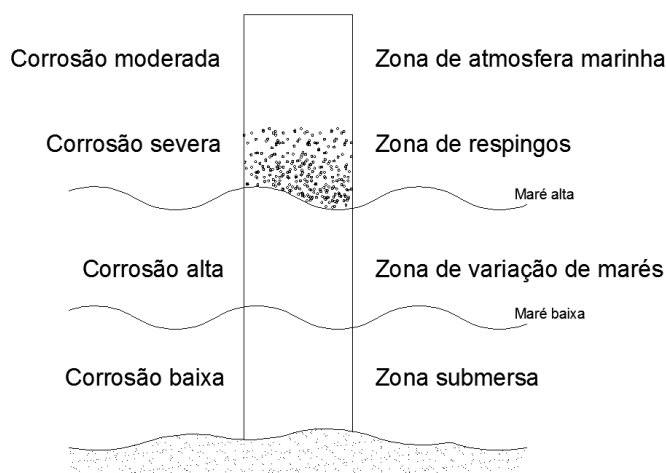
Como já mencionado, a água do mar contém sulfatos. Estes sulfatos irão interagir de maneiras diferentes dependendo da zona de maré na qual a estrutura está exposta.

Em estruturas situadas em ambiente marinho, a variação de maré, e sua consequente movimentação de água, acarretam em danos ao concreto.

Devido à movimentação das marés, se formam diferentes zonas deletérias nas estruturas de concreto localizadas à beira mar, chamadas de zonas de corrosão. Apesar do termo corrosão estar comumente associado ao ataque por cloreto que leva à formação da ferrugem nas armaduras, neste trabalho o termo é empregado à ação conjunta de diversos fenômenos patológicos, incluindo o ataque por sulfato. Será dada maior atenção a este, por ser o foco desta pesquisa.

As diferentes zonas de corrosão, formadas a partir do movimento da maré e seus efeitos diante das estruturas de concreto armado estão mostradas na Figura 12.

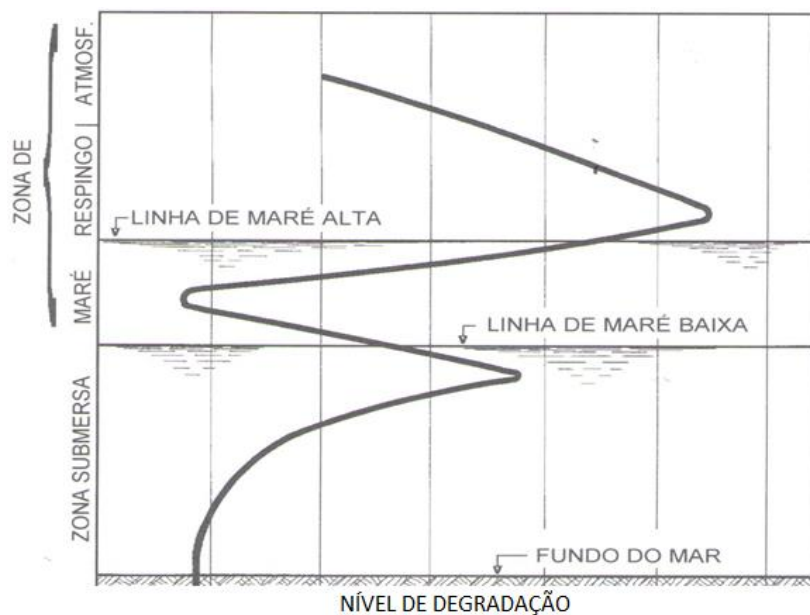
Figura 12: Zonas de corrosão



Fonte: (Costa *et al.*, 2016) adaptado de (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

A Figura 13 indica o nível de degradação da estrutura, dependendo da zona em que se encontra.

Figura 13: Nível de degradação relacionado a cada uma das zonas de corrosão



Fonte: (NUNES, 2015)

Na zona submersa, praticamente não existe movimentação da água, nesse caso, se o concreto reagiu quimicamente com os sulfatos produzindo gipsita e/ou etringita, estes produtos da reação permanecerão lá, podendo servir como uma barreira que, de certa forma, impede que o concreto continue a se deteriorar (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

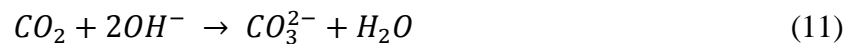
Assim como na zona submersa, a zona de respingos apresenta um comportamento semelhante. Todavia, é de se esperar um ataque ainda menor por meio dos sulfatos, uma vez que a oferta dos mesmos não é constante. No entanto, esta é considerada uma zona de corrosão severa ao concreto, uma vez que o fenômeno patológico do ataque por cloreto se desenvolve de maneira mais acentuada nesta área, devido à presença do oxigênio e da umidade.

A zona de variação de maré é a que apresenta as condições mais propícias para os efeitos deletérios do ataque de sulfatos. Nesta zona, também se tem a presença, quase que constante, dos sulfatos existentes na água do mar. Porém, devido à variação de maré, os produtos do ataque de sulfatos são “lavados” do concreto exposto, permitindo que novos agentes agressivos penetrem no concreto e iniciem o processo de formação da etringita secundária e gipsita novamente. Nesta zona, o ataque de sulfatos age com uma maior severidade que nas demais.

### 3.3.5. Carbonatação

A carbonatação, embora deletéria em diversos aspectos, pode vir a apresentar efeitos benéficos no caso do ataque de sulfatos. Devido ao  $\text{CO}_2$  reagir com o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a redução deste produto da reação entre o cimento e a água faz com que se diminua a quantidade de gipsita gerada pelo ataque de sulfatos e, conseqüentemente, há uma redução dos efeitos expansivos do mesmo. Além disso, o carbonato de cálcio preenche os poros próximos à superfície do concreto, diminuindo sua porosidade e conseqüentemente diminuindo sua suscetibilidade ao ataque de sulfatos.

Segundo Taylor (1997) o mecanismo do processo químico tem como uma das etapas a dissolução do dióxido de carbono:



Paralelamente os íons de  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são obtidos através da dissolução dos hidróxidos originados da reação água/cimento:



Posteriormente, os íons de  $\text{CO}_3^{2-}$  reagem com o  $\text{Ca}^{2+}$ , formando o carbonato de cálcio:



O hidróxido de cálcio é o mais solúvel dentre os produtos da hidratação do cimento, além de ser o que reage mais rapidamente com o  $\text{CO}_2$ . De acordo com Neville (2015), quando ocorre sua diminuição, também é possível ocorrer a carbonatação do silicato de cálcio hidratado, o C-S-H.

Portanto a carbonatação reduziria a quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disponível, reduzindo a possibilidade de problemas relacionados à formação de gipsita. Além disso, a diminuição da porosidade no concreto possibilitaria uma redução na entrada de agente agressivos.

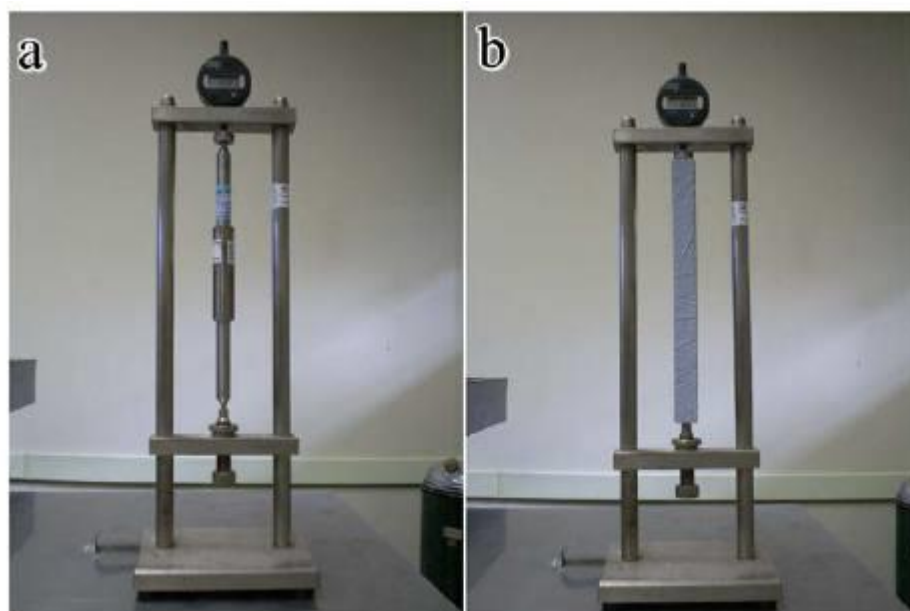
## 3.4. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AOS SULFATOS EXTERNO PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Para a determinação da resistência aos sulfatos de materiais cimentícios são confeccionadas amostras que devem permanecer em contato com uma solução contendo sulfato durante um determinado período de tempo. As normas divergem quanto aos procedimentos adotados,

podendo variar de duração, características da argamassa, concentração de sulfato, temperatura e formato da amostra. As principais normas nacionais e internacionais são listadas a seguir.

No Brasil, a norma que trata do assunto é a NBR 13583 (2014). Nesta, amostras de argamassa prismáticas são imersas em uma solução de 10% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a uma temperatura de  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . O traço estabelecido pela norma é composto de 1 parte de cimento, para 3,2 partes de areia em massa, relação água/cimento (*a/c*) de 0,60. Previamente ao contato com o sulfato de sódio, os prismas de argamassa devem ser curados em câmara úmida durante as primeiras 48 horas. Em seguida, devem ser colocados em um tanque de água (não corrente) saturada com cal, onde devem permanecer por mais 12 dias. Completado este período, os corpos de prova devem ser retirados do tanque de cura e devem ser feitas as leituras iniciais do comprimento de cada barra, através de um extensômetro, conforme a Figura 14. Suas dimensões são aferidas nas idades de 14, 28 e 42 dias, após a exposição ao sulfato. São necessárias uma quantidade mínima de 8 amostras, sendo que 4 delas ficarão expostas à solução e as demais mergulhadas em água destilada, para efeito de comparação. A norma não estabelece datas para a renovação da solução de sulfato de sódio.

Figura 14: Pórtico com relógio comparador para leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa



Fonte: (PEREIRA *et al.* (2016))

As normas ASTM apresentam duas versões de ensaio para a avaliação da expansão de barras de argamassa devido à ação do íon de sulfato. Na primeira, a ASTM C452 (2015), é avaliada a expansão devido às fontes internas de sulfatos no cimento. Como este trabalho faz estudo

apenas do ataque por sulfato externo, a mesma não será abordada.

Já a segunda norma, a ASTM1012 (2015), avalia o fenômeno expansivo devido ao ataque por sulfato externo, expondo amostras de argamassa também em formato prismático a uma solução de 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C). O traço estabelecido pela norma é composto de 1 parte de cimento, para 2,75 partes de areia em massa e relação a/c de 0,485. As medições devem ser feitas no período de 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas após o contato com a solução, continuando os ensaios aos 4, 6, 9, e 12 meses, todavia, resultados conclusivos já podem ser constatados a partir dos 4 meses (AHN, 2016). A renovação da solução deve ocorrer nos mesmos dias que forem feitas as medições das barras. Esta norma determina que sejam moldados 21 cubos de 50 mm do mesmo material que as argamassas e que nos mesmos seja feito o ensaio de resistência à compressão, em intervalos de tempo que ficam a critério do executor do ensaio, até que seja obtida a resistência de 20 MPa. Uma vez obtida a resistência, as barras podem ser então colocadas em solução de sulfato de sódio. É importante observar que tal critério ignora a idade dos corpos de prova, sendo relevante apenas a resistência à compressão do mesmo. A norma também especifica que as barras e os cubos, logo após a moldagem ainda em estado fresco, sejam armazenados em recipientes fechados, que não permitem a troca de umidade com o ambiente e submetidos à cura térmica em estufa a  $35 \pm 3$ °C, por 24 h.

Diversos autores, incluindo Mehta e Gjrrv (1974), Mehta (1975), Brown (1981), Cohen e Mather (1991), Idorn *et al.* (1992), Mehta (1992) e Tumidajski e Turc (1995), demonstraram preocupação com relação à eficácia da ASTM 1012 e ASTM C452 quanto à predição do comportamento em campo. As críticas ainda são válidas atualmente, mesmo sendo formuladas entre as décadas de 70 e 90. De acordo com Tumidajski e Turc (1995), ambas as normas são muito sensíveis à mudanças na geometria e tamanho das amostras; Mehta e Gjrrv (1974) ressaltam que o curto período de cura resulta em cimentos anidros expostos ao ataque; Mehta (1975), demonstra que ambas as normas ignoram o ataque por sulfatos ácido, que é mais típico na prática. Além disso, o tipo de deterioração mais comum em campo não é causado pela formação de etringita, mas sim devido à decomposição do CH e C-S-H em gipsita pelos íons sulfato, e, posteriormente, pela conversão desses produtos de hidratação em aragonita, provavelmente devido à carbonatação. Nenhuma das duas ASTMs levam isto em consideração. Devido ao fato de a aferição da gravidade do ataque por sulfatos ocorrer através da medição da expansão das argamassas, somente a expansão devido à formação de etringita é considerada.

Posto isso, também é necessário observar que a concentração de sulfatos proposta pela norma



difícilmente seria encontrada em situações de uso, salvo casos específicos de ambientes industriais severamente contaminados. Todavia, a implementação de tais concentrações em excesso, é prática usual em ensaios acelerados.

Assim como as normas americanas, as normas Brasileiras também apresentam as mesmas problemáticas ressaltadas anteriormente, com o agravante que a NBR 13583 (2014), procura reduzir ainda mais o tempo de ensaio, aumentando a temperatura de exposição ( $40 \pm 2$  °C) e a concentração de sulfato de sódio.

Ambas as normas possuem características distintas, tendo vantagens e desvantagens relacionadas à praticidade e simulação do ambiente in situ. Para ilustrar essas divergências de maneira didática é feita uma comparação entre as duas normativas no item a seguir.

### 3.4.1. Considerações a respeito das normas de expansão

Diante das diferentes características das normas NBR 13583 (2014) e ASTM 1012 (2015) apresentados, foi elaborada uma tabela comparativa (Tabela 6).

Tabela 6: Tabela comparativa das diferentes normas e métodos para a aferição da expansão em materiais cimentícios devido ao ataque por sulfato

<b>Norma</b>	<b>NBR 13583</b>	<b>ASTM C1012</b>
<b>Solução</b>	10% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Troca da solução</b>	Nenhuma troca	1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas, depois com 4, 6, 9, 12, 15, e 18 meses
<b>Temperatura</b>	$40 \pm 2$ °C	$23 \pm 2$ °C
<b>Relação amostra líquido</b>	$4,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
<b>Duração</b>	42 dias	12 meses
<b>Relação Cimento/Areia</b>	1/3,2	1/2,75
<b>Relação a/c</b>	0,6	0,485
<b>Dimensões das amostras</b>	25X25X285mm	25X25X285mm
<b>Composição do corpo de prova</b>	Argamassa	Argamassa

Fonte: do autor

Como é possível observar, as normas também divergem na relação água/cimento, com 0,60 para a NBR 13583 (2014) e 0,485 para a ASTM 1012 (2015), a relação cimento/areia da norma brasileira é maior, sendo 1/3,2, enquanto que na norma americana é 1/2,75. Mesmo se tratando

de um ensaio de 42 dias, a norma brasileira não exige a troca da solução durante o período do ensaio. A norma americana, por outro lado, demanda que a solução seja trocada todas as vezes que as barras forem medidas. Além das diferenças mencionadas, o ensaio da norma brasileira possui uma concentração de 10% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , portanto mais elevada que a americana que é de 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , além de fazer os ensaios a  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ao invés de  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , caracterizando-se como um ensaio mais acelerado, com uma duração de apenas 42 dias, em comparação com os 12 meses da norma ASTM 1012 (2015). Por ocorrer de maneira mais lenta, o ensaio americano representa melhor as condições encontradas in situ, por este motivo, além do ensaio da NBR 13583 (2014) também será realizado o ensaio da ASTM 1012 (2015).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para se alcançar os objetivos propostos neste trabalho foi desenvolvido um programa experimental que possibilitasse a análise dos produtos gerados através das reações de cimentos com diferentes teores de aluminato tricálcico, cúbico e ortorrômbico. Foi feita a avaliação da suscetibilidade destes cimentos ao ataque por sulfato, bem como foram analisados os produtos formados por tal ataque, levando a complementar os modelos descritos na literatura a respeito deste fenômeno patológico e avançar no entendimento dos mecanismos do ataque. O trabalho teve ênfase na produção de barras de argamassa prismáticas, avaliando a expansão das mesmas. Além disso, a microestrutura, trabalhabilidade e a resistência à compressão das amostras foram estudadas como análise complementar.

### 4.1.MATERIAIS

#### 4.1.1. Clínqueres

Os clínqueres foram produzidos por uma indústria cimenteira nacional, com a finalidade de obter materiais com características similares, mas com os teores de  $C_3A$  cúbico e ortorrômbico diferentes. Buscou-se clínqueres com alto teor de  $C_3A$  cúbico, alto teor de  $C_3A$  ortorrômbico e uma proporção intermediária dos dois.

Na produção do clínquer, aqui denominado C55-O45 (C – cúbico, O – ortorrômbico), considerado com proporção intermediária entre ambos aluminatos, foram utilizados os mesmos combustíveis usados no processo de produção do clínquer convencional desta indústria, tratando-se, portanto, de um cimento com teores de  $C_3A$  cúbico e ortorrômbico semelhantes aos comumente utilizados na construção civil. Já no processo de produção do clínquer C25-O75, aqui considerado rico em  $C_3A$  ortorrômbico, foi realizado o coprocessamento de resíduos, gerando, então, uma quantidade de  $C_3A$  ortorrômbico superior àquela dos clínqueres convencionais. Ambos clínqueres foram produzidos na mesma planta (indústria), utilizando a mesma matéria prima e processo de produção.

Já o clínquer C80-O20, considerado rico em  $C_3A$  cúbico, foi produzido em uma localidade diferente dos demais, onde foram utilizadas matérias primas diferentes, não sendo utilizado coprocessamento de resíduos em sua produção.

Os ensaios utilizados para caracterização destes clínqueres e resultados são apresentados nos itens 4 e 5, respectivamente.

#### 4.1.2. Sulfato de cálcio

Foi utilizado um sulfato de cálcio P.A., aqui chamado de gipsita pura, da marca Dinâmica com 98% de pureza. Os ensaios utilizados para caracterização deste material e resultados também são apresentados nos itens 4 e 5.

#### 4.1.3. Agregado miúdo

Para a moldagem das argamassas, foram utilizadas areias de natureza quartzosa na granulometria grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100), de acordo com os padrões da NBR 7214 (2015). Esta areia atende os padrões requeridos para as normas de ataque por sulfato NBR 13583 (2014) e ASTM 1012 (2015).

#### 4.1.4. Sulfato de sódio

Para a solução, foi utilizado um sulfato de sódio da marca Quirey do Brasil, com 99,5% de pureza.

### 4.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O trabalho realizado consistiu em estudar os cimentos com diferentes relações de  $C_3A$  cúbico/ortorrômbico em estado anidro, assim como em argamassa e pastas:

- Anidro (Fase 1 – Caracterização dos materiais): esta fase teve o intuito de caracterizar os materiais utilizados neste trabalho. Foram empregadas várias técnicas experimentais, incluindo: difração de raios X com análise de Rietveld (DRX quantitativa), superfície específica através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), granulometria a laser e demais ensaios padrões de caracterização do cimento;
- Em argamassa (Fase 2 – Investigação da influência da formação da etringita

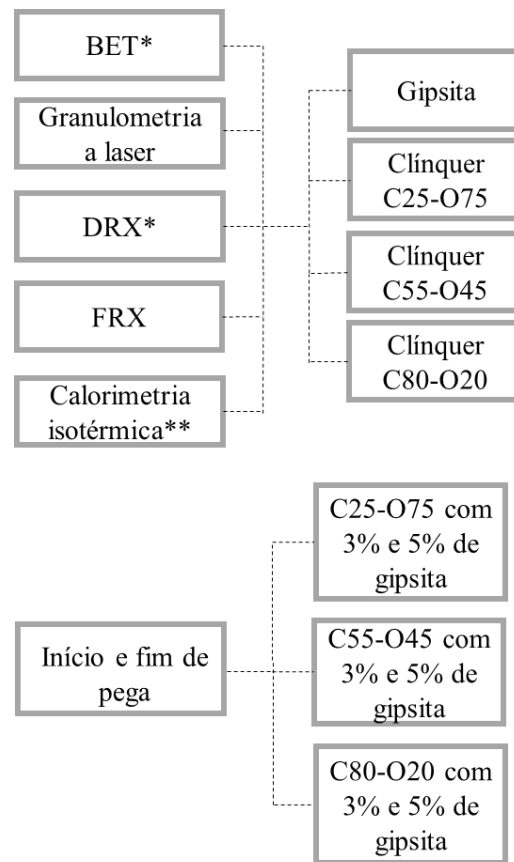
secundária frente à expansibilidade e resistência à compressão): foi determinada a influência da formação da etringita secundária através de ensaios de expansão de barras de argamassa prismáticas e ensaios de compressão em cubos, ambos expostos à uma solução de sulfato de sódio, os quais foram comparados com cubos deixados em água com cal, como referência. As argamassas também foram caracterizadas perante sua consistência.

- Em pasta (Fase 3 – Investigação qualitativa da etringita secundária): foram observados os produtos da reação entre o sulfato de sódio e pastas moldadas com os cimentos analisados, através de difração de raios X, realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

#### 4.2.1. FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os ensaios utilizados para caracterizar os materiais (clínquer, gipsita), assim como suas características e finalidades se encontram descritos a seguir. As atividades desenvolvidas constam na Figura 15.

Figura 15: Variáveis de análise dos ensaios na Fase 1



\*O ensaio não avaliou a gipsita

\*\* A calorimetria analisou diversas combinações entre os clínqueres e a gipsita

Fonte: do autor

#### 4.2.1.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método de BET se baseia na adsorção de nitrogênio pela amostra, considerando as irregularidades e porosidades das partículas. A amostra é submetida a um vácuo, para que, em sequência, seja exposta à diferentes pressões parciais de adsorção de gases conhecidos. Primeiro, as amostras são secas em estufa a 100°C por 24 h, na sequência as amostras são inseridas em uma mufla e se mantém a 300 °C por 2h em vácuo, para o clínquer, e 70°C por 15 min para a gipsita. A medição é feita no equipamento que realiza o ensaio através do método de BET através da quantidade de gás adsorvida na superfície do pó versus a pressão inicial.

A medição da área específica através do método de BET foi realizada no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso do aparelho Beckman Coulter SA 3100. A medição da área superficial foi feita com nitrogênio com 99,99%

de pureza.

#### 4.2.1.2. Granulometria a laser

A granulometria a laser afere a granulometria das partículas medindo a variação angular da intensidade da luz espalhada à medida que um raio laser atravessa a amostra de partículas dispersas. As partículas maiores dispersam a luz em pequenos ângulos e as pequenas dispersam em ângulos maiores. As dispersões angulares são então analisadas para calcular o tamanho das partículas, usando a teoria Mie de dispersão da luz (MALVERN, 2017). Os tamanhos das partículas são relatados como um diâmetro de esfera equivalente àquela dispersão angular gerada. O tamanho das partículas e a sua área superficial tem influência direta na cinética de hidratação e, conseqüentemente, nas propriedades reológicas e mecânicas da pasta (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

A granulometria a laser foi feita no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso do aparelho CILAS 1180. A amostra foi fluidizada por via úmida, em meio líquido à base de álcool isopropílico com o auxílio de ultrassom para dispersar as partículas na frequência de 38 kHz com potência de 20 W por 60 s.

#### 4.2.1.3. Difração de raios X (DRX)

O fenômeno ocorre quando feixes de raios X monocromáticos incidem sobre um material cristalino ou amorfo. Os elétrons dos átomos do material vibram com a mesma frequência que o feixe incidente, emitindo raios X em todas as direções. Quando moléculas cristalinas são expostas a tal radiação, cada átomo se torna uma fonte de emissão de radiação e, devido ao seu arranjo cristalino, ocorrem interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas, garantindo uma identidade àquele composto específico através de picos característicos. A complementação das ondas esféricas geradas pelos átomos em diferentes profundidades do material ocorrerá apenas em determinados ângulos. Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg:

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (14)$$

Onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência do raios X,  $n$  é a ordem de difração

(usualmente 1) e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (monocromático) (CULLITY, 2001). Devido à ausência de periodicidade na estrutura molecular de materiais amorfos, estes não podem ser detectados por essa técnica.

O ensaio de caracterização através da DRX foi realizado com o material em formato de pó, passante na peneira #200 (abertura de 0,075 mm). O ensaio foi realizado com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas das amostras, bem como identificar os teores de  $C_3A$  cúbico e ortorrômbico dos cimentos utilizados. Para isso, foi necessário a quantificação destes teores através do método de Rietveld. Os ensaios foram feitos com o equipamento D2 PHASER, da marca BRUKER, com o intervalo de  $10^\circ$  à  $70^\circ$ , no passo 0,0070 [ $^\circ 2\theta$ ] e Energia 8,86 KeV (Cu), e a análise de Rietveld foi feita por meio do software X'Pert HighScore Plus.

#### 4.2.1.4. Fluorescência de Raios X (FRX)

O método da fluorescência de raios X (FRX) é utilizado para análises químicas de rotina, relativamente não destrutivas. A relativa facilidade de utilização, além do baixo custo da preparação das amostras tornam este um dos métodos mais amplamente utilizados para análise de elementos químicos em rochas, minerais e sedimentos.

Quando os materiais são expostos a raios X de curto comprimento de onda, ou a raios gama, pode ocorrer a ionização de seus átomos, onde um ou mais elétrons presentes nas orbitais internas dos átomos se desalojam, quando a energia da radiação é suficientemente intensa para isso. Desta maneira o átomo torna-se instável fazendo com que elétrons em orbitais superiores "caiam" no orbital inferior para suprir a ausência do elétron interno perdido. Quando isso acontece, a energia é liberada na forma fótons devido à diminuição da energia de ligação do orbital interno do elétron em comparação com o orbital externo. Assim, o material emite uma radiação característica, que pode ser identificada de forma a caracterizar os tipos de átomos presentes (GUTHRIE, M., 2012).

A maioria dos instrumentos comercialmente disponíveis possui uma capacidade limitada em medir com precisão a abundância de elementos com número atômico menor que 11. Além disso, as análises de FRX não podem distinguir os íons do mesmo elemento em diferentes estados de valência.

As análises de Fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e um espectrômetro da marca



Shimadzu, modelo XRF – 1800 com fonte de radiação de Rh, potência de 4 kW, operado em 40kV e 80mA. Foram elaboradas pastilhas com 3g de amostra e 3g de ácido bórico (material ligante), compactadas a 20 MPa de pressão, em prensa hidráulica uniaxial.

#### 4.2.1.5. Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica avalia as reações exotérmicas geradas durante o processo de hidratação do cimento, permitindo assim a identificação das fases e também a mensuração do calor total gerado. O ensaio foi realizado em um microcalorímetro de condução Tam Air, da marca TA Instruments, de oito canais, no laboratório de materiais e da tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC), da UFRGS. A calorimetria foi utilizada com intuito de caracterizar o calor de hidratação dos cimentos avaliados.

O calorímetro foi calibrado estabilizando sua linha de base por, no mínimo, 30 minutos. A temperatura do sistema foi mantida constante em  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$  durante todo o período de aquisição dos dados. A sala em que o calorímetro estava acomodado também mantinha uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . O procedimento adotado consistiu, primeiramente, na mistura dos clínqueres com a gipsita. Antes da mistura, o material foi pesado e colocado em sacos. Em seguida, os sacos foram agitados, sempre pelo mesmo operador, em movimentos circulares durante 30 segundos. Já com a água previamente pesada e inserida na ampola onde foi realizada a mistura, o material seco (mistura dos clínqueres com as gipsitas) foi adicionado. A mistura foi executada com um auxílio de um misturador automático, na frequência de 400 rpm aproximadamente, por 2 minutos. Assim que cumprido o procedimento, as ampolas com o material foram inseridas imediatamente nos canais do calorímetro. Os ensaios foram mensurados por 72 horas. Os resultados de taxa de calor (mW/g) e calor liberado (J/g) foram normalizados mediante à massa de material ligante, a soma da massa do clínquer e da gipsita de cada composição proposta aqui neste trabalho. Todos os materiais utilizados foram pesados em uma balança com 4 casas decimais de precisão, programada em gramas. A água utilizada era uma água Milli-Q, com alto grau de pureza.

As quantidades de materiais, bem como a proporção entre os mesmos são apresentados na Tabela 7.

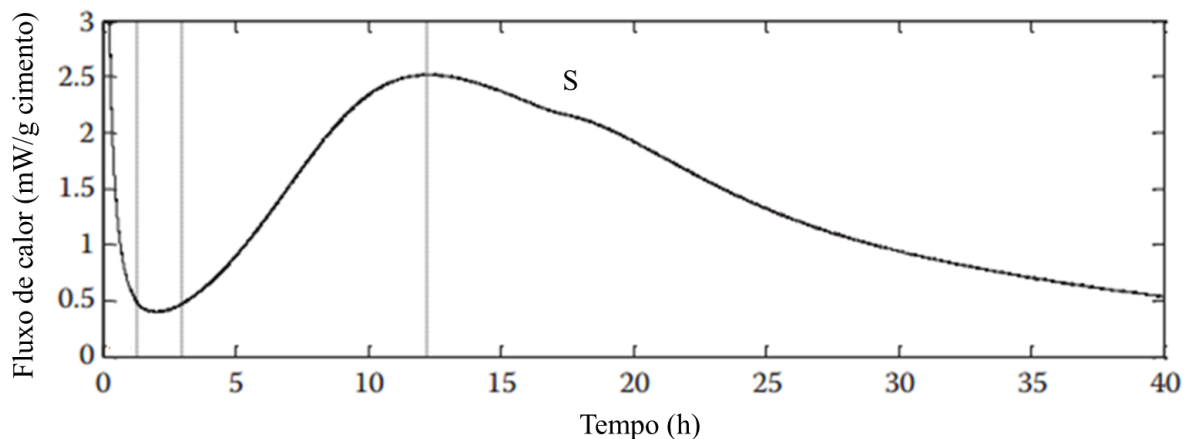
Tabela 7: Proporção de materiais empregadas nos ensaios de calorimetria

	Gipsita (%)	Gipsita (g)	Clínquer (g)	Água (g)
C25-O75	1	0,0137	1,3657	0,6207
	3	0,0402	1,3391	0,6207
	5	0,0657	1,3136	0,6207
	7	0,0902	1,2891	0,6207
C55-O45	1	0,0137	1,3657	0,6207
	3	0,0402	1,3391	0,6207
	5	0,0657	1,3136	0,6207
	7	0,0902	1,2891	0,6207
C80-O20	1	0,0137	1,3657	0,6207
	3	0,0402	1,3391	0,6207
	5	0,0657	1,3136	0,6207
	7	0,0902	1,2891	0,6207

Fonte: do autor

Através deste ensaio foi determinado o teor ótimo de gipsita, o qual foi avaliado a partir da mistura que obteve o maior calor acumulado, sendo, teoricamente, a mais reativa e, portanto, apresentando o menor potencial de formação de monossulfato e posteriormente de formação de etringita secundária. Como exposto por Scrivener *et al.* (2016), o uso do calor de hidratação para determinar o teor ótimo de sulfatos é uma alternativa aos testes baseados em resistência à compressão para determinar o teor de gipsita com o intuito de controlar o tempo de pega. Também foi levada em consideração a intensidade do pico de consumo de sulfato, ilustrado no ponto S da Figura 16, que está relacionado à hidratação dos aluminatos, o que pode representar uma menor formação de monossulfatos e, por consequência, uma possível maior formação de etringita secundária. Também foi escolhido um teor inferior ao ótimo, com o intuito de se estimular a produção de monossulfato e, conseqüentemente, propiciar uma maior formação de etringita secundária.

Figura 16: Pico de consumação do sulfato indicado pela letra S



Fonte: Adaptado de (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016)

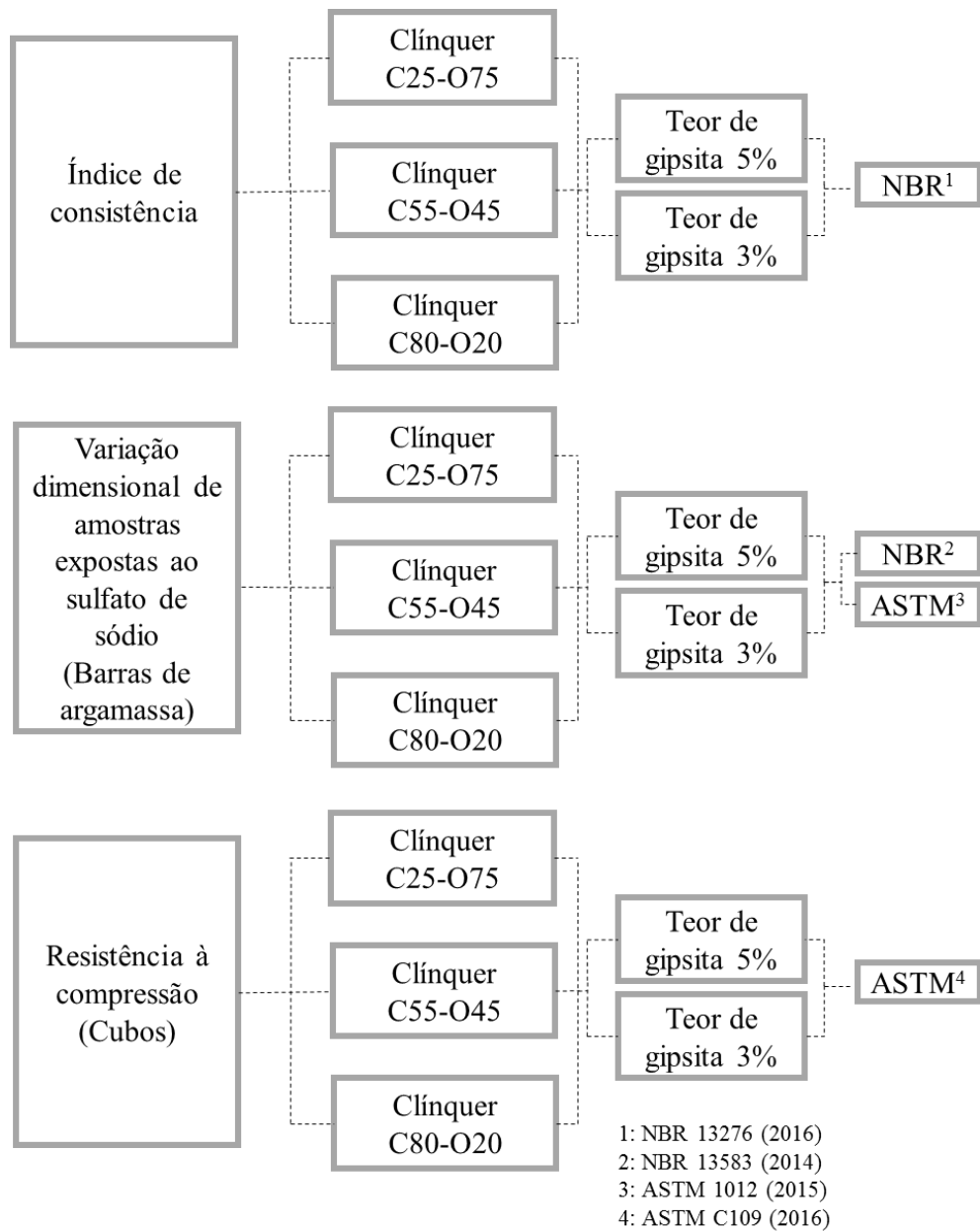
#### 4.2.1.6. Tempo de pega

O ensaio foi realizado seguindo as prescrições da norma NM 09 (2003). A amostra de pasta é penetrada por uma agulha e a penetração da mesma é medida através da força aplicada. O tempo de pega inicial é determinado quando a mistura atinge a resistência à penetração da agulha com uma carga igual a 3,4 MPa, este é o momento em que a pasta começa a dar sinais de endurecimento e a agulha passa a apresentar menores profundidades de penetração. Já o tempo de pega final é determinado a partir do momento em que pasta atinge a resistência à 27,6 MPa, que é determinada através da penetração do amostrador (agulha). Em termos práticos, isto ocorre quando a agulha não consegue penetrar mais na amostra.

#### 4.2.2. FASE 2: INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA SECUNDÁRIA FRENTE À EXPANSIBILIDADE E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para o desenvolvimento da Fase 2, inicialmente foi determinado o índice de consistência das argamassas moldadas para cada ensaio. A seguir, foi avaliada a influência da formação da etringita secundária através de ensaios de expansão de barras de argamassa prismáticas expostas à uma solução de sulfato de sódio, sendo estas comparadas com argamassas deixadas em água com cal. Também foram realizados ensaios de resistência à compressão em cubos, expostos às mesmas soluções citadas anteriormente. A Figura 17 ilustra os ensaios realizados, os quais são descritos a seguir.

Figura 17: Variáveis de análise dos ensaios na fase 2



Fonte: do autor

#### 4.2.2.1. Índice de consistência

O ensaio consiste em avaliar o espalhamento da argamassa, de forma a quantificar sua consistência e, de maneira indireta, sua trabalhabilidade. Este ensaio foi realizado seguindo as prescrições da norma brasileira NBR 13276 (2016), que consistiu em encher um molde tronco cônico com a argamassa a ser testada e em seguida, com um soquete metálico, aplicar 15, 10 e 5 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos, respectivamente, na primeira, segunda e terceira camadas. Após o enchimento, a superfície do molde tronco cônico foi rasada. Em

seguida, com o auxílio da manivela da mesa, esta foi movimentada verticalmente de modo que a mesma subisse e caísse 30 vezes dentro de um período de 30 segundos. Imediatamente após o fim das batidas, foram realizadas, com o auxílio de um paquímetro, três medições em seu diâmetro. A média destas medidas representou o índice de consistência da argamassa. Todas as amostras foram testadas no mesmo dia, com o intuito de mitigar possíveis variações associadas à umidade e temperatura.

#### 4.2.2.2. Expansão em barras de argamassa submersas em solução de sulfato de sódio

Com o intuito de avaliar cimentos com diferentes proporções de polimorfos de  $C_3A$  frente aos efeitos do ataque por sulfato, foram realizados os seguintes ensaios:

- Expansão em barras de argamassa submersas em solução de sulfato de sódio: o processo expansivo foi avaliado seguindo os requisitos da NBR 13583 (2014). O método de ensaio foi descrito no item 3.4;
- Expansão em barras de argamassa submersas em solução de sulfato de sódio: o processo expansivo foi avaliado seguindo os requisitos da ASTM 1012 (2015). O método de ensaio foi descrito no item 3.4.

#### 4.2.2.3. Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em cubos de  $5 \times 5 \times 5$  cm, de acordo com a ASTM C109 (2016), com o intuito de avaliar a influência da formação de etringita frente à resistência à compressão. Os traços utilizados nas misturas foram os mesmos do ensaio de ataque por sulfatos da ASTM 1012 (2015).

A norma americana de resistência à compressão foi escolhida, ao invés da norma brasileira, pelo fato de que os cubos demandam um menor volume de material e os resultados do ensaio de resistência à compressão se mostram menos variáveis.

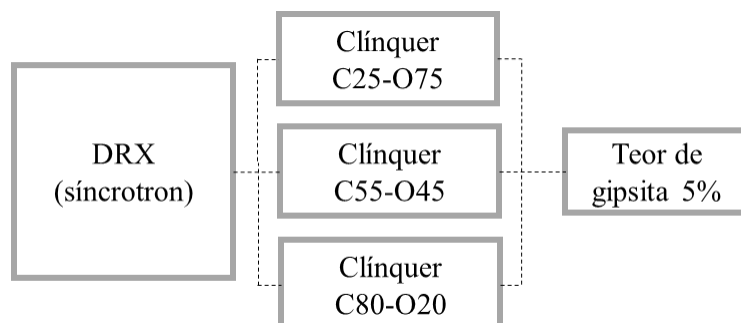
A moldagem foi realizada em duas etapas. Inicialmente preencheu-se a fôrma até a metade, realizando o adensamento em mesa vibratória durante 30 segundos. Após o completo preenchimento das amostras as mesmas foram adensadas por mais 30 segundos. O método de vibração foi definido a partir de trabalhos preliminares, onde se observou o maior tempo de

vibração sem que ocorresse a segregação dos agregados no fundo da fôrma. O processo de mistura foi realizado em argamassadeira de eixo vertical durante 4 minutos, alternando em velocidade lenta e rápida, seguindo os critérios da norma. Ao completar o procedimento de moldagem, o corpo de prova foi mantido em cura com umidade superior a 95%, à temperatura de  $23 \pm 2$  °C, em câmara úmida. Após 24 horas, os corpos de provas foram desmoldados e armazenados novamente, uma parte em água saturada com cal e outra em solução de sulfato sódio (50g/L), conforme a norma ASTM 1012 (2015). A resistência à compressão foi determinada nas mesmas idades em que foram medidas as dimensões das barras, portanto, com 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas, e posteriormente aos 4, 6, 9, e 12 meses. A norma americana exige que 2 cubos sejam rompidos em cada uma das idades. Também estabelece que o intervalo máximo permitido para as resistências à compressão entre amostras nas mesmas idades é de 7,6%, quando o ensaio é realizado com dois cubos. Foi utilizada uma prensa EMIC DL 20000, com célula de carga acoplada de 200 kN com precisão de 1 N, e com um deslocamento de 900N/segundo. O ensaio foi realizado no LAMTAC, na UFRGS.

#### 4.2.3. FASE 3: ANÁLISE QUALITATIVA DA ETRINGITA SECUNDÁRIA

Na Fase 3 foram observados os produtos da reação entre o sulfato de sódio e pastas moldadas com os cimentos analisados, através de difração de raios X. Os ensaios foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As variáveis analisadas na fase 3 constam na Figura 18.

Figura 18: Variáveis de análise dos testes na fase 3



Fonte: do autor

Para que os fenômenos na escala macro possam ser entendidos, é necessário também compreender as características microestruturais dos materiais que sofreram ataques por sulfato. Assim, ensaios em pasta foram realizados para verificar os produtos formados durante a

hidratação/formação de etringita secundária a partir do ataque externo por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Para tanto, foram realizadas misturas com os 3 clínqueres avaliados e a adição de 5% de gipsita P.A., dispostos em pasta com relação a/c de 0,60, em formato de disco (100mm de diâmetro), conforme Figura 19. Estas amostras foram submersas na solução de 10% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a uma temperatura de  $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 20. Os clínqueres C25-O75 e C55-O75 foram expostos à essas condições por 28 dias, enquanto que o clínquer C80-O20, ficou exposto por 14 dias, em função do atraso no recebimento deste material. A elaboração das pastas seguiu os mesmos procedimentos exigidos para a moldagem das barras prismáticas do ensaio da NBR 13583 (2014). Amostras “referência” foram deixadas em água saturada com cal, nas mesmas condições de temperatura, e também nas mesmas idades, para título de comparação.

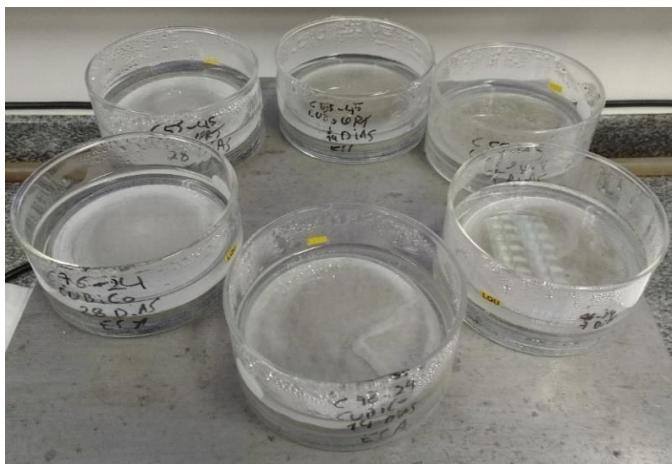
As amostras foram moldadas de forma que todas atingiram a idade desejada para os testes no dia exato de ensaio, eliminando a necessidade de se parar a hidratação. As amostras em pasta posteriormente foram moídas, e peneiradas em peneira #150 (abertura de 0,105mm), e utilizadas no ensaio de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas). Durante todo o processo de cura e transporte das amostras as mesmas foram protegidas para reduzir sua exposição ao ar e evitar carbonatação conforme orientações de SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH (2016).

Figura 19: Cápsula contendo amostras de pasta dos cimentos



Fonte: do autor

Figura 20: Cápsulas contendo amostras de pasta dos cimentos imersas em solução de sulfato de sódio a 40°C



Fonte: do autor

#### 4.2.3.1. Difração de Raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

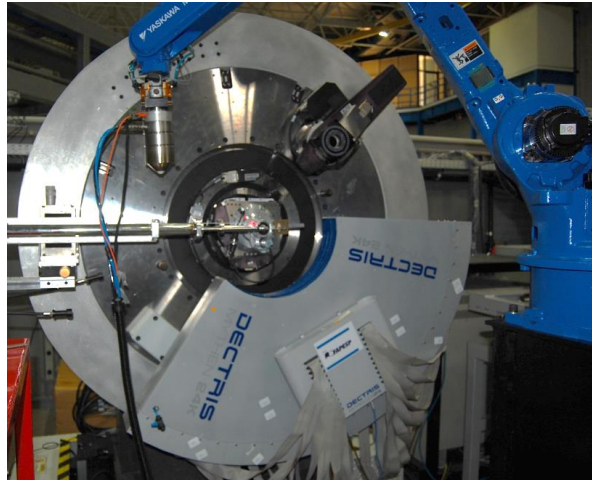
O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é um complexo que dispõe de linhas de luz para o estudo de microscopia, espectroscopia, microtomografia, difração de raios X, entre outros, localizado no campus do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, em Campinas, São Paulo. Nele, utiliza-se a luz síncrotron de segunda geração, que consiste na aceleração de feixes de elétrons na parte interna do laboratório, onde são espalhados os raios X para várias linhas receptoras, chamadas linhas de luz, as quais configuram estações de trabalho.

Os efeitos do ataque por sulfato externo são tipicamente avaliados a partir de mudanças físicas no comprimento, massa e resistência à compressão das amostras. No entanto, tais métodos não avaliam as interações químicas responsáveis por tais mudanças. A difração de raios X em laboratório de luz síncrotron permite essa análise (STROH; MENG; EMMERLING, 2015).

Para a análise das amostras por difração de raios X, foi utilizada a linha XRD1, que é dedicada a técnicas com amostras em pó (foram utilizadas pastas de cimento endurecidas e moídas). O equipamento é ilustrado na Figura 21.



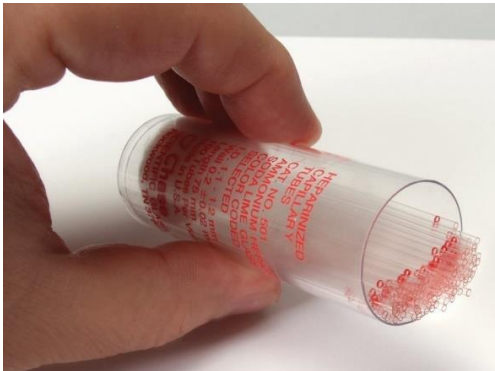
Figura 21: Difratorômetro (3-circle) na Linha de Luz XRD1, com amostra acoplada



Fonte: do autor

As misturas em pó foram acomodadas em um tubo capilar, conforme ilustrado na Figura 22 e na Figura 23. Após esse procedimento, os tubos foram acoplados ao equipamento, como mostrado na Figura 24.

Figura 22: Tubo capilar necessário para acomodação das amostras para o XRD1



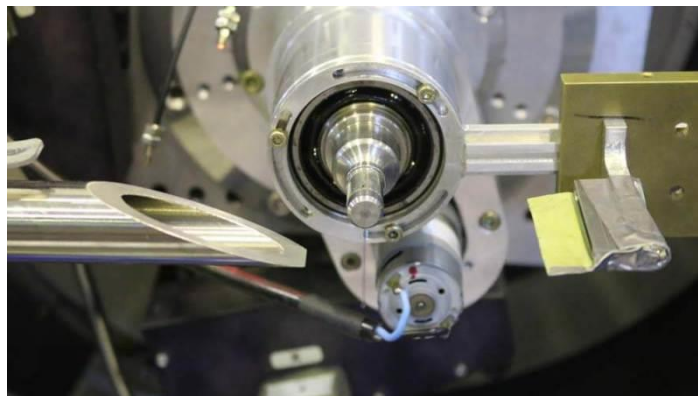
Fonte: (PRO BIOMED, 2017)

Figura 23: Acomodação das amostras no tubo capilar



Fonte: do autor

Figura 24: Capilar montado em um suporte de aço inoxidável ferromagnético conectado ao difratômetro



Fonte: (SINCROTRON, 2017)

## 5. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentadas a análise e a discussão dos resultados obtidos nos ensaios executados no programa experimental, descritos no Capítulo 4.

### 5.1.FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

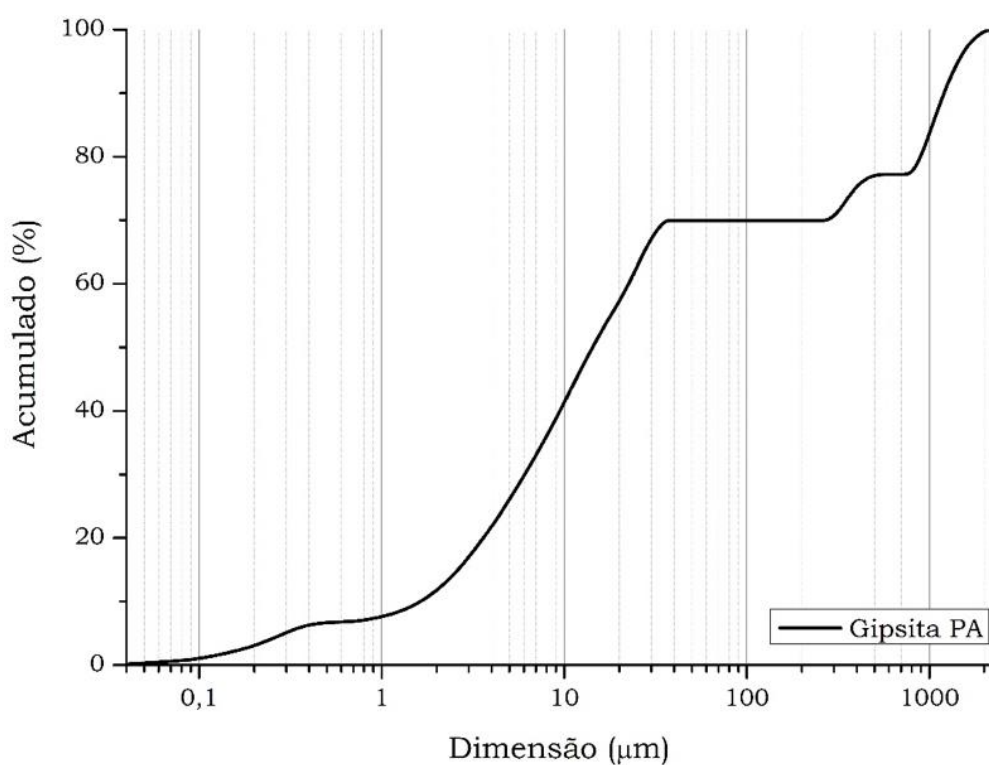
#### 5.1.1. Gipsita

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização da gipsita.

##### 5.1.1.1. Granulometria a laser

A curva granulométrica deste material, assim como o diâmetro dos fatores cumulativos característicos são encontrados na Figura 25 e na Tabela 8, respectivamente.

Figura 25: Granulometria da gipsita Pura



Fonte: do autor

Tabela 8: Fatores cumulativos característicos da gipsita pura

Gipsita pura			
Diâmetro a 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
9,96	21,81	44,54	24,95

Fonte: do autor

A gipsita apresentou um diâmetro médio de 24,95 $\mu\text{m}$ , possuindo assim uma granulometria ligeiramente superior à dos clínqueres aqui avaliados. Todavia, sua finura não chega a influenciar nas propriedades físicas das misturas avaliadas.

#### 5.1.1.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados das análises químicas por meio do método de fluorescência de raios X, expressos em óxidos percentuais são apresentados Tabela 9.

Tabela 9: Análise química por fluorescência de raios X da gipsita

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
<b>Gipsita P.A. (%)</b>	43,21	0,20	0,12	0,12	56,23

Fonte: do autor

O ensaio de FRX comprova que o material possui um alto teor de pureza, sendo composto de 99,44% de CaO e SO<sub>3</sub>. Os demais constituintes químicos não se apresentam em uma concentração alta o suficiente para exercer algum tipo de influência nas misturas avaliadas.

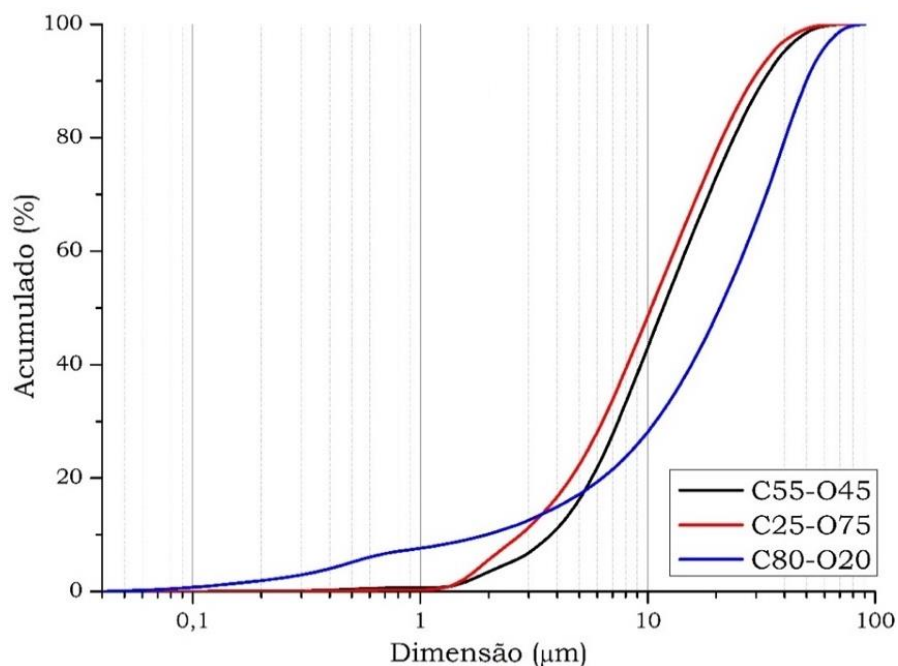
### 5.1.2. Clínqueres

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização dos clínqueres.

#### 5.1.2.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Granulometria a laser

As curvas granulométricas dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20 são encontradas na Figura 26 e os diâmetros característicos e o BET na Tabela 10.

Figura 26: Curva granulométrica dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20



Fonte: do autor

Tabela 10: Fatores cumulativos característicos dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20

Clínquer	Diâmetro a 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro a 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
C55-O45	3,80	11,69	32,10	15,25	3949
C25-O75	2,76	10,35	28,69	13,49	4117
C80-O20	1,94	20,77	49,76	23,94	4685

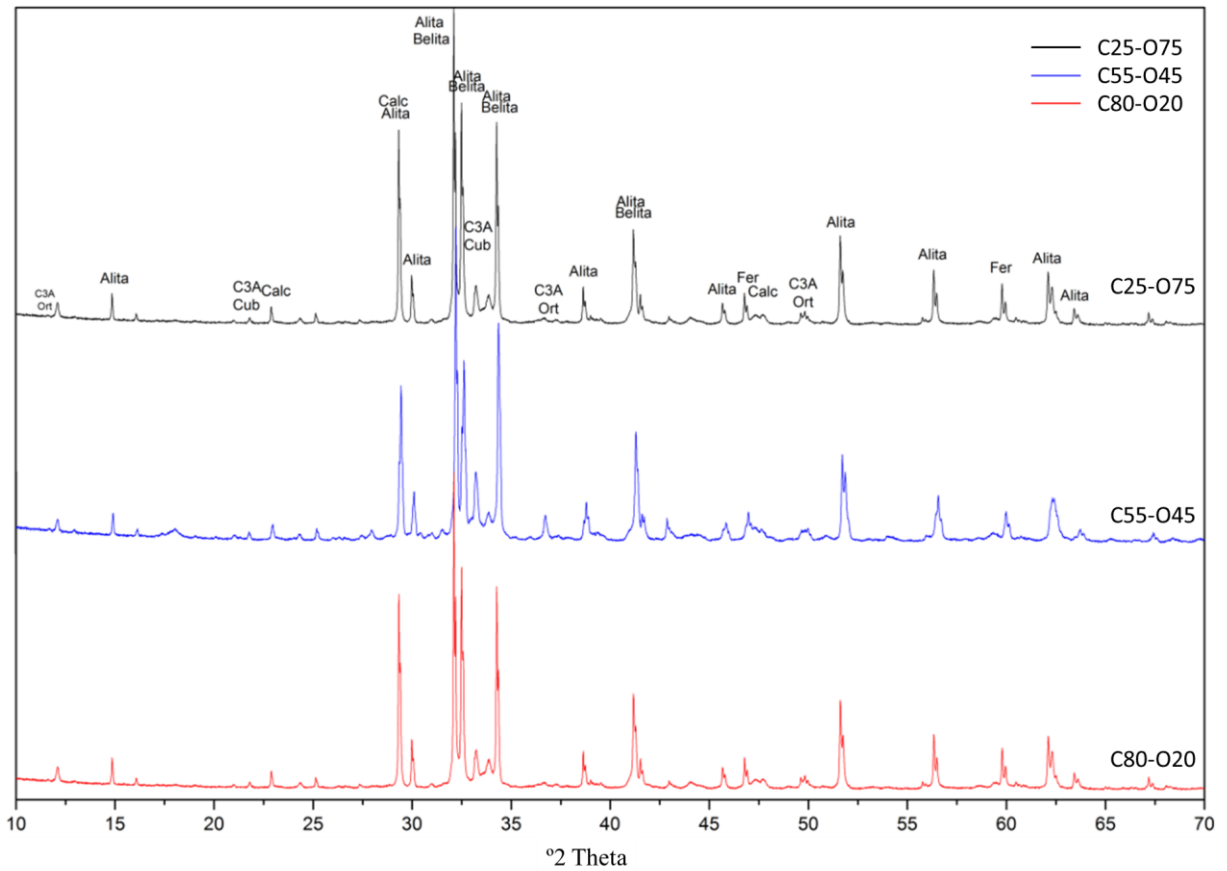
Fonte: do autor

Apesar de possuir um maior diâmetro médio, o clínquer C80-O20 possui a área superficial superior que os demais clínqueres, tal diferença provavelmente está associada ao formato do grão. As áreas superficiais encontradas, assim como os diâmetros médios, se enquadram dentro do usual para materiais cimentícios (HEWLETT, 2004).

#### 5.1.2.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 27 apresenta os difratogramas dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20. A descrição das fases identificadas, encontra-se na Tabela 11.

Figura 27: Difratoograma dos clínquer C25-O75, C55-O45 e C80-O20.



Fonte: do autor

Alita -Silicato Tricálcico

C<sub>3</sub>A Cub - Aluminato Tricálcico (Cúbico)

Belita - Silicato Dicálcico

C<sub>3</sub>A Ort - Aluminato Tricálcico (Ortorrômbico)

Ferrita - Ferro-Aluminato Tetracálcico

Tabela 11: Compostos identificados nos clínqueres anidros

Código PDF (Pattern diffraction file) segundo ICDD	Nome do composto	Fórmula química
00-049-0442	Silicato Tricálcico	3CaO·SiO <sub>2</sub>
00-033-0302	Silicato Dicálcico	2CaO·SiO <sub>2</sub>
00-038-1429	Aluminato Tricálcico (cúbico)	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
00-014-0083	Aluminato Tricálcico (Ortorrômbico)	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
00-030-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	2CaO·(Al, Fe)O <sub>3</sub>

Fonte: do autor

A análise quantitativa por Rietveld dos clínqueres está listada na Tabela 12.

Tabela 12: Fases que compõem os clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20

Amostra	C25-O75 (%)	C55-O45 (%)	C80-O20 (%)
<b>C<sub>3</sub>S</b>	75.83	74.2	72.61
<b>C<sub>2</sub>S</b>	4.63	7.16	10.72
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	7.36	4.94	8.73
<b>C<sub>3</sub>A cúbico</b>	1,98 (~25%)	4,85 (~55%)	5,18 (~80%)
<b>C<sub>3</sub>A ortorrômbico</b>	5,78 (~75%)	4,01 (~45%)	1,51 (~20%)
<b>C<sub>3</sub>A (total)</b>	7.76	8.86	6.69
<b>C<sub>3</sub>A + C<sub>3</sub>S</b>	83.59	83.06	79.3
<b>Óxido de cálcio</b>	0	0.35	0
<b>Hidróxido de cálcio (portlandita)</b>	0.46	1.84	0.87
<b>Óxido de magnésio (periclase)</b>	2.96	2.64	0.38
<b>Sulfato de potássio</b>	1.01	0	0

Fonte: do autor

Os teores totais de C<sub>3</sub>A diferem entre as 3 amostras, crescendo-se aproximadamente 1% a sua quantidade total nesta sequência C80-O20<C25-O75<C55-O45, sendo estes 7%, 8% e 9%, respectivamente. O teor de C<sub>4</sub>AF também se diferencia, sendo de 7,36% para o clínquer C25-O75, de 4,94% para o clínquer C55-O45 e 8,73% para o clínquer C80-O20. Tais teores de C<sub>3</sub>A, quando somados aos teores de C<sub>3</sub>S, podem revelar tendências à uma maior reatividade nas pastas avaliadas. O clínquer C80-O20 apresenta um teor de 79,3% de C<sub>3</sub>A + C<sub>3</sub>S, uma concentração inferior à dos demais, de 83,59% e 83,06% para os clínqueres C25-O75 e C55-O45, respectivamente, o que pode refletir em um menor tempo de pega, índice de consistência e também em uma maior liberação de calor inicial.

Os teores de belita (C<sub>2</sub>S) também se diferem, sendo de 4,63% para o clínquer C25-O75, 7,16% para o C55-O45 e 10,72% para o C80-O20. Tal diferença pode se refletir no ensaio de resistência à compressão em idades acima dos 28 dias. Já os teores de alita (C<sub>3</sub>S) são similares, sendo de 75,83% para o clínquer C25-O75, de 74,20% para o clínquer C55-O45 e 72,61% para

o clínquer C80-O20.

### 5.1.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

De forma a complementar os ensaios de difração de raios X e caracterizar os clínqueres estudados, foram feitas análises químicas por meio do método de fluorescência de raios X, expressos em óxidos percentuais. Os resultados são apresentados Tabela 13.

Tabela 13: Análise química por fluorescência de raios X dos clínqueres C25-O75, C55-O45 e C80-O20

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	PF
<b>C25-O75 (%)</b>	64,16	19,95	2,95	4,87	1,03	1,06	3,30	0,70
<b>C55-O45 (%)</b>	64,68	20,60	2,58	4,44	1,16	1,17	3,03	0,70
<b>C80-O20 (%)</b>	72,43	14,72	4,90	4,50	1,41	0,42	0,40	0,80

Fonte: do autor

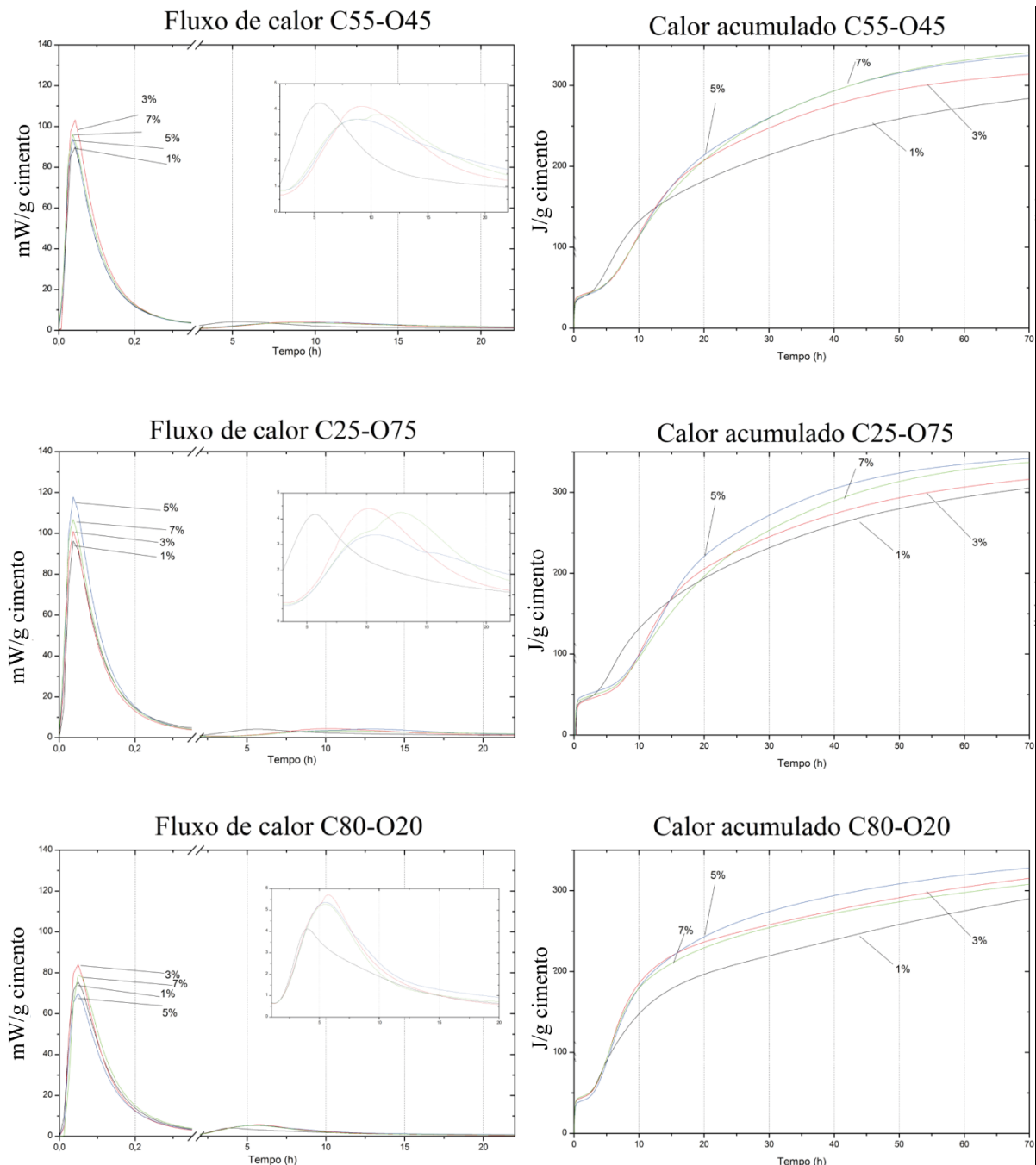
Através da fluorescência de raios X é possível constatar que as proporções dos elementos que compõem as amostras obtidas se encontram dentro das concentrações usuais esperadas para um clínquer anidro (MEHTA; MONTEIRO, 2014). As semelhanças observadas nas composições dos clínqueres C25-O75 e C55-O45 estão associadas à sua matéria prima e processos de produção semelhantes, conforme exposto no item 4.1.1.

## 5.1.3. Composição dos cimentos

### 5.1.3.1. Calorimetria

Com o intuito de observar as características relativas ao calor de hidratação e compor os cimentos a serem avaliados nas etapas seguintes, a partir da definição do teor ótimo de gipsita, foram feitos ensaios calorimétricos com diferentes teores de gipsita (Figura 28). O fluxo de calor foi aferido dividindo o calor emitido (mW) pela massa de cimento (g cimento).

Figura 28: Calorimetria dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20 com diferentes teores de gipsita (1%, 3%, 5% e 7%)



Fonte: do autor

O clínquer C25-O75 com 5% de gipsita apresentou um maior pico principal, sendo 14,28% maior que o do clínquer C55-O45 e 41,1% maior que o clínquer C80-O20, mesmo com este possuindo uma maior área superficial, em concordância com o encontrado por Dubina *et al.* (2014) e Kirchheim *et al.* (2008), que afirmam que o  $C_3A$  ortorrômbico demonstra uma maior reatividade, na presença de gipsita, em comparação com o  $C_3A$  cúbico. Ademais, os maiores valores de picos principais encontrados nas misturas com o clínquer C25-O75, quando comparado ao C55-O45, também podem estar relacionadas à sua maior área superficial.



O somatório dos teores de  $C_3A$  e  $C_3S$  podem estar relacionados à maiores calores acumulados nas misturas (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os clínqueres C55-O45 e C25-O75 apresentaram teores muito semelhantes, com 83,84% e 83,06%, respectivamente, já o clínquer C80-O20 apresentou valores de 79,8%, o que reflete os resultados apresentados na Figura 28.

O teor de 5% de sulfato de cálcio foi escolhido por apresentar, em todos os clínqueres, os maiores valores de calor acumulado, sendo, portanto, esta mistura considerada a mais reativa, tendo, teoricamente, um menor potencial de formação de monossulfatos e posteriormente de formação de etringita secundária, sendo ainda o teor usual utilizado na construção civil (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O teor de 3% de gipsita também foi eleito para sequência dos ensaios, por acreditar-se que um teor reduzido poderia facilitar a formação de monossulfato e conseqüentemente a de etringita secundária.

As composições de clínqueres e gipsita (1%, 3%, 5% e 7%) observadas possuíam uma liberação de calor semelhante àquelas observadas em cimentos convencionais sem adição de material pozolânico, conforme exposto por SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH (2016), com valores entre 200 e 400 J/g de cimento.

Logo, os clínqueres anteriormente denominados C25-O75, C55-O45 e C80-O20, passam a compor cimentos intitulados: C25-O75-G5, C55-O45-G5 e C80-O20-G5, para as misturas com 5% de gipsita e C25-O75-G3, C55-O45-G3 e C80-O20-G3, para as misturas com 3% de gipsita.

### 5.1.3.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

Zhang *et al.* (2002) demonstram que a formação de etringita devido às fontes internas de sulfato ocorre quando a razão  $SO_3/Al_2O_3$  se encontra entre 0,85 e 1,5. Já Fu *et al.* (1997) e Famy *et al.* (1999) afirmam que esta razão deve ser maior que 1,1. Para verificar tais informações, foram montadas a Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 14: Análise química por fluorescência de raios X dos clínqueres C25-O75-G5, C55-O45-G5 e C80-O20-G5

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	PF	SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>C25-O75-G5 (%)</b>	66,32	19,95	2,95	4,87	3,84	1,06	3,30	0,70	0,79
<b>C55-O45-G5 (%)</b>	66,84	20,60	2,58	4,44	3,97	1,17	3,03	0,70	0,89
<b>C80-O20-G5 (%)</b>	74,59	14,72	4,90	4,50	4,22	0,42	0,40	0,80	0,94

Fonte: do autor

Tabela 15: Análise química por fluorescência de raios X dos cimentos C25-O75-G3, C55-O45-G3 e C80-O20-G3

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	PF	SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>C25-O75-G3 (%)</b>	65,46	19,95	2,95	4,87	2,72	1,06	3,30	0,70	0,56
<b>C55-O45-G3 (%)</b>	65,98	20,60	2,58	4,44	2,85	1,17	3,03	0,70	0,64
<b>C80-O20-G3 (%)</b>	73,73	14,72	4,90	4,50	3,10	0,42	0,40	0,80	0,69

Fonte: do autor

Verificou-se que os cimentos C55-O45-G5 e C80-O20-G5 se incluem dentro da faixa de risco descrita por Zhang *et al.* (2002), podendo apresentar formação de etringita em função do ataque por sulfato interno. Os demais cimentos, teoricamente não estariam susceptíveis ao ASI, com base nestes autores.

#### 5.1.4. Tempo de pega de acordo com a NM 09 (2003)

Os tempos de início e fim de pega das pastas moldadas com os clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, nas duas proporções de gipsita podem ser observados Tabela 16.

Tabela 16: Tempos de início e fim de pega das pastas moldadas com os clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita

	C55-O45-G5	C55-O45-G3	C25-O75-G5	C25-O75-G3	C80-O20-G5	C80-O20-G3
Início de pega (min)	170	140	250	175	160	160
Fim de pega (min)	285	195	350	245	255	250

Fonte: do autor

As pastas com 3% de concentração de gipsita obtiveram tempos de pega até aproximadamente 32% inferiores que às aquelas com a concentração de 5%. O clínquer C55-O45 apresentou resultados de início e fim de pega aproximadamente 20% menores que a média dos demais clínqueres. Kirchheim *et al.* (2008), observou que, quando em contato com gipsita, a forma cristalina ortorrômbica do C<sub>3</sub>A produzido sinteticamente, poderia demonstrar tempos de pega mais rápidos, o que não ocorreu com o clínquer C25-O75 neste trabalho. Hewlett *et al.* (2004) citam que o tempo de pega também pode estar associado à finura da matriz cimentícia, além de

sua composição química, o que está em concordância com os resultados obtidos para o clínquer C80-O20, que obteve a maior área superficial em comparação com os demais clínqueres. Todavia, a diferença entre as áreas superficiais dos clínqueres C25-O75 e C55-O45 é de apenas 4,25%, enquanto que seus tempos de pega apresentaram diferenças significativas. Nesta comparação entre estes dois clínqueres, a área superficial parece não ser um fator preponderante, uma vez que mesmo com uma maior área superficial, as misturas com o clínquer C25-O75 obtiveram maiores tempos de pega.

Todos os procedimentos de moldagem foram realizados em um tempo inferior ao menor tempo de pega inicial obtido, de 140 minutos para o clínquer C55-O45 com concentração de 3% de gipsita.

## 5.2.FASE 2: INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA SECUNDÁRIA FRENTE À EXPANSIBILIDADE, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

### 5.2.1. Índice de consistência

Os resultados dos ensaios relativos ao índice de consistência das diferentes argamassas preparadas com cimentos compostos por clínqueres e proporção de 5% e 3% de gipsita, são apresentados na Tabela 17 e Tabela 18. Os ensaios foram realizados utilizando os traços estabelecidos pela ASTM 1012 (2015) e a NBR 13583 (2014) (como explicado no Item 3.4), ambos referentes ao ensaio de ataque por sulfato.

Tabela 17: Índice de consistência dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita. Traços elaborados seguindo a norma ASTM 1012 (2015)

	ASTM					
	C55-O45-G5	C55-O45-G3	C25-O75-G5	C25-O75-G3	C80-O20-G5	C80-O20-G3
Medida 1 (mm)	190	185	220	230	240	220
Medida 2 (mm)	180	185	210	235	235	220
Medida 3 (mm)	190	175	215	220	240	230
Média (mm)	<b>186,67</b>	<b>181,67</b>	<b>215,00</b>	<b>228,33</b>	<b>238,33</b>	<b>223,33</b>

Fonte: do autor

Tabela 18: Índice de consistência dos clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, moldados com 5% e 3% de gipsita. Traços elaborados seguindo a norma NBR 13583 (2014)

	NBR					
	C55-O45-G5	C55-O45-G3	C25-O75-G5	C25-O75-G3	C80-O20-G5	C80-O20-G3
Medida 1 (mm)	260	240	250	265	295	300
Medida 2 (mm)	250	245	250	270	275	295
Medida 3 (mm)	255	240	245	265	305	315
Média (mm)	<b>255,00</b>	<b>241,67</b>	<b>248,33</b>	<b>266,67</b>	<b>291,67</b>	<b>303,33</b>

Fonte: do autor

Os índices de consistência das argamassas confeccionadas conforme a norma brasileira se mostraram significativamente maiores que os verificados em argamassas preparadas conforme a norma americana. No entanto, é necessário ressaltar as diferenças metodológicas entre os traços estabelecidos pelas duas normas e também que não é do escopo deste trabalho realizar uma comparação entre ambas.

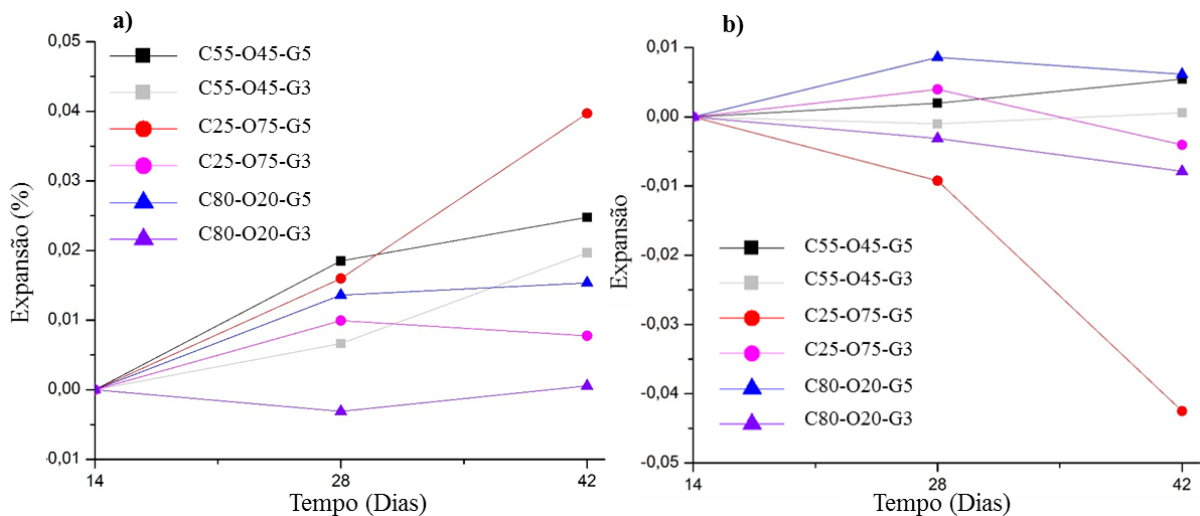
Em geral o clínquer C80-O20 apresentou um maior índice de consistência. Os resultados do método BET indicam que este clínquer possui uma área superficial até 19% maior que a dos demais, o que poderia causar um aumento do consumo de água adsorvida pelos grãos do clínquer e, assim, diminuir sua trabalhabilidade. Ademais, o clínquer C80-O20 apresentou menores proporções  $C_3A+C_3S$ , em comparação ao demais clínqueres, que podem estar associadas à uma menor reatividade inicial e, assim, uma maior trabalhabilidade. Contudo, como exposto por Dubina *et al.* (2014) e Kirchheim *et al.* (2008), o  $C_3A$  ortorrômbico demonstra uma alta suscetibilidade à absorver água, mesmo em baixa umidade relativa. Portanto, os resultados confirmam essa tendência à uma menor trabalhabilidade dos clínqueres com maiores teores desta fase. Complementarmente, é necessário destacar que o clínquer C80-O20 possui origem diferente dos demais clínqueres, o que também pode influenciar nas características de trabalhabilidade.

### 5.2.2. Expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato de acordo com a NBR 13583 (2014)

Os resultados dos ensaios relativos à expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato da NBR 13583 (2014), são apresentados na Figura 29. As idades representadas na figura (em dias), foram contadas a partir do momento em que as barras iniciaram a cura. Os resultados apresentam o grau de expansão dos diferentes tipos de misturas frente à exposição à uma

concentração de 10% de sulfato de sódio, a uma temperatura de  $40 \pm 2$  °C. As barras que apresentavam um comportamento expansivo destoante do restante da população, tiveram seus dados excluídos. Para tanto, foi utilizado o critério de 1 (um) desvio padrão com relação à média. Após a exclusão destes dados, foi feita uma nova média das expansões, com um novo desvio padrão. Os valores das médias finais podem ser observados no apêndice 1.

Figura 29: Expansão das barras de argamassa C55-O45, C25-O75 e C80-O20 imersas em (a) solução de 10% sulfato de sódio e (b) imersas em água com cal, a  $40 \pm 2$  °C, de acordo com o padrão da NBR 13583 (2014), valores em %



Fonte: do autor

Até os 28 dias de exposição, os cimentos C25-O75-G5, C55-O45-G5 e C80-O20-G5, imersos em solução de sulfato de sódio, apresentaram comportamento semelhante, expandindo-se 0,016%, 0,019% e 0,014%, respectivamente. Aos 42 dias, estes mesmos clínqueres, apresentaram expansões, de 0,040%, 0,025% e 0,015%. A mistura C55-O45-G5 apresenta uma expansão aproximadamente 16% superior à da mistura C25-O75-G5, aos 28 dias. Já aos 42 dias a mistura C25-O75-G5 apresenta uma expansão aproximadamente 60% superior à da mistura C55-O45-G5 aos 42 dias.

As amostras C25-O75-G3 e C55-O45-G3, imersas em sulfato de sódio, obtiveram uma expansão inferior às demais, expandindo-se, aos 28 dias, 0,010% e 0,007%, respectivamente. Já a mistura C80-O20-G3, nesta mesma idade, apresentou retração de -0,003%. Aos 42 dias, as misturas C25-O75-G3, C55-O45-G3 e C80-O20-G3 apresentaram expansões de 0,020%, 0,008% e 0,001%, respectivamente. A diminuição do teor de gipsita parece não ter estimulado a formação de monossulfato e, conseqüentemente, a formação de etringita secundária, conforme estabelecido por Monteiro *et al.* (2014).

As misturas C25-O75-G5, C55-O45-G5 e C80-O20-G5, imersas em água com cal,

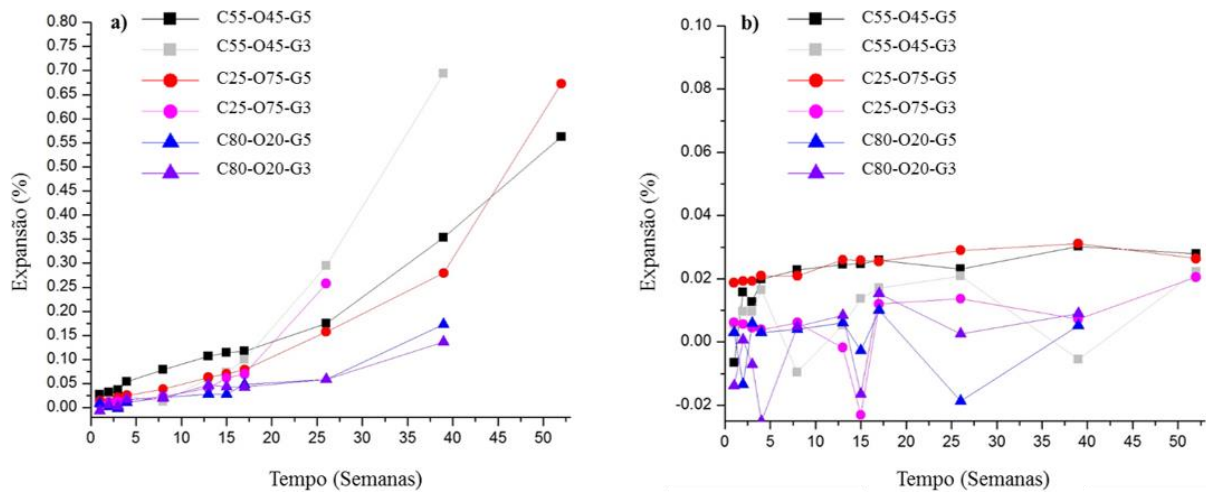
apresentaram variações de tamanho de -0,009%, 0,002%, e 0,009%, aos 28 dias, e de -0,0425%, 0,005%, e 0,0061%, aos 42 dias, respectivamente. As barras apresentaram uma expansão pouco representativa aos 28 dias. As barras feitas com o cimento C25-O75-G5 apresentaram retração, um comportamento usual para o cimento convencional (BULLARD et al., 2011; AÏTCIN; FLATT, R. J., 2015). Já as barras feitas com o cimento C55-O45-G5 e C80-O20-G5 apresentaram um comportamento diferenciado, expandindo-se levemente a invés de retrair. Tal resultado pode estar associado a possibilidade do ataque por sulfato interno nas amostras com adição de 5% de gipsita, no entanto, ensaios específicos para comprovar esta suposição deverão ser realizados. Considerando-se o efeito somado de ambos os gráficos, é possível perceber que os cimentos C55-O45-G5 e C80-O20-G5 obtiveram menores expansões se comparados com o cimento C25-O75-G5.

As amostras C25-O75-G3, C55-O45-G3 e C80-O20-G3, em água com cal, apresentaram variações de dimensão de 0,004%, -0,001% e -0,003%, aos 28 dias, respectivamente. Já aos 42 dias, as mesmas amostras variaram -0,004%, 0,001%, -0,008%, respectivamente. A maior parte das amostras apresentou retração, aos 28 e também aos 42 dias.

### 6.2.3 Expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato de acordo com a ASTM 1012 (2015)

Os ensaios relativos à expansão de argamassas expostas ao ataque por sulfato da ASTM 1012 (2015) são apresentados na Figura 30. As barras que apresentavam um comportamento expansivo destoante do restante da população, tiveram seus dados excluídos utilizando a mesma metodologia apontada no item anterior. Após a exclusão destes dados, foi feita uma nova média das expansões, com um novo desvio padrão, conforme ilustrado no apêndice 1.

Figura 30: Expansão das barras de argamassa C55-O45, C25-O75 e C80-O20, imersas em (a) solução de 5% sulfato de sódio e (b) imersas em água com cal, a  $23 \pm 2$  °C, de acordo com o padrão da ASTM 1012 (2015), valores em %



Fonte: do autor

Os resultados das amostras imersas em solução de sulfato de sódio demonstram que o cimento C55-O45-G5 apresentou uma tendência à expansão 111,25% superior à do cimento C25-O75-G5 aos 28 dias de ensaio. Os resultados estão em concordância com aqueles obtidos nos ensaios de DRX na mesma idade com as mesmas misturas, como será discutido a seguir.

Já na idade de 26 semanas (6 meses), a mistura C55-O45-G5 apresentou uma expansão apenas 14,01% superior àquela do cimento C25-O75-G5. Tal diferença pode estar relacionada à quantidade total de aluminato tricálcico presente nos clínqueres (8,7% para o C55-O45 e 7,8% para o C25-O75), o que podem ter contribuído, em um longo prazo, para uma maior formação de etringita secundária (devido à maior disponibilidade de  $C_3A$ ). Além disso, o índice de consistência da mistura C25-O75-G5 é aproximadamente 30 mm superior ao da C55-O45-G5, o que pode ter gerado uma matriz menos densa e, portanto, mais propensa aos efeitos deletérios da interação entre a pasta e o sulfato de sódio.

Os resultados encontrados para as misturas com 5% de gipsita, com os clínqueres C25-O75 e C55-O45, os quais possuem um teor de  $C_3A$  de 7,8% e 8,7%, respectivamente, foram de 0,153% e 0,175% com idade de 180 dias. Sendo, portanto, valores proporcionais aos encontrados por Ahn (2016), que avaliou o ataque por sulfato com base na ASTM 1012 (2015) e obteve valores similares em amostras com cimento Portland, com teor de 7% de  $C_3A$ , apresentando uma expansão de 0,113% após 180 dias.

As misturas com os cimentos C55-O45-G3 e C25-O75-G3, apresentaram expansões superiores às misturas com 5% de gipsita. Já as amostras de clínquer C80-O20 apresentaram comportamentos oposto, com uma expansão inferior, em ambas as concentrações de gipsita.

Todos os clínqueres submersos em água com cal, em ambas concentrações de gipsita, apresentaram comportamento expansivo, com exceção do clínquer C80-O20-G3, que com 8 semanas apresentou uma retração na ordem de -0,0048%. Horkoss *et al.* (2016), em estudo baseado na norma Europeia EN197, também obteve resultados expansivos em suas barras de argamassas produzidas com cimento (teor total de 4,40% de C<sub>3</sub>A, razão de 95% de C<sub>3</sub>A cúbico para 5% de C<sub>3</sub>A ortorrômbico) quando submersas em água com cal, na temperatura de 20 °C.

As misturas C55-O45-G5 e C25-O75-G5 apresentaram as maiores expansões (0,0280% e 0,0264%, respectivamente) entre as barras com 52 semanas de ensaio imersas em água.

Mesmo se tratando de um ensaio menos acelerado, por possuir uma solução de sulfato de sódio em uma menor concentração, as barras de argamassa testadas utilizando a norma americana tiveram maiores expansões nas mesmas idades que as barras da norma brasileira. A argamassa utilizada na norma brasileira possui um maior relação a/c, de 0,60 em contraste com a relação a/c de 0,485 da norma americana. Além disso, o ensaio da NBR 13583 (2014) é considerado mais acelerado.

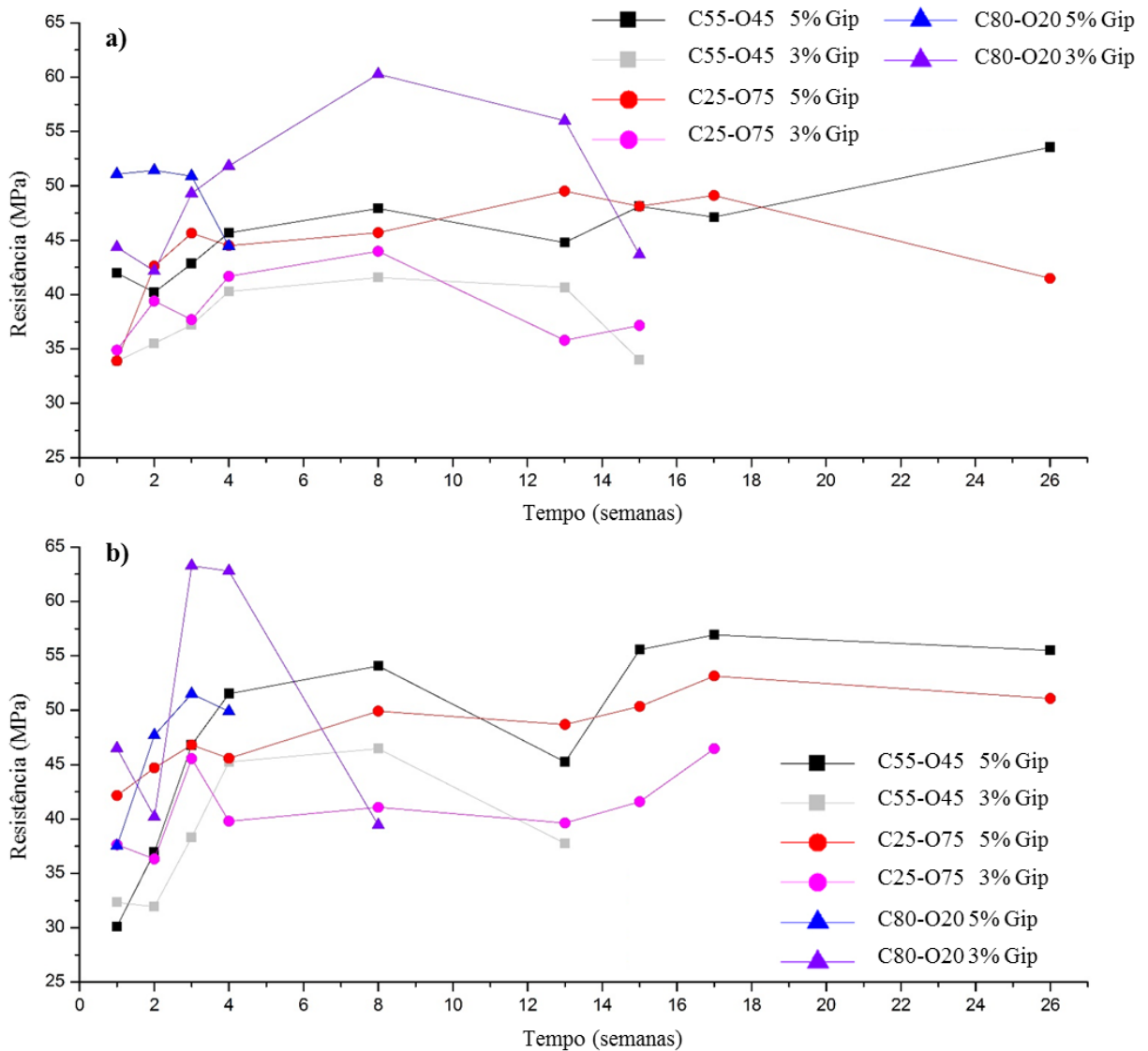
Também deve ser ressaltado que a NBR 13583 (2014) exige que as barras sejam expostas à solução de sulfato de sódio 14 dias após a moldagem, enquanto que a norma da ASTM 1012 (2015) demanda que as amostras sejam expostas à solução de sulfato quando as mesmas alcançam a resistência de 20 MPa, o que ocorreu com apenas 1 dia de idade, para todas as misturas. Portanto, tais diferenças metodológicas tornam difícil a comparação dos resultados entre os dois ensaios, além de que, tal diferenciação, fugiria do escopo estabelecido neste trabalho.

#### 6.2.4 Resistência à compressão ASTM C109 (2016)

Os resultados relativos ao ensaio de resistência à compressão das amostras expostas ao ataque por sulfato da ASTM C109 (2016), são apresentados na Figura 31. Os cubos que apresentaram uma resistência destoante do restante da população tiveram seus dados excluídos, para tanto foi utilizado o critério de exclusão da norma, que estabelece que o intervalo máximo permitido entre os espécimes do mesmo lote de argamassa, na mesma idade de teste é de 7,6%, quando o ensaio é realizado com dois cubos. Os valores das médias finais podem ser observados no apêndice 1. As idades, em semanas, foram contadas a partir do momento em que os cubos iniciaram a cura.



Figura 31: Resistência à compressão das argamassas com clínqueres C55-O45, C25-O75 e C80-O20, (a) imersas em solução de 5% sulfato de sódio, e (b) água com cal a  $23 \pm 2$  °C



Fonte: do autor

Nos primeiros 7 dias as amostras imersas em solução de sulfato com os cimentos C80-O20-G5 e C55-O45-G5 apresentaram resistências superiores àquelas das amostras imersas em água com cal. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que a formação da etringita secundária ocorre nos espaços vazios da matriz cimentícia (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, K. L., 2001; NEVILLE, 2004; SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, 2002), o que pode resultar em preenchimento parcial desses espaços vazios e consequentemente, em um curto prazo, um aumento da resistência à compressão. Todavia, em um longo prazo tal comportamento tende a se reverter, uma vez que os efeitos deletérios relacionados ao contato com o sulfato passam a superar o efeito benéfico do preenchimento parcial dos poros.

Com 28 dias, as amostras do clínquer C55-O45 imersas em sulfato, tanto com 5% quanto com

3% de gipsita, apresentaram uma redução de 11% nos valores de resistência à compressão com relação às amostras imersas em água com cal. Já as amostras C25-O75, também com 5% e 3% de gipsita e na mesma idade, apresentaram uma redução de apenas 2% e um aumento de 5%, respectivamente. Tais resultados complementam aqueles obtidos nos ensaios de expansão da norma ASTM 1012 (2015), onde as barras produzidas com clínquer C55-O45 também apresentaram maiores expansões aos 28 dias. A partir dessa idade, as amostras imersas em água apresentaram resistências à compressão superiores às imersas em sulfato, resultado semelhante ao encontrado por Li *et al.* (2013), que também observou quedas na resistência à compressão das amostras imersas em solução de sulfato a partir dos 28 dias. Porém, em idades mais avançadas (180 dias), as misturas com cimento C25-O75-G5 demonstram uma queda na resistência (de 49,12 MPa, aos 119 dias, para 41,50 MPa), nas amostras submersas na solução de sulfato, enquanto que o cimento C55-O45-G5 apresenta um aumento (de 47,12 MPa, aos 119 dias para 53,56 MPa, aos 182 dias), nas amostras com as mesmas idades e também submersas em solução de sulfato.

Na idade de 180 dias, a mistura C25-O75-G5 apresentou uma redução de 19% na resistência à compressão, em comparação com as amostras submersas em água com cal. Nestas mesmas condições, a mistura C55-O45-G5, apresentou uma redução de apenas 3%. Tal comportamento parece indicar que, a partir desta idade, os efeitos deletérios da formação da etringita secundária se reduzem para a mistura C55-O45-G5, resultado que é confirmado pelo ensaio de expansibilidade pela norma ASTM 1012 (2015) e NBR 13583 (2014). No entanto, isso também pode ser um indicativo de que as amostras de cimento C25-O75-G5 começaram o processo de deterioração, onde o volume de etringita secundária formada passa a superar aquele dos espaços vazios no interior da argamassa, propiciando a geração de microfissuras e conseqüentemente diminuindo a resistência à compressão e aumentando a suscetibilidade à expansão devido ao ataque por sulfato (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; NEVILLE, 2004; SKALNY, ; MARCHAND; ODLER, 2002). A partir desse ponto, devido às microfissuras, uma quantidade superior de sulfato penetra no interior das peças, propiciando a formação de etringita secundária ainda maior (LOTHENBACH, B. 2010; SANTHANAM, M. 2002; ALEXANDER, M. *et al.* 2013).

### 5.3.FASE 3: ANALISE QUALITATIVA DA ETRINGITA SECUNDÁRIA

#### 5.3.1. Formação de etringita secundária (análise da difração de raios X síncrotron)

A diferença de reação, por difração de raios X, da pasta com cal hidratada é mostrada na Figura 32, Figura 33 e Figura 34. A descrição dos compostos formados, e identificados, encontra-se na Tabela 19.

Figura 32: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C25-O75 (28 dias)

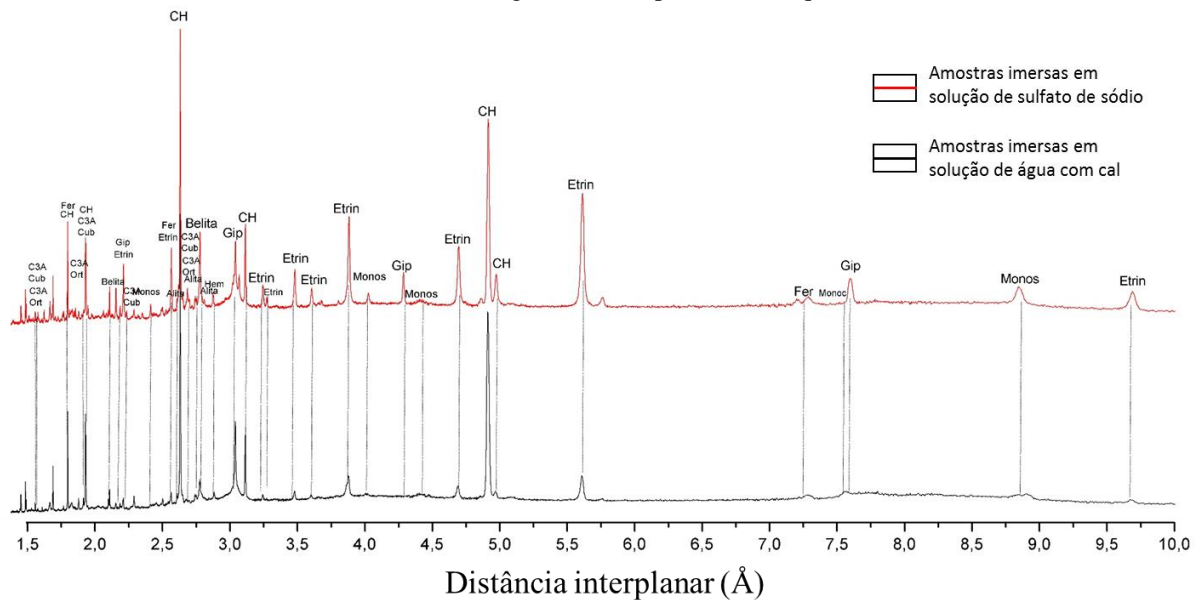
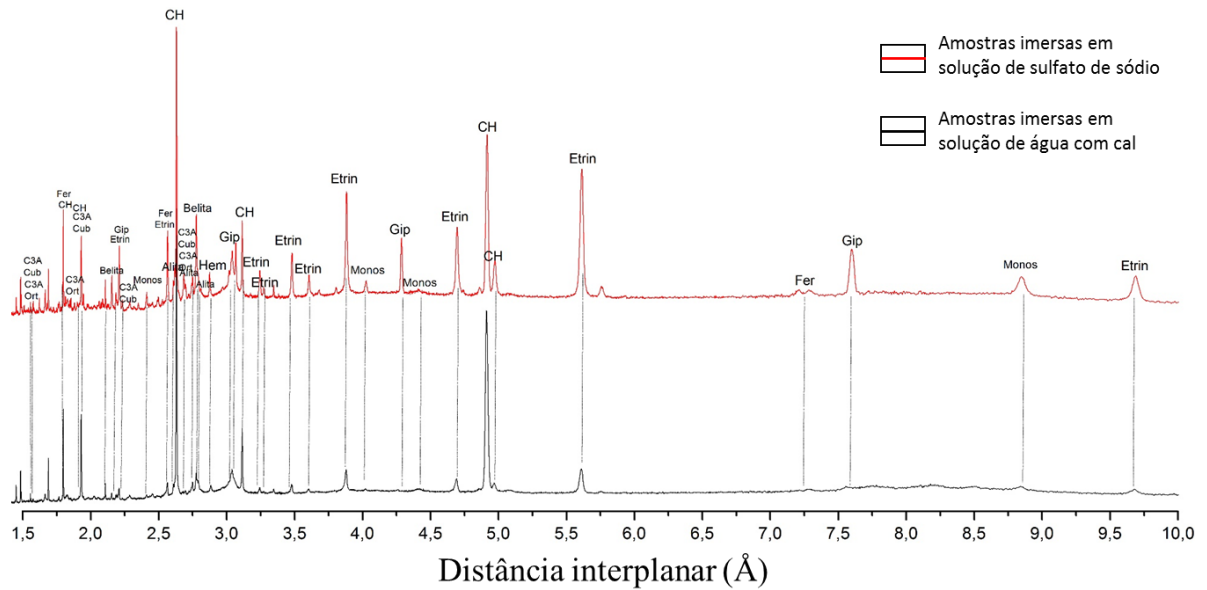
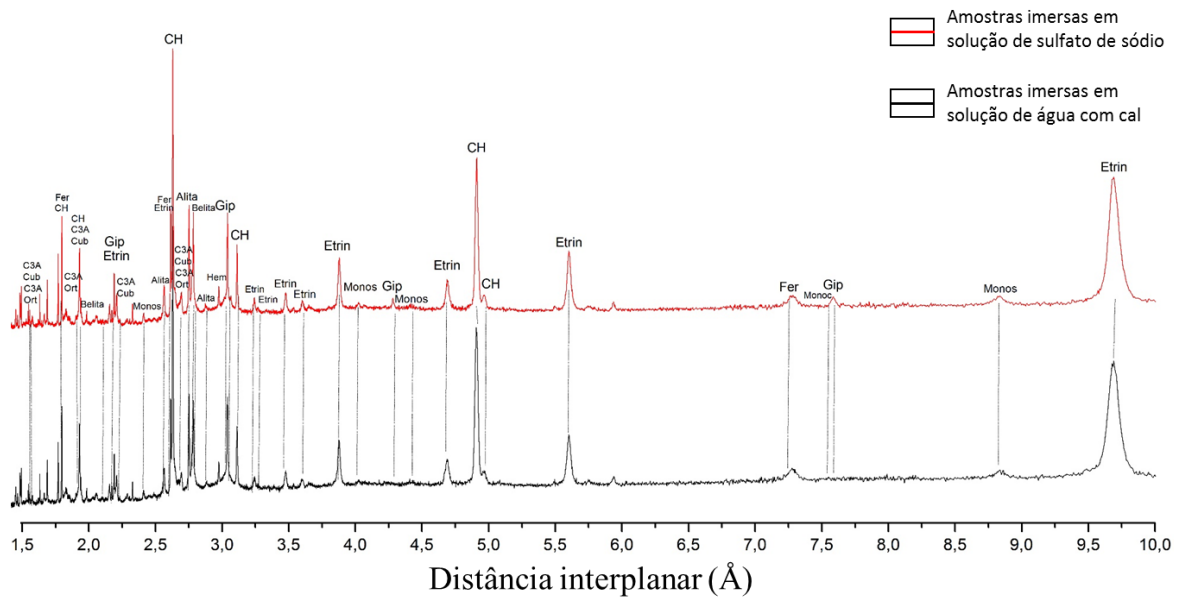


Figura 33: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C55-O45 (28 dias)



Fonte: do autor

Figura 34: Compostos formados a partir de amostras, com 5% de adição de gipsita, imersas em solução de 10% em sulfato de sódio (vermelho) e água com cal (preto) do clínquer C80-O20 (14 dias)



Fonte: do autor

Alita - Silicato Tricálcico

Belita - Silicato Dicálcico

C<sub>3</sub>A Cub - Aluminato Tricálcico (Cúbico)

C<sub>3</sub>A Ort - Aluminato Tricálcico (Ortorrômico)

Ferrita - Ferro-Aluminato Tetracálcico

Monos - Monossulfato

Etrin - Etringita

Gip - Gipsita

CH - Hidróxido de Cálcio

Hem - Hemicarboaluminato de cálcio hidratado

Monoc - Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado

Tabela 19: Compostos identificados na pasta de cimento

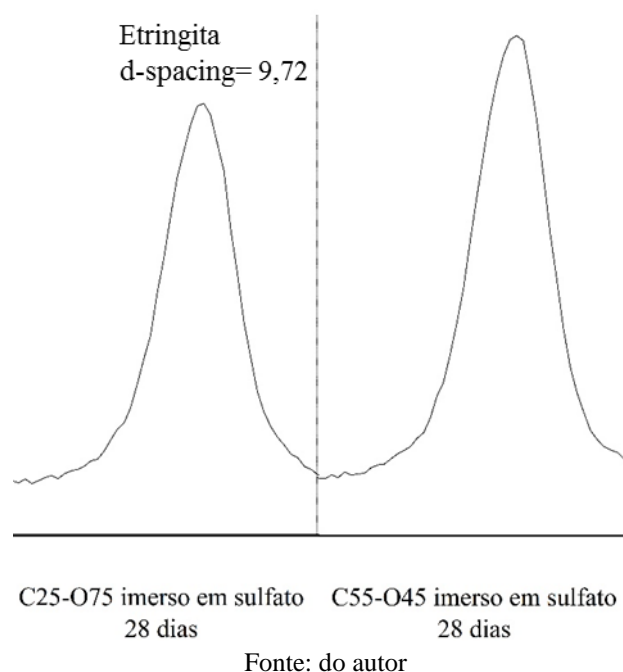
<b>Código PDF (Pattern diffraction file) segundo ICDD</b>	<b>Nome do composto</b>	<b>Fórmula química</b>
00-049-0442	Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
00-033-0302	Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
00-038-1429	Aluminato Tricálcico (cúbico)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
00-014-0083	Aluminato Tricálcico (Ortorrômbico)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
00-030-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	$2\text{CaO}\cdot(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_3$
01-083-1289	Monosulfato	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
00-041-1451	Etringita	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
00-033-0311	Gipsita	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
00-004-0733	Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
00-041-0221	Hemicarboaluminato de cálcio hidratado	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
00-014-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Fonte: do autor

Avaliando a intensidade do pico principal da etringita ( $d\text{-spacing}=9,72$ ), sem a utilização da análise de Rietveld, as amostras C25-O75-G5, submersas em solução de 10% de sulfato de sódio, aos 28 dias, apresentaram picos mais proeminentes em relação aos imersos em água com cal. A diferença desta amostra, quando comparada à imersa em água com cal, foi de 106,5% superior, pelo mesmo período de tempo. Analogamente, a amostra C55-O45-G5, também submersa em solução de 10% de sulfato de sódio, aos 28 dias, apresentou uma diferença de 167,47% em comparação com a amostra imersa em água com cal.

Tais resultados confirmam aqueles obtidos pelos ensaios de expansão, onde, nos primeiros meses, as misturas com cimento C55-O45-G5 apresentam uma maior variação volumétrica. O pico de etringita secundária nesta mistura foi 19,49% superior, em comparação com a mistura C25-O75-G5. A Figura 35 ilustra diferença entre o pico principal de etringita das duas misturas.

Figura 35: Comparação da formação da etringita secundária entre os clínqueres C25-O75-G5 e C55-O45-G5



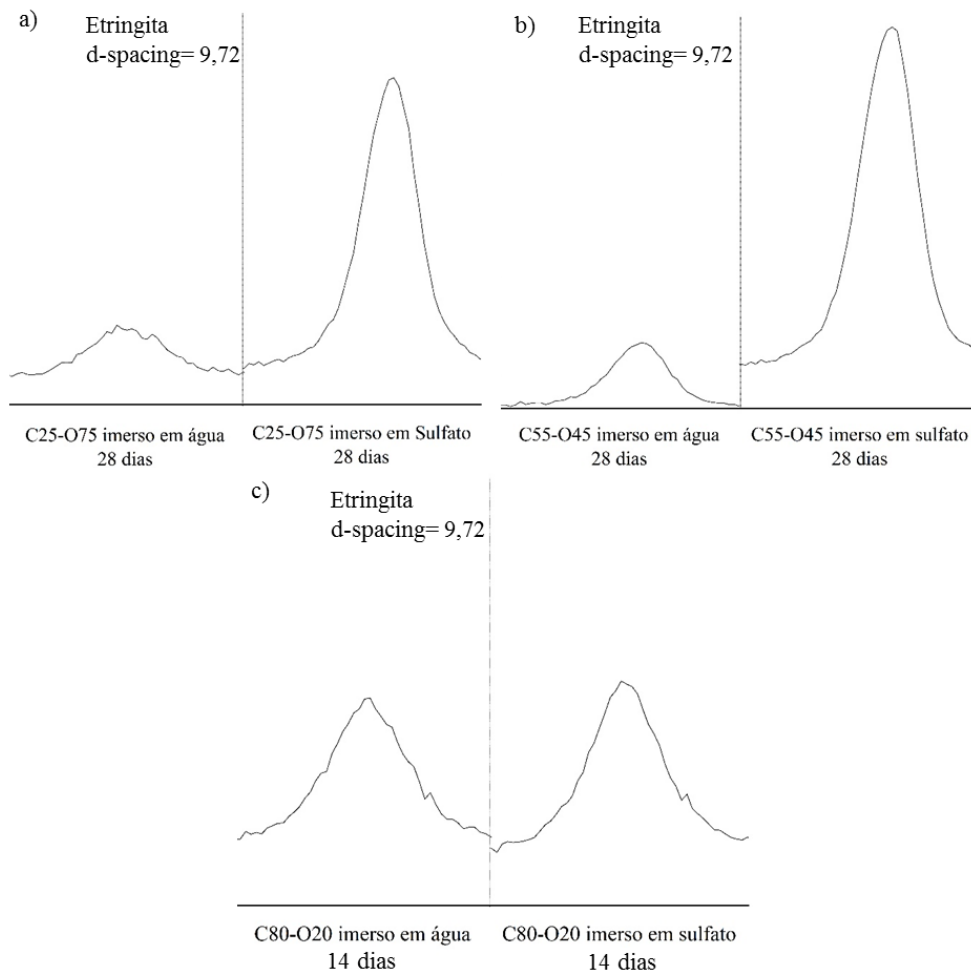
A mistura C80-O20-G5, aos 14 dias apresentou as maiores intensidades nos picos de etringita nas amostras imersas em solução de sulfato de sódio, porém, conforme observado no ensaio de difração, é necessário ressaltar que já nas amostras imersas em água com cal era possível observar elevados picos de etringita. A Figura 36 c) ilustra esse comportamento. As amostras imersas em solução de sulfato de sódio, apresentaram um pico característico da etringita apenas 3,78% superior, quando comparadas àquelas imersas em água com cal. A etringita encontrada nas amostras da mistura C80-O20-G5, tanto nas amostras submersas em água e em solução de sulfato de sódio, podem ter sido originadas através dos processos de hidratação. Os sulfatos alcalinos presentes no clínquer (na proporção de 1,41%) e também o sulfato de cálcio na forma de gipsita (na proporção de 5%), podem ter reagido com o  $C_3A$ , através de uma rápida dissolução, precipitando na forma de etringita primária (HEWLETT, 2004). No entanto, no período inicial da hidratação, pelo fato da pasta ainda se encontrar no estado fresco, a mesma não causaria danos por expansão (COLLEPARDI, 2003).

Tal afirmação parece ser confirmada pelos ensaios de expansibilidade, onde as amostras da mistura C80-O20-G5 obtiveram uma expansão consideravelmente inferior que as dos demais clínqueres, e também nos ensaios de compressão, onde as resistências observadas nas amostras imersas em água e nas amostras imersas em sulfato eram semelhantes. Os resultados reforçam a hipótese de que a etringita encontrada nas misturas com o cimento C80-O20-G5, não se trata de etringita secundária, mas sim etringita primária.

Os resultados de resistência à compressão e expansibilidade das argamassas ilustram que os efeitos deletérios da formação de etringita secundária no clínquer C80-O20-G5 ocorrem a partir dos 28 dias, porém com uma intensidade menor do que a observada nos clínqueres C25-O75-G5 e C55-O45-G5. No entanto, não foi possível realizar ensaios de difração de raios X nessa idade, todavia, o pico principal de monossulfato ( $d$ -spacing=8,93) parece indicar que haverá uma menor formação de etringita secundária nos clínqueres C80-O20, uma vez que se apresentam em intensidades inferiores, quando comparados aos picos de sulfatos encontrados nas misturas com os cimentos C25-O75-G5 e C55-O45-G5, o que é confirmado pelos ensaios expansivos.

A Figura 36 mostra, com mais detalhes, a região atribuída ao pico de 100% de intensidade da etringita ( $d$ -spacing =9,72), e as diferenças na formação de etringita entre as amostras imersas em água com cal e solução de sulfato de sódio.

Figura 36: Evolução da formação da etringita secundária nos clínqueres (a) C25-O75-G5 (28 dias), (b) C55-O45-G5 (28 dias) e (c) C80-O20-G5 (14 dias) com 5% de adição de gipsita, submersas em água com cal e solução de sulfato de sódio

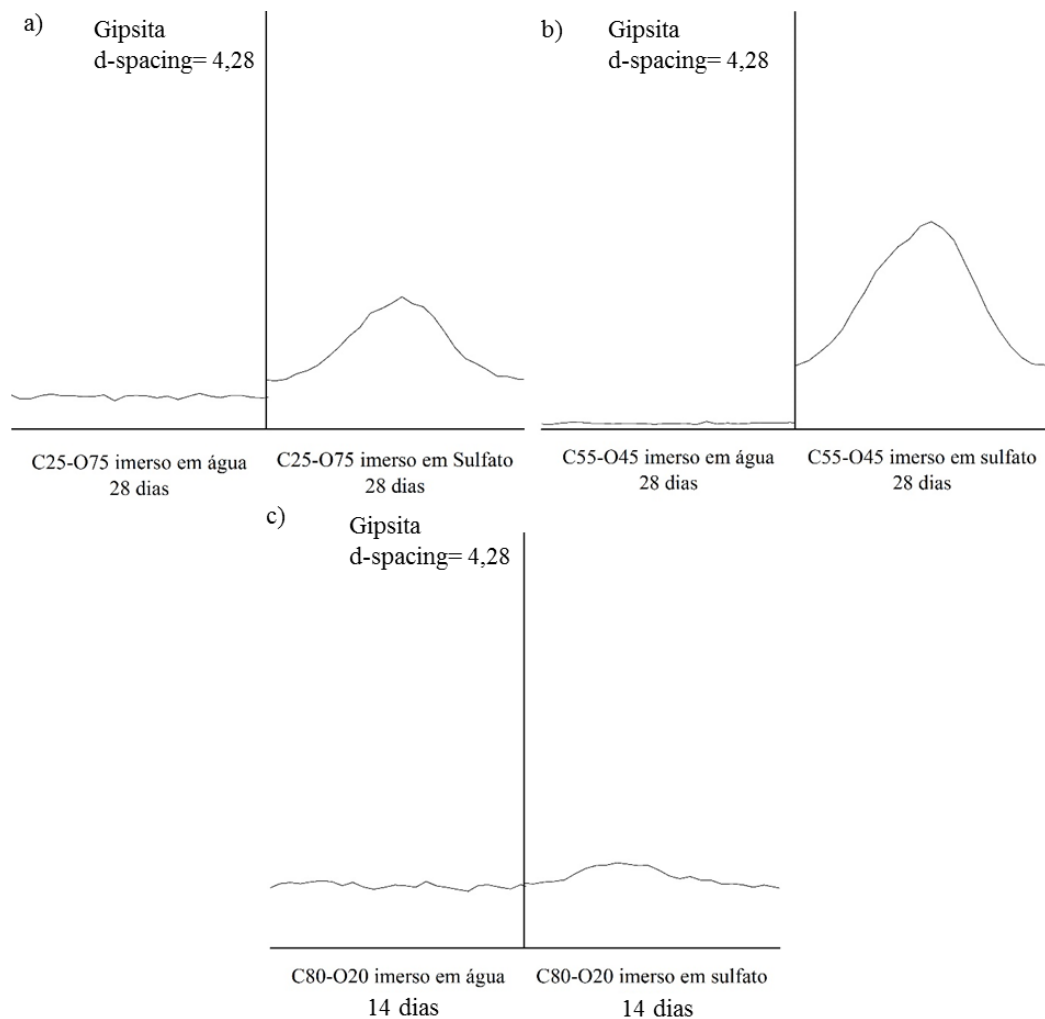


Fonte: do autor

Também é necessário ressaltar que a formação de gipsita pode ter contribuído para os

fenômenos expansivos observados, uma vez que os maiores picos observados coincidem com as amostras que tiveram maiores expansões. Sendo registrado uma diferença de 122,33%, 282,82% e 0,37%, para as misturas C25-O75-G5, C55-O75-G5 e C80-O20-G5, respectivamente, considerando-se o pico principal de gipsita ( $d\text{-spacing} = 4,28$ ), como observado na Figura 37. A formação de gipsita também está associada ao contato do sulfato de sódio com o  $C_3A$  na matriz cimentícia (SKALNY; MARCHAND; ODLER, 2002), assim como a etringita secundária.

Figura 37: Evolução da formação de gipsita nas misturas (a) C25-O75-G5, (b) C55-O45-G5 e (c) C80-O20-G5, submersas em água com cal e solução de sulfato de sódio

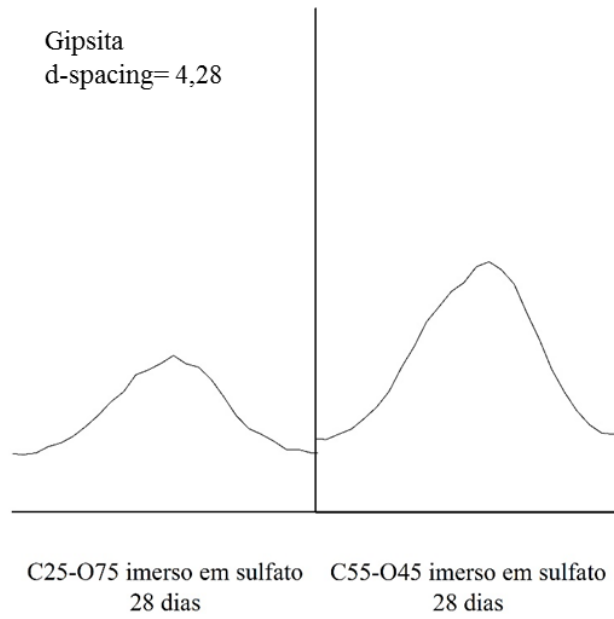


Fonte: do autor

A formação da gipsita na mistura C55-45-G5 foi 43,10% superior à encontrada na mistura C25-O75-G5, como ilustrado na Figura 38.



Figura 38: Comparação da formação de gipsita entre as misturas C25-O75-G5 e C55-O45-G5



Fonte: do autor

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo principal a comparação do comportamento de argamassas e pastas de cimento Portland frente ao polimorfismo do  $C_3A$  e sua influência quanto aos fenômenos de ataque por sulfatos, resistência à compressão e avaliação dos produtos formados pelas reações destes materiais na presença de sulfatos. Buscou-se investigar a influência do polimorfismo do  $C_3A$ , avaliando clínqueres com teores variados de cada fase (cúbica e ortorrômbica). Para tal, foram utilizados três tipos de clínquer Portland, sendo estes misturados a duas proporções distintas de gipsita. Ensaio utilizando uma norma nacional e uma americana para avaliar o ataque por sulfatos foram realizados, bem como a resistência à compressão foi avaliada. A formação de etringita pôde ser verificada por DRX. As amostras expostas ao sulfato foram comparadas às amostras referências deixadas em água com cal. Os resultados foram analisados e o ensaio de resistência à compressão e DRX foram utilizados como parâmetros de controle para os ensaios de durabilidade.

As conclusões apresentadas a seguir, apesar de estarem em consonância com a maior parte da bibliografia existente, não devem ser tomadas de forma absoluta, pois se referem somente aos dados obtidos por pastas e argamassas que utilizaram tipos, quantidades e qualidades específicas de materiais e técnicas de execução. Sua representatividade deve ser confirmada através da execução de novas pesquisas que apresentem resultados que possam complementar e confirmar os obtidos neste estudo.

### 6.1. CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos no programa experimental, e com base na revisão bibliográfica, pode-se enumerar as seguintes conclusões:

#### 6.1.1. Quanto ao teor de $C_3A$ cúbico e ortorrômbico

Foram observados os seguintes resultados:

- a) Calorimetria: o ensaio de calorimetria evidencia a maior reatividade do clínquer C25-O75, com maior teor de  $C_3A$  ortorrômbico, na presença de gipsita, com relação aos demais que possuíam maiores teores de  $C_3A$  cúbico.

- b) Tempos de pega: os clínqueres com teores mais elevados de  $C_3A$  ortorrômbico apresentaram os maiores tempos de pega, em ambas as concentrações de gipsita avaliadas.
- c) Índice de consistência: os ensaios de índice de consistência indicam que os clínqueres com maiores teores de  $C_3A$  ortorrômbico possuem tendência à apresentar uma menor trabalhabilidade em relação aos clínqueres com maiores teores de  $C_3A$  cúbico.
- d) Difração de raios X: os experimentos de difração de raios X, demonstraram que, aos 28 dias de idade, a intensidade dos picos de etringita na mistura C55-O45-G5 foram superiores quando comparada à intensidade do pico desta fase nas misturas C25-O75-G5 e C80-O20-G5.
- e) Expansão das argamassas: aos 28 dias os ensaios das normas NBR 13583 (2014) e ASTM 1012 (2015), com o clínquer C55-O45, apresentaram expansões superiores em comparação com os demais clínqueres. Todavia, em idades mais avançadas, o quadro aparenta começar a se inverter. A diferença entre os resultados aos 6 meses, obtidos nos ensaios da ASTM 1012 (2015), aparenta mostrar que as amostras com maior teor de  $C_3A$  ortorrômbico demonstram uma tendência em superar as expansões das amostras com maior teor de  $C_3A$  cúbico. Os resultados da NBR 13583 (2014) aos 42 dias também corroboram com esta hipótese.
- f) Resistência à compressão: os ensaios de resistência à compressão indicam que, aos 28 dias, em comparação às misturas C25-O75-G5 e C80-O20-G5, as amostras C55-O45-G5 tiveram uma maior decréscimo na resistência dos cubos imersos em solução de sulfato quando comparados aos imersos em água com cal. No entanto, aos 6 meses, as amostra da mistura C25-O75-G5 imersas em solução de sulfato de sódio apresentaram perdas de resistência superiores às daquelas da mistura C55-O45-G5.
- g) Difração de raios X síncrotron: foram observados teores superiores de formação de gipsita nas misturas C55-O75-G5, aos 28 dias, em comparação com os demais na mesma concentração de gipsita. O que coincide com o observado nos ensaios expansivos realizados através da NBR 13583 e ASTM 1012 para esta idade.

Diante dos dados, pode-se concluir que a forma cristalina ortorrômbica do  $C_3A$ , quando

presente em maior quantidade, aparenta mitigar os efeitos deletérios do ataque por sulfato apenas em um curto prazo (até 28 dias). Em idades mais avançadas (acima de 180 dias), o  $C_3A$  ortorrômbico aparenta sofrer mais dos efeitos deletérios do ataque por sulfato, quando comparados com cimentos produzidos com clínqueres com altos teores de  $C_3A$  cúbico ou com teores intermediários de ambos.

### 6.1.2. Quanto a quantidade de gipsita

Foram observados os seguintes resultados:

- a) Tempo de pega: as amostras com 3% de gipsita apresentaram menores tempos de pega que as amostras com 5% de gipsita. Com exceção das misturas realizadas com o clínquer C80-O20, que apresentaram resultados semelhantes.
- b) Índice de consistência: os diferentes teores de etringita aparentam não influenciar nos índices de consistência observados.
- c) Expansão das argamassas: as amostras com 3% de adição de gipsita apresentaram expansões significativamente menores que aquelas com 5% de adição. Fato este que pode estar relacionado ao efeito da formação de etringita secundária devido ao ataque por sulfato interno.
- d) Resistência à compressão: as diferenças de resistência à compressão entre as amostras imersas em solução de sulfato de sódio e as imersas em água com cal mantiveram proporções semelhantes para ambas as concentrações de gipsita.

Diante dos dados, pode-se concluir que as amostras com 3% de adição de gipsita apresentaram menores expansões, devido ao ataque por sulfato, que as amostras com 5% de adição de gipsita, na maioria das idades. Tais resultados podem estar relacionados aos teores elevados de  $SO_3$ , nas amostras com 5% de adição, que podem ter contribuído para fenômenos expansivos relacionados ao ataque por sulfato interno.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de pesquisas que complementarão os resultados obtidos neste trabalho sugere-se a realização de mais ensaios de difração de raios X, com análise de Rietveld, em amostras imersas em solução de sulfato de sódio e água com cal, com adição de 3% e 5% de gipsita. Analisando os produtos formados nas idades de 1 dia após a moldagem, em especial os teores  $C_3A$  não reagido e também de etringita primária, e também aos 6 meses e 1 ano após a moldagem, avaliando os efeitos da formação de etringita secundária em um mais longo prazo. Também é sugerida a avaliação das misturas com 5% de adição de gipsita com o uso do microscópio eletrônico de varredura para verificação da formação de etringita e gipsita devido ao ataque por sulfato interno.

## REFERÊNCIAS

- ABCP. Panorama do coprocessamento brasil 2015 o caminho da sustentabilidade. 2015. p. 20.
- AHN, N. Effects of c 3 a and mineral admixtures on the sulfate attack using astm c 1012. 2016. v. 2, n. 3, p. 1–20.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 201** - Guide to durable concrete, 2008.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 318** - Metric Building Code Requirements for Structural Concrete, 2014.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD FEDERAL TEST METHOD. **ASTM:1012**, Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, West Conshohocken, 2015.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD FEDERAL TEST METHOD. **ASTM:C452**, Standard Test Method for Potential Expansion of Portland-Cement Mortars Exposed to Sulfate, West Conshohocken, 2015.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD FEDERAL TEST METHOD. **ASTM:C109**, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), West Conshohocken, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: Cimento Portland — Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15900-7**: Água para amassamento do concreto, Parte 7: Análise química - Determinação de sulfato solúvel em água. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

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

AÏTCIN, P. C.; FLATT, R. J. **Science and technology of concrete admixtures**. 2015.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *Aci 201 - guide to durable concrete*. Farmington Hills, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Panorama do coprocessamento no brasil 2016**.

BARCELO, L. Cement and carbon emissions. **Materials and structures**, 2014. v. 47, n. 6, p. 1055–1065. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>>.

BARRET, P.; MÉNÉTRIER, D. Filter dissolution of c3s as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water. **Cement and concrete research**, jul. 1980. v. 10, n. 4, p. 521–534. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884680900964>>.

BOIKOVA, A. I. The influence of na<sub>2</sub>o on the structure and properties of 3cao.al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. **Cement and concrete research**, set. 1977. v. 7, n. 5, p. 483–492.

BROWN, P. W. An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment. **Cement concrete research**, 1981. v. 11, p. 719–727.

BULLARD, J. W. Mechanisms of cement hydration. **Cement and concrete research**, 2011. v. 41, n. 12, p. 1208–1223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>>.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; AGUADO, A. Diffusion-reaction model for the internal sulfate attack in concrete. **Construction and building materials**, 2016. v. 102, p. 531–540.

CHAE, S. R. Advanced nanoscale characterization of cement based materials using x-ray synchrotron radiation: a review. **International journal of concrete structures and materials**, 2013. v. 7, n. 2, p. 95–110.

CHEN, J. K.; QIAN, C.; SONG, H. A new chemo-mechanical model of damage in concrete under sulfate attack. **Construction and building materials**, 2016. v. 115, p. 536–543. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.074>>.

CIMENTO.ORG. Coprocessamento. 2015. Disponível em: <<http://cimento.org/coprocessamento/>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. *In*: ISAIA, G. C. (Org.). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1. ed. ed. São Paulo: Ipsis Gráfica e editora, 2011, p. 381–413.

COHEN, M. D.; MATHER, B. Sulfate attack on concrete - research needs. **J.aci**, 1991. v. 88, n. 1, p. 62–69.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and concrete composites**, 2003. v. 25, n. 4–5 SPEC, p. 401–407.

CORSTANJE, W. A. A.; STEIN, H. N. N.; STEVELS, J. M. M. Hydration reactions in pastes  $c_3s+c_3a+caso_4.2aq+h_2o$  at 25°C. **Cement and concrete research**, nov. 1973. v. 3, n. 6, p. 791–806. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884673900124>>.

COSTA, F. L.; NEVES, R. A.; TORRES, A. S. **Efeitos de agentes agressivos marinhos em estruturas portuárias de concreto armado no brasil: estudo de caso**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2016.

CSI. **The cement sustainability initiative. recycling concrete: executive summary**. Washington, DC: World Business Council for Sustainable Development, 2009.

CUESTA, A. Hydration of  $c_4af$  in the presence of other phases: a synchrotron x-ray powder diffraction study. **Construction and building materials**, 2015. v. 101, p. 818–827.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 3 edition ed. Harlow: Pearson, 2001.

DIAMOND, S. Delayed ettringite formation - processes and problems. **Cement and concrete composites**, 1996. v. 18, n. 3, p. 205–215.

DUBINA, E. Impact of environmental moisture on  $c_3a$  polymorphs in the absence and presence of  $caso_4 \cdot 0.5h_2o$ . **Advances in cement research**, fev. 2014. v. 26, n. 1, p. 29–40.

FAMY, C. **Expansion of heat-cured mortars**. Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, 1999.

FENG, P. Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack. **Construction and building materials**, 2015. v. 96, p. 391–403. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815302087>>.



FU, Y. Preferred nucleation of secondary ettringite in preexisting cracks of steam cured cement paste. **Journal of mater. sci. letters**, 1993. v. 12, n. 23, p. 1864–1865.

FU, Y.; BEAUDOIN, J. . Microcracking as a precursor to delayed ettringite formation in cement systems. **Cement and concrete research**, 1996. v. 26, p. 1493–1498.

FU, Y.; DING, J.; BEAUDOIN, J. J. Expansion of portland cement mortar due to internal sulfate attack. **Cement and concrete research**, 1997. v. 27, n. 9, p. 1299–1306.

FY, Y. Significance of preexisting cracks on nucleation of secondary ettringite in steam cured cement paste. **Cem. concr. res.**, 1994. v. 24, p. 1015–1024.

GAIDIS, J. M.; GARTNER, E. M. Hydration mechanisms, ii. *In*: SKALNY, J.; MINDESS, S. (Org.). **Materials science of concrete, vol. 2**. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1989, p. 9–39.

GARRAULT, S. Study of c-s-h growth on c3s surface during its early hydration. **Materials and structures**, maio. 2005. v. 38, n. 4, p. 435–442. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02482139>>.

GARRAULT, S.; NONAT, A. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations. **Langmuir**, dez. 2001. v. 17, n. 26, p. 8131–8138. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la011201z>>.

GARTNER, E. M. Hydration of portland cement. *In*: BENSTED, J.; BARNES, P. (Org.). **Structure and performance of cements**. 2nd. ed. CRC Press, 2001, p. 57–113.

GOBBO, L. C3a polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and concrete research**, abr. 2004. v. 34, n. 4, p. 657–664. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603003776>>.

GOBBO, L. SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3a polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and concrete research**, 2004.

GREGEROVÁ, M. .; POSPÍŠIL, P. Thaumasite formation affected by aggregate composition in concrete in the czech republic. **Technolithology**, 2007.

HEINZ, D.; LUDWIG, U. Mechanisms of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment. Rio de Janeiro: 8 th Int. Conf. Chem. Cem., 1986. p. 189.

HERNÁNDEZ-CRUZ, D. Mortar affected by alkali-silica reaction: a study by synchrotron microtomography. **Journal of nanomaterials**, 2015.

HEWLETT, P. **Lea" s chemistry of cement and concrete**. 2004. V. 58.

IDORN, G. M.; JOHANSEN, V.; THAULOW, N. Assessment of causes of cracking in concrete. **Materials science of concrete iii**, 1992. p. 71–104.

IKUMI, T. Simplified methodology to evaluate the external sulfate attack in concrete structures. **Materials and design**, 2016. v. 89, p. 1147–1160. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.084>>.

JENNINGS, H. M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. **Cement and concrete research**, jan. 2000. v. 30, n. 1, p. 101–116. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002094>>.

JENNINGS, H. M. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste. **Journal of advanced concrete technology**, 2008. v. 6, n. 1, p. 5–29.

JOHANSEN, V.; THAULOW, N.; SKALNY, J. Simultaneous presence of alkali-silica gel and ettringite in concrete. **Advances in cement research**, 1993. v. 5, n. 17, p. 23–29.

JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. Effects of highly alkalinity on cement pastes. **Materials journal**, 2001. v. 98, n. 3, p. 251–255.

JUILLAND, P. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and concrete research**, 2010. v. 40, n. 6, p. 831–844. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012>>.

KIRCHHEIM, A. P. Analysis of cubic and orthorhombic c3a hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of materials science**, 2009. v. 44, n. 8, p. 2038.

KIRCHHEIM, A. P. Real-time high-resolution x-ray imaging and nuclear magnetic resonance study of the hydration of pure and na-doped c3a in the presence of sulfates. **Inorg. chem**, 2011. v. 50, n. 4, p. 1203–1212.

KIRCHHEIM, A. P.; DAL MOLIN, D. C. C.; MONTEIRO, P. J. M. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. UFRGS, 2008.

LAMAS, W. D. Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. De. Waste materials co-processing in cement industry: ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and sustainable energy reviews**, 2013. v. 19:200–7.

LI, Z. Advanced concrete technology. 1st Editio ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

LOTHENBACH, B. Sulfate ingress in portland cement. **Cement and concrete research**, 2010. v. 40, n. 8, p. 1211–1225. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.004>>.

LUDWIG, H. M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and concrete research**, 2015. v. 78, p. 24–37. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>>.

MALVERN. Laser diffraction-particle size distributions from nanometers to millimeters. 2017. Disponível em: <<https://www.malvern.com/en/products/technology/laser-diffraction>>. Acesso em: 31 ago. 2017.

MARUSIN, S. L. Sem studies of def in hardened concrete. Duncansville, TX, USA: International Cement Microscopy Association, 1993. p. 289–299.

MEHTA, P. .; GJORV, O. . A new test for sulfate resistance of cements. **Journal of testing and evaluation**, 1974. v. 6, n. 2, p. 510–515.

MEHTA, P. K. Evaluation of sulfate-resisting cements by a new test method. **J.aci**, 1975. p. 573–575.

MEHTA, P. K. Influence of diferente ccrystalline forms of c3a on sulfate resistance of portland cement. **7th international congresso on the chemistry of cement**. Paris: 1980.

MEHTA, P. K. Sulfate attack on concrete - a critical review. **Materials science of concrete iii**, 1992. p. 105–130.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. Concrete: microstructures, properties, and materials. McGraw-Hill, 2014.

MIELENZ, R. O. Investigation of prestressed concrete railway tie distress. **Concrete international**, 1995. v. 17, p. 62–68.

MINARD, H. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. 2007. v. 37, p. 1418–1426.

MONTEIRO, P. J. M. Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability. **Cement and concrete composites**, set. 2009. v. 31, n. 8, p. 577–584. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946508001479>>.

MÜLLER, N.; HARNISCH, J. A blueprint for a climate friendly cement industry. **Report for the wwf–lafarge conservation partnership.**, 2008. p. 1–101. Disponível em: <[http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/english\\_report\\_lr\\_pdf.pdf%0Ahttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:A+blueprint+for+a+climate+friendly+cement+industry#0](http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/english_report_lr_pdf.pdf%0Ahttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:A+blueprint+for+a+climate+friendly+cement+industry#0)>.

MYERS, R. J. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. **Cement and concrete research**, 2017. v. 100, n. February, p. 176–185. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.008>>.

NEILL, R. C. O. Guide to durable concrete reported by aci committee 201. Farmington Hills: **Aci committee 201**, 2008. p. 53. Disponível em: <<http://ccl.worldcat.org/ccl.idm.oclc.org/oclc/244388069>>.

NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. **Cement and concrete research**, 2004. v. 34, n. 8, p. 1275–1296. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001620>>. Acesso em: 13 maio 2017.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

NØRLUND CHRISTENSEN, A. Real time study of cement and clinker phases hydration. **Dalton transactions**, abr. 2003. n. 8, p. 1529–1536.

NUNES, L. P. Corrosão. São Luís: 2015.

OLIVIER, J. G. J. **Trends in global co2 emissions: 2015 report**. Pbl netherlands environmental assessment agency & european commission’s joint research centre (jrc). 2015.

OSTROWSKI, C.; ŻELAZNY, J. Solid solutions of calcium aluminates  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  and Ca with sodium oxide. **J. therm. anal. calorim.**, 2004. v. 75, n. 3, p. 867–885.

PEREIRA, E. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. **Matéria (rio de janeiro)**, jun. 2016. v. 21, n. 2, p. 342–354. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762016000200342&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762016000200342&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 29 nov. 2016.

PRO BIOMED. Heparinized glass capillary tubes. 2017. Disponível em: <<https://www.amazon.com/Heparinized-Glass-Capillary-Tubes-Vial/dp/B005OY4VCA>>. Acesso em: 4 set. 2017.

RADWANA, M. M.; HEIKAL, M. Hydration characteristics of tricalcium aluminate phase in mixes containing h-hemihydrate and phosphogypsum. **Cement and concrete research**, 2005. v. 35, p. 1601–1608.

RAHMAN, A. Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance: an overview. **Procedia engineering**, 2013. v. 56, p. 393–400. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.138>>.

RASHEEDUZZAFAR. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete. **Cement and concrete research**, set. 1990. v. 20, n. 5, p. 723–738. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469090006J>>.

RHEINHEIMER, V. A. scanning transmission x-ray microscopy study of cubic and orthorhombic c3a and their hydration products in the presence of gypsum. **Materials**, 2016a. v. 9, n. 9, p. 745. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/9/9/745>>.

RHEINHEIMER, V. A. A scanning transmission x-ray microscopy study of cubic and orthorhombic c3a and their hydration products in the presence of gypsum. **Materials**, 31 ago. 2016b. v. 9, n. 9, p. 745. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/9/9/745>>.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Deterioração das estruturas de concreto armado. **Corrosão em estruturas de concreto armado - teoria, controle e métodos de análise**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014, p. 246.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and concrete research**, fev. 2008. v. 38, n. 2, p. 137–158. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607002876>>.

RICHARDSON, M. G. **Fundamentals of durable concrete**. 1st. ed. Nova York, 2002.

ROCHA, S. D. F. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Eng saint ambient**, 2011. v. 16, n. 31, p. 1–10.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. Colocar na parte que for falar de SEM: **Cement and concrete research**, 2003. v. 33, n. 3, p. 325–332.

SCHWIETE, H.; LUDWIG, U.; JAGER, P. Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum. Washington: Highway Research Board, 1966a. p. 353.

SCHWIETE, H. E.; LUDWIG, U.; JAGER, P. Kinetics of hydration of tricalcium aluminate in the presence of gypsum. Washington: Highway Research Board, 1966b. p. 353.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The indian concrete journal**, 2014. v. 88, n. 7, p. 11–21.

SCRIVENER, K. L.; P.L. PRATT. Microstructural studies of the hydration of c3a and c4af independently and in cement paste. *In*: GLASSER, F. P. (Org.). **Brit. ceram. proc. 35**. British Ceramic Society, 1984, p. 207–219.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. 1st. ed. Londres: CRC Press, 2016.

SHIN, G. Y.; GLASSER, F. P. Interdependence of sodium and potassium in substitution in tricalcium aluminate. **Cement and concrete research**, 1983. v. 13, n. 1, p. 135–140.

SINCROTRON, L. N. D. L. Xpd: difratômetro. 2017. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/divisao-cientifica/xpd/>>. Acesso em: 1<sup>o</sup> set. 2017.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate attack on concrete**. 1st. ed. Nova York: Spon Press, 2002.

SOUZA, R. B. De. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método de ensaio acelerado**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-07122006-173150/>>.

STEPHAN, D. Hydration and hydration products of two-phase portland cement clinker doped with na<sub>2</sub>o. **Advances in cement research**, jan. 2007. v. 19, n. 3, p. 125–131.

STEPHAN, D.; SEBASTIAN, W. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. **Cement and concrete research**, 2006. v. 36, p. 2011–2020.

STROH, J.; MENG, B.; EMMERLING, F. Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron xrd. **Solid state sciences**, 2015. v. 48, p. 278–285. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.006>>.

SUN, C. A new diffusion model of sulfate ions in concrete. **Construction and building materials**, 2013. v. 39, p. 39–45. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.022>>.

TAYLOR, H. F. W. The hydration of tricalcium silicate. **Matériaux et constructions**, nov. 1984. v. 17, n. 6, p. 457–468. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02473986>>.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and concrete research**, 2001. v. 31, n. 5, p. 683–693.

TENOUTASSE, N. The hydration mechanism of C<sub>3</sub>A and C<sub>3</sub>S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate. Tokyo, Japan: The Cement Association of Japan, 1968. p. 372–378.

THOMAS, J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. **Journal of the american ceramic society**, out. 2007. v. 90, n. 10, p. 3282–3288. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2007.01858.x>>.

THOMAS, J. J.; ALLEN, A. J.; JENNINGS, H. M. Hydration kinetics and microstructure development of normal and cacl<sub>2</sub>-accelerated tricalcium silicate pastes. **The journal of physical chemistry c**, 19 nov. 2009. v. 113, n. 46, p. 19836–19844. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp907078u>>.

THOMAS, J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J. J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. **The journal of physical chemistry**, 19 mar. 2009. v. 113, n. 11, p. 4327–4334. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp809811w>>.

TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. Waste fuels: their effect on portland cement clinker. **Cement and concrete research**, 2005. v. 35, n. 3, p. 438–444.

TUMIDAJSKI, P. J.; TURC, I. A rapid test for sulfate ingress into concrete. **Cement and concrete research**, 1995. v. 35, n. 5, p. 924–928.

VOGADO, M. W. **Corrosion resistance of ultra-high performance concrete**. 1. Washington, DC, 2015.

WBCSD/CSI. Low carbon technology partnerships initiative (lctpi). 2015. p. 28. Disponível em: <<http://www.lctpi.wbcserver.org/>>.

YANG, R. Delayed ettringite formation in heat-cured portland cement mortars. **Cement and concrete research**, 1999. v. 29, n. 1, p. 17–25.

ZHANG, Z.; OLEK, J.; DIAMOND, S. Studies on delayed ettringite formation in early-age, heat-cured mortars: expansion measurements, changes in dynamic modulus of elasticity, and weight gains. **Cem. concr. res.**, 2002. v. 32, n. (11).



## **APÊNDICE 1**

## Resultados das expansões das argamassas

		<b>ASTM</b>					
Dias	Médias	7	14	21	28	56	
Semanas		1	2	3	4	8	
Expansão barras %	<b>C55-45 sem adição 5% GIP</b>	Água	-0,0066	0,0157	0,0126	0,0199	0,0228
		Sulfato	0,0270	0,0323	0,0367	0,0544	0,0786
	<b>C55-45 sem adição 3% GIP</b>	Água	0,0077	0,0124	0,0143	0,0248	0,0131
		Sulfato	0,0054	0,0095	0,0096	0,0164	-0,0096
	<b>C25-75 com adição 5% GIP</b>	Água	0,0188	0,0192	0,0192	0,0209	0,0209
		Sulfato	0,0144	0,0119	0,0209	0,0258	0,0387
	<b>C25-75 com adição 3% GIP</b>	Água	0,0068	0,0103	0,0135	0,0157	0,0232
		Sulfato	0,0062	0,0056	0,0045	0,0039	0,0061
	<b>CUB 100% 5% GIP</b>	Água	0,0030	-0,0135	0,0060	0,0030	0,0039
		Sulfato	0,0086	0,0022	-0,0013	0,0110	0,0211
	<b>CUB 100% 3% GIP</b>	Água	-0,0138	0,0006	-0,0071	-0,0252	0,0048
		Sulfato	-0,0064	0,0072	0,0034	0,0174	0,0200

		<b>ASTM</b>					
Dias	Médias	91	105	119	182	273	364
Semanas		13	15	17	26	39	52
Expansão barras %	<b>C55-45 sem adição 5% GIP</b>	0,0244	0,0246	0,0258	0,0231	0,0302	0,0280
		0,1070	0,1141	0,1174	0,1747	0,3531	0,5626
	<b>C55-45 sem adição 3% GIP</b>	0,0053	0,0137	-	0,0208	-0,0055	0,0221
		0,0605	0,0733	-	0,2949	0,6940	-
	<b>C25-75 com adição 5% GIP</b>	0,0259	-	0,0255	0,0290	0,0311	0,0264
		0,0629	-	0,0792	0,1577	0,2795	0,6729
	<b>C25-75 com adição 3% GIP</b>	-0,0018	-0,0231	0,0000	0,0137	0,0072	0,0205
		0,0408	0,0618	0,0000	0,2578	-	-
	<b>CUB 100% 5% GIP</b>	0,0060	-0,0027	0,0100	-0,0188	0,0052	-
		0,0283	0,0279	0,0481	0,0589	0,1730	-
	<b>CUB 100% 3% GIP</b>	0,0084	-0,0166	0,0154	0,0026	0,0090	-
		0,0469	0,0435	0,0430	0,0584	0,1363	-

<b>NBR</b>				
Dias	Médias	28	42	
		4	6	
Semanas				
Expansão barras %	<b>C55-45 sem adição 5% GIP</b>	Água	0,0020	0,0054
		Sulfato	0,0185	0,0248
	<b>C55-45 sem adição 3% GIP</b>	Água	-0,0010	0,0006
		Sulfato	0,0066	0,0197
	<b>C25-75 com adição 5% GIP</b>	Água	-0,0092	-0,0425
		Sulfato	0,0160	0,0397
	<b>C25-75 com adição 3% GIP</b>	Água	0,0040	-0,0041
		Sulfato	0,0099	0,0077
	<b>CUB 100% 5% GIP</b>	Água	0,0086	0,0061
		Sulfato	0,0136	0,0154
	<b>CUB 100% 3% GIP</b>	Água	-0,0031	-0,0079
		Sulfato	-0,0031	0,0006

### Resultados das resistências à compressão

Semanas	C55-045				C25-075				C80-020			
	5% Gip		3% Gip		5% Gip		3% Gip		5% Gip		3% Gip	
	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)	Água com cal (Mpa)	Sulfato (Mpa)
1	30,12	41,98	32,34	33,88	42,16	33,90	37,64	34,90	37,52	51,08	46,50	44,36
2	36,96	40,22	31,94	35,52	44,70	42,62	36,32	39,40	47,70	51,44	40,20	42,18
3	46,80	42,84	38,32	37,22	46,80	45,64	45,54	37,70	51,50	50,90	63,28	49,30
4	51,52	45,68	45,24	40,28	45,58	44,50	39,80	41,68	49,88	44,46	62,80	54,18
8	54,06	47,92	46,46	41,56	49,92	45,70	41,06	43,98	-	-	39,44	60,28
13	45,24	44,78	37,76	40,66	48,68	49,52	39,62	35,80	-	-	-	56,00
15	55,56	48,12	-	33,98	50,34	48,12	41,58	37,16	-	-	-	43,68
17	56,92	47,12	-	-	53,14	49,12	46,46	-	-	-	-	-
26 (6 meses)	55,50	53,56	-	-	51,08	41,50	-	-	-	-	-	-