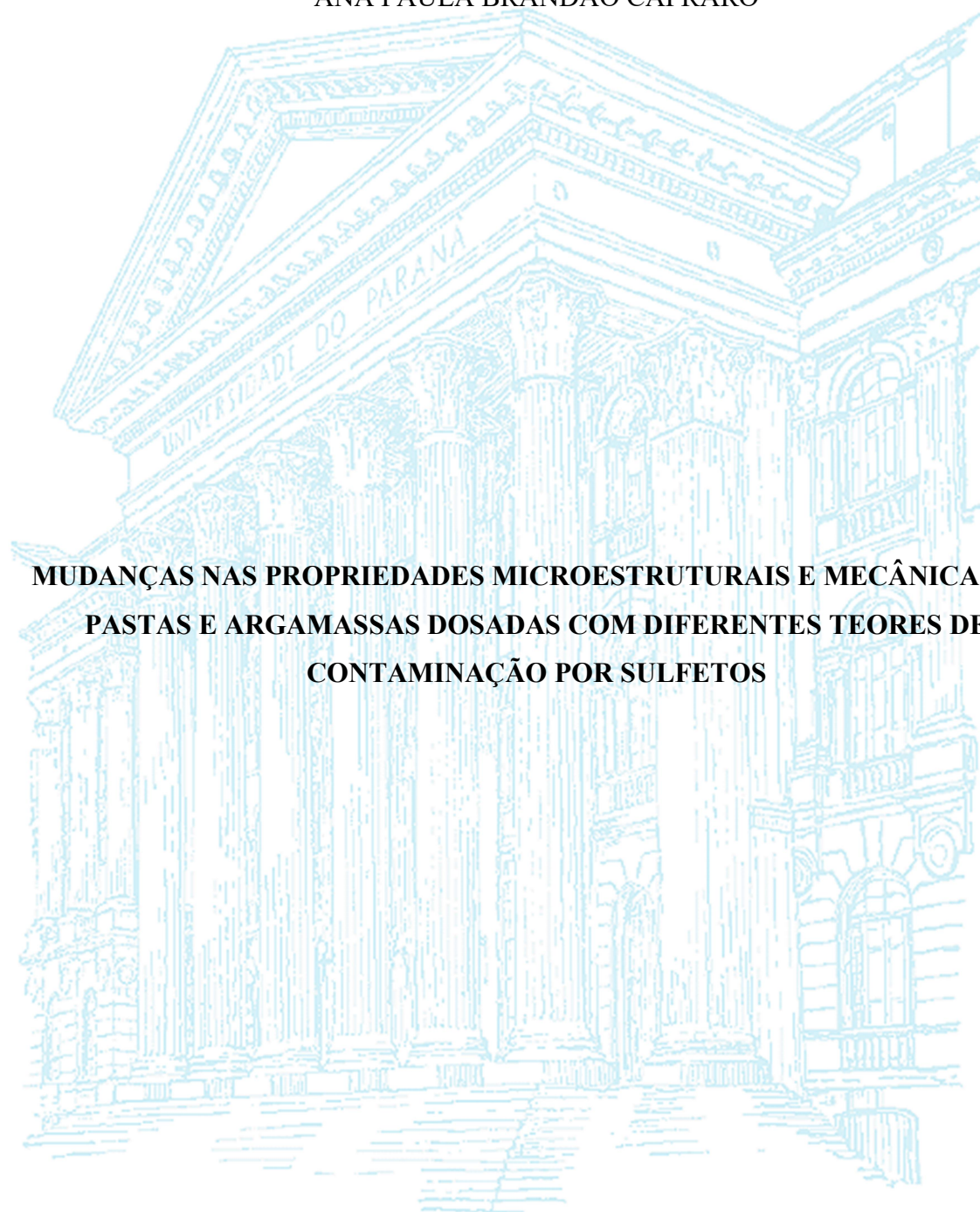


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO



**MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE
PASTAS E ARGAMASSAS DOSADAS COM DIFERENTES TEORES DE
CONTAMINAÇÃO POR SULFETOS**

CURITIBA

2016

ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO

**MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE
PASTAS E ARGAMASSAS DOSADAS COM DIFERENTES TEORES DE
CONTAMINAÇÃO POR SULFETOS**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, para obtenção do título de mestre em Engenharia.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo H. F. de Medeiros

Co-orientador:

Prof. Dr. Juarez Hoppe Filho

CURITIBA

2016

C251m Capraro, Ana Paula Brandão
Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos / Ana Paula Brandão Capraro. – Curitiba, 2016..
176f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, 2016.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros -- Coorientador: Juarez Hoppe Filho.

1. Engenharia civil. 2. Concreto armado. I. Universidade Federal do Paraná. II. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. III. Hoppe Filho, Juarez. IV. Título.

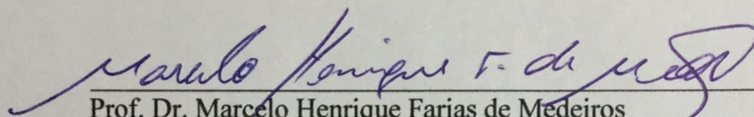
CDD: 624.171

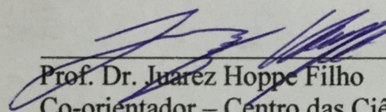
TERMO DE APROVAÇÃO

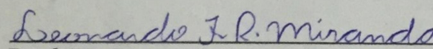
ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO

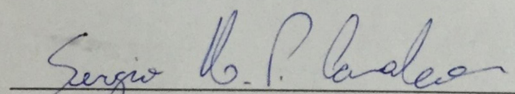
**MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE
PASTAS E ARGAMASSAS DOSADAS COM DIFERENTES TEORES DE
CONTAMINAÇÃO POR SULFETOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, pela banca examinadora formada pelos professores:


Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros
Orientador – Departamento de Construção Civil, UFPR


Prof. Dr. Juárez Hoppe Filho
Co-orientador – Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, UFOB


Prof. Dr. Leonardo Fagundes Rosemback Miranda
Departamento de Construção Civil, UFPR


Prof. Dr. Sérgio Henrique Piarissi Cavalaro
Universidad Politécnic de Catalunya

Curitiba, 29 de junho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial aos professores Marcelo Henrique Farias de Medeiros e Juarez Hoppe Filho pela orientação, disponibilidade e interesse, fundamentais para a realização do trabalho.

Ao meu marido, e também colega de mestrado, Diego Felipe Capraro, por todas as horas dedicadas a esse trabalho.

Aos professores Eduardo Pereira, Mariana D'Orey Gaivão Portella e Kleber Franke Portella, por todas as contribuições dadas ao desenvolvimento da pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica que me ajudaram, principalmente ao Vinicius da Silva Braga e a Sabrina Paola Gervasio.

Aos técnicos dos laboratórios LAME, por toda a assistência dada durante a realização dos ensaios.

Ao técnico Bruno Ribeiro do LACTEC, pela ajuda nas obtenções das imagens de MEV.

Aos meus amigos pelo apoio, em especial: Giovana Costa Réus, Thaísa Rocha e Rasielle Rasia.

Aos meus pais e minha irmã por todo o incentivo dado nesses anos.

Por fim, agradeço ao programa de pós-graduação em engenharia de construção civil da universidade federal do Paraná (PPGECC/UFPR), à infraestrutura e ao apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao CNPq Lei 8010/90, LI 15/2187214-1; LI 14/4695814-5; LI14/3410726-9,e CNPq/PIBIC, à Fundação Araucária e aos Institutos LACTEC.

CAPRARO, A. P. B. **Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em engenharia de construção civil, UFPR, Curitiba.

RESUMO

Sabe-se que, quando expostas ao ambiente, as estruturas em concreto armado estão sujeitas a diversos processos de deterioração. Dentro deste contexto, o ataque interno por sulfatos é um dos mecanismos mais nocivos ao concreto, alterando sua microestrutura e, conseqüentemente, danificando sua integridade física. Esse ataque ocorre em estruturas que foram contaminadas por sulfetos durante a execução, seja pela água de amassamento, cimento, adições, aditivos ou agregado contaminado. Já foram constatados, no Brasil, sítios geológicos que apresentam considerável contaminação por sulfetos, dessa forma, a utilização desses materiais contaminados merece atenção. Existem recomendações normativas, em sua grande maioria internacional, quanto ao uso de agregado contaminado por enxofre em estruturas de concreto. Entretanto, não há um consenso sobre um teor máximo de contaminação que não prejudique a integridade das estruturas de concreto. Sendo assim, este estudo experimental, tem por objetivo a avaliação das mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas, de pastas e argamassas, dosadas com diferentes teores de contaminação por pirita e expostas a diferentes condições de exposição ambiental: ciclo de molhagem e secagem e tanque aquoso aerado. Foram aplicadas técnicas para a identificação do ataque, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), em pastas, contaminadas em laboratório, com diferentes teores de pirita, e MEV em argamassas, que contém em sua composição agregado contaminado naturalmente por sulfetos. A fim de verificar as propriedades mecânicas das pastas e argamassas, foram realizados ensaios de resistência à compressão, tração na flexão, variação dimensional e módulo de elasticidade dinâmico. Ao fim desse estudo é apresentada uma análise crítica dos teores empregados com os resultados obtidos em todos os ensaios. Percebeu-se que, até a idade estudada, 168 dias, alguns ensaios foram satisfatórios na diferenciação dos teores contaminantes, como DRX, MEV e variação dimensional. Já para os ensaios de resistência mecânica, à compressão e à tração na flexão, e de módulo de elasticidade dinâmico, observou-se a necessidade de um estudo mais longo, uma vez que não houve diferença entre os grupos estudados.

Palavras-Chave: Ataque interno por sulfatos, pastas, argamassas, agregado contaminado, pirita.

CAPRARO, A. P. B. **Changes in microstructural and mechanical properties of cement pastes and mortars dosed with different contamination levels of sulfides.** 2016. Dissertation (Master of Engineering) - Graduate Program in construction engineering, UFPR, Curitiba.

ABSTRACT

It is known that, when exposed to the environment, the reinforced concrete structures are subjected to different deterioration processes. In this context, the sulfate internal attack is one of the most harmful mechanisms to concrete, altering their microstructure and, consequently, damaging its physical integrity. This attack occurs in structures that were contaminated by sulphides during execution, by the water, cement, admixtures, additives or aggregate contaminated. Have been observed, in Brazil, geological sites that present considerable contamination of sulphides, in this way, the use of these contaminated materials deserves attention. There are standard recommendations, in its major international majority, on the use of aggregate contaminated with sulfur in concrete structures. However, there is no consensus on a maximum contamination level that does not harm the integrity of the concrete structures. Thus, this experimental study, aims to evaluate the changes in the microstructures and mechanical properties, on cement pastes and mortars, dosed with different contamination levels of pyrite, and exposed to different conditions of environmental exposure: wetting and drying cycle and oxygenated tank. Techniques were applied to identify the attack, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), in cement pastes, contaminated in the laboratory, with different amounts of pyrite, and (SEM) in mortars, containing in its composition aggregate naturally contaminated by sulphides. In order, to determine the mechanical properties of pastes and mortars, tests were performed, compressive strength and traction in flexion, dimensional variation and dynamic modulus of elasticity. At the end of this study it is presents a critical analysis of the levels employed with the results obtained in all the tests. It was noticed that, until the age studied, 168 days, some tests were satisfactory in the differentiation of contaminant levels, such as (XRD), (SEM) and dimensional variation. As for the mechanical resistance, compressive and traction in flexion, and dynamic modulus of elasticity, it was observed the need of a longer study, since there was no difference between groups.

Keywords: sulfate internal attack, cement pastes, mortars, contaminated aggregate, pyrite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais sulfetos minerais. (a) Pirita (b) Pirrotita (c) Marcassita.	24
Figura 2. Enfoque holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia.	28
Figura 3. Microfissura na superfície de uma viga provavelmente causada por formação retardada de etringita.	29
Figura 4. Aspecto visual dos prismas após 3 anos de exposição.	31
Figura 5. Paramento de jusante do bloco danificado por reação do agregado contaminado.	34
Figura 6. Fissuras Irregulares – Casa próxima a Camborne.	35
Figura 7. Fissuras mapeadas em uma parede de concreto severamente degradada – Propriedade comercial em Camborne.	36
Figura 8. Região contendo deposição de produtos de morfologia acicular.	37
Figura 9. Organização do programa experimental.	42
Figura 10. Distribuição do material contaminado em um recipiente.	48
Figura 11. Equipamento separador Jones.	48
Figura 12. Análise termogravimétrica do Cimento CP V – ARI anidro.	53
Figura 13. Difratoograma de raios-X da cinza volante.	54
Figura 14. Curva granulométrica da pirita.	56
Figura 15. Difratoograma de raios-X do material empregado como contaminantes das pastas - pirita.	57
Figura 16. Curva granulométrica do material miúdo contaminado, conforme NRB 7211 (2009). ...	58
Figura 17. Difração de raios-x do agregado contaminado naturalmente.	59
Figura 18. Exemplo de aleatoriedade da pirita na rocha base para o agregado miúdo ensaiado.	60
Figura 19. Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2009).	61
Figura 20. Ensaio de consistências de pastas.	62
Figura 21. Ensaio de consistência de argamassas.	63
Figura 22. Ensaio de tração na flexão dos corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm.	64
Figura 23. Aplicação de carga no ensaio de compressão nos corpos de prova prismáticos.	64
Figura 24. Equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab.	65
Figura 25. Chapas das extremidades dos moldes para fixação dos pinos.	67
Figura 26. Leitura do corpo de prova prismático no pórtico com relógio comparador acoplado.	67
Figura 27. Equipamento para realização do ensaio de DRX.	70
Figura 28. Ensaio de evolução da oxidação dos agregados.	71

Figura 29. pH da água em contato com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita aos 30 dias de ensaio.....	72
Figura 30. Condutividade elétrica, ao longo do tempo de exposição, da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.....	73
Figura 31. Variação do teor de sólidos dissolvidos (T.S.D.) ao longo do tempo de exposição da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.....	73
Figura 32. Relação entre os dados de condutividade elétrica e o teor de sólidos dissolvidos (T.S.D.) ao longo do tempo de exposição da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.	74
Figura 33. Consistências das pastas ensaiadas medida pelo cone de Kantro.....	75
Figura 34. Consistência das argamassas ensaiadas medida pela mesa de consistência.....	76
Figura 35. Comparação das curvas granulométricas dos agregados miúdos empregados nas argamassas.	76
Figura 36. Massa específica no estado fresco das pastas ensaiadas.....	77
Figura 37. Massa específica das argamassas no estado fresco das argamassas ensaiadas.....	78
Figura 38. Resistência à tração na flexão apresentada pelas pastas aos 28 dias de idade (período de cura submersa).	79
Figura 39. Resistência à tração na flexão das pastas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).....	80
Figura 40. Resistência à tração na flexão das pastas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).....	80
Figura 41. Evolução da resistência à tração na flexão das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.....	82
Figura 42. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 28 dias de idade (período de cura submersa).	83
Figura 43. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).....	83
Figura 44. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 168 dias (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).	84
Figura 45. Evolução da resistência à tração na flexão das argamassas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.....	85
Figura 46. Resistência à compressão das pastas aos 28 dias de idade (período de cura submersa). .	86
Figura 47. Resistência à compressão das pastas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).	87

Figura 48. Resistência à compressão das pastas aos 168 dias (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).....	88
Figura 49. Evolução da resistência à compressão axial das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.....	90
Figura 50. Resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).	91
Figura 51. Resistência à compressão das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).....	91
Figura 52. Resistência à compressão das argamassas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa +140 dias de exposição).....	92
Figura 53. Evolução da resistência à compressão axial das argamassas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.	93
Figura 54. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas no primeiro dia de idade.....	94
Figura 55. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).	94
Figura 56. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 56 dias de idade (28 dias de cura submersa + 28 dias de exposição).....	95
Figura 57. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 84 dias (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).	96
Figura 58. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).....	97
Figura 59. Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.....	98
Figura 60. Correlação entre o ensaio de compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico das pastas: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.	99
Figura 61. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas no primeiro dia de idade.	100
Figura 62. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).	100
Figura 63. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 56 dias de idade (28 dias de cura submersa + 28 dias de exposição).....	101
Figura 64. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).....	102
Figura 65. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 168 dias de idade (28 de cura submersa + 140 dias de exposição).....	102

Figura 66. Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.	104
Figura 67. Correlação entre o ensaio de compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico das pastas: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.	105
Figura 68. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas submetidos aos ciclos de molhagem e secagem a partir de 28 dias de idade.	107
Figura 69. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas submetidos ao tanque aerado a partir de 28 dias de idade.	107
Figura 70. Variação dimensional <i>versus</i> teor de SO ₃ adicionado.	109
Figura 71. Variação dimensional em função do teor de contaminante (SO ₃) contido nas pastas e das condições de exposição: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.	110
Figura 72. Variação dimensional dos corpos de prova de argamassas submetidos ao ciclo de molhagem e secagem a partir de 28 dias de idade.	111
Figura 73. Variação dimensional dos corpos de prova de argamassas submetidos ao tanque aerado a partir de 28 dias de idade.	112
Figura 74. Difratoformas de raios-X das pastas aos 28 dias de idade. (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita). .	113
Figura 75. Difratoformas de raios-X aos 56 dias para a análise da evolução da RSI comparando a cura de 28 dias e as alterações provenientes dos tipos de exposição (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	114
Figura 76. Difratoformas de raios-X aos 168 dias das pastas. A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	115
Figura 77. Difratoformas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série Ref. (0,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	116
Figura 78. Análise do pico principal de portlandita (34,2° 2θ) na pasta referência. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.	117
Figura 79. Difratoformas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO ₃ (0,5%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	118

Figura 80. Difractogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO ₃ (1,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	118
Figura 81. Difractogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO ₃ (5,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).	119
Figura 82. Análise do pico principal de portlandita (34,2° 2θ) na pasta SO ₃ (5,0%). A – molhagem e secagem; B – tanque aerado.	120
Figura 83. Intensidade do principal pico da etringita, localizado em 9,1° 2θ, aos 28,56 e 168 dias para as séries das pastas.	122
Figura 84. Análise comparativa do pico principal da etringita (9,1° 2θ) para as séries Ref. (0,0%) e SO ₃ (5,0%) na condição de ciclo de molhagem e secagem. A – Série referência; B – Série de maior contaminação (5,0%).	123
Figura 85. Imagem de MEV indicando um grão de pirita disperso na pasta da série SO ₃ (5,0%). .	124
Figura 86. Mapeamento químico do grão de pirita por EDS.	124
Figura 87. Presença de cristais de etringita na pasta SO ₃ (5,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa (A-dispersa na pasta; B- interface pirita/pasta).	125
Figura 88. Espectro de EDS dos cristais com morfologia semelhante a da etringita (ponto 1 na Figura 87 B) - na pasta SO ₃ (5,0%) aos 28 dias.	125
Figura 89. Espectro de EDS do sulfeto mineral (região 2 - Figura 87 B) - na pasta SO ₃ (5,0%) aos 28 dias.	126
Figura 90. Presença de cristais de aciculares na pasta SO ₃ (1,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.	128
Figura 91. Espectro de EDS obtido da região 1 da Figura 90 - pasta SO ₃ (1,0%) aos 28 dias.	128
Figura 92. Espectro de EDS obtido da região 2 da Figura 90 - na pasta SO ₃ (1,0%) aos 28 dias. ..	129
Figura 93. Presença de cristais de etringita na pasta SO ₃ (0,5%) aos 28 dias, condição de cura submersa.	129
Figura 94. Espectro de EDS da região 1 da Figura 93 - na pasta SO ₃ (0,5%) aos 28 dias.	130
Figura 95. Espectro de EDS da região 2 da Figura 93 - na pasta SO ₃ (0,5%) aos 28 dias.	131
Figura 96. Presença de cristais de etringita na pasta Ref. (0,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.	131

Figura 97. Presença de placas de portlandita na pasta Ref. (0,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.....	132
Figura 98. Espectro de EDS da região 1 da Figura 97 - na pasta SO ₃ (0,0%) aos 28 dias.	132
Figura 99. Presença de etringita ao redor dos grãos de pirita aos 168 dias na série SO ₃ (5,0%) (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).....	133
Figura 100. Grão com baixo grau de hidratação para a série SO ₃ (5,0%), aos 168 dias, na condição de tanque aerado.....	134
Figura 101. Espectro de EDS da região 1 da Figura 100 – pasta com SO ₃ (5,0%), aos 168 dias....	134
Figura 102. Presença de cristais aciculares nas pastas SO ₃ (1,0%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).	135
Figura 103. Presença de etringita nas pastas SO ₃ (0,5%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).....	136
Figura 104. Espectro de EDS obtido para a região 1 da Figura 103 A - pastas SO ₃ (0,5%) aos 168 dias.	136
Figura 105. Presença de etringita nas pastas Ref. (0,0%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).....	137
Figura 106. Placas de portlandita observadas na argamassa com areia natural aos 28 dias de idade (condição de cura saturada).....	137
Figura 107. Presença de cristais de aciculares na proximidade das placas de portlandita na série de areia artificial das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).....	138
Figura 108. Presença de cristais aciculares nas argamassas com areia natural aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).	139
Figura 109. Presença de cristais de etringita nas argamassas com areia artificial aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis independentes da pesquisa.	42
Tabela 2. Massa atômica dos elementos estudados.	44
Tabela 3. Massa molar das moléculas estudadas.	44
Tabela 4. Teores de contaminação proporcionais em SO ₃ e pirita.	45
Tabela 5. Teores de pirita em relação à massa total de agregados do traço base de concreto e à massa de cimento.	45
Tabela 6. Traços em massa empregados nas pastas.	46
Tabela 7. Variáveis dependentes da pesquisa.	46
Tabela 8. Parâmetros fixados da pesquisa.	47
Tabela 9. Números de amostras para o ensaio de DRX em pastas.	49
Tabela 10. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em pastas.	50
Tabela 11. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em argamassas.	50
Tabela 12. Números de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para as pastas.	51
Tabela 13. Números de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para as argamassas.	51
Tabela 14. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as pastas.	51
Tabela 15. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as argamassas.	52
Tabela 16. Caracterização química, física e mecânica do cimento Portland CP V – ARI.	52
Tabela 17. Caracterização química da cinza volante por fluorescência de raios-X.	54
Tabela 18. Caracterização do material inerte.	55
Tabela 19. Caracterização química do filer calcário por fluorescência de raios-X.	55
Tabela 20. Análise granulométrica do filer calcário.	55
Tabela 21. Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X.	56
Tabela 22. Caracterização física do agregado contaminado naturalmente.	57
Tabela 23. Fluorescência de raios-x do agregado contaminado naturalmente.	58
Tabela 24. Teores de cloretos e sulfatos solúveis na amostra de agregado contaminado naturalmente.	59
Tabela 25. Caracterização agregado miúdo.	60
Tabela 26. Amostras do ensaio de evolução de oxidação nos agregados.	71
Tabela 27. Proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre oxigênio e hidrogênio na etringita.	126
Tabela 28. Proporção dos elementos ferro e enxofre na pirita.	127
Tabela 29. Proporção dos elementos ferro e oxigênio no óxido de ferro.	130

Tabela 30. Proporção dos elementos cálcio, oxigênio e hidrogênio no hidróxido de cálcio.	133
Tabela 31. Artigos publicados e em andamento para aceitação.	144

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. PROBLEMA DA PESQUISA	17
1.2. HIPÓTESE	17
1.3. OBJETIVO	18
1.4. JUSTIFICATIVA	19
1.4.1. Justificativa social e ambiental	19
1.4.2. Justificativa econômica	20
1.4.3. Justificativa tecnológica	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO	22
2.2. SULFETOS MINERAIS	23
2.3. MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO REFERENTES AO ATAQUE INTERNO DE SULFATOS	25
2.3.1. FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)	27
2.3.2. FORMAÇÃO DE GIPSITA ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	30
2.3.3. FORMAÇÃO DE TAUMASITA ($\text{CaSiO}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$)	30
2.4. USO DE AGREGADOS CONTAMINADOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ...	32
2.5. ESTUDOS NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)	36
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	40
3.1. PARÂMETROS DO ESTUDO	42
3.1.1. Variáveis Independentes	42
3.1.2. Variáveis Dependentes	46
3.1.3. Parâmetros fixados	47
3.1.4. Amostras para os ensaios	49
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	52
3.2.1. Cimento CP V ARI	52
3.2.2. Adição mineral	53
3.2.3. Material inerte	54
3.2.4. Material Contaminado empregado nas pastas - Pirita	55
3.2.5. Agregado miúdo contaminado naturalmente empregado nas argamassas	57

3.2.6. Agregado miúdo	60
3.3. ENSAIOS E MÉTODOS DE MOLDAGENS	61
3.3.1. Resistência à compressão e à tração na flexão em prismas de (4x4x16) cm	61
3.3.2. Módulo de elasticidade dinâmico	64
3.3.3. Monitoramento da variação dimensional	66
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)	68
3.3.5. Difração de Raios X (DRX)	68
3.3.6. Evolução de oxidação dos agregados	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1. ENSAIO DE EVOLUÇÃO DE OXIDAÇÃO NOS AGREGADOS.....	72
4.2. ENSAIOS EM PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO FRESCO.....	75
4.3. ENSAIOS EM PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO ENDURECIDO	78
4.3.1. Resistência à tração na flexão.....	79
4.3.2. Resistência à compressão axial	85
4.3.3. Módulo de elasticidade dinâmico	93
4.3.4. Variação dimensional	106
4.3.5. Difração de raios-X	112
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com EDS.....	123
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	142
5.1 CONCLUSÕES	142
5.2 ARTIGOS TÉCNICOS PUBLICADOS OU EM SUBMISSÃO	144
5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	145
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

1. INTRODUÇÃO

A durabilidade das estruturas de concreto é uma área de estudo relativamente nova em comparação à história da engenharia civil. O concreto por muito tempo foi considerado como um material altamente duradouro, ou seja, que exigiria pouca atenção e manutenção ao longo do tempo (MEDEIROS *et al.*, 2011).

Entretanto, a algumas décadas houve uma grande mudança nesse conceito, de modo que, atualmente, sabe-se que as estruturas de concreto, assim que expostas ao ambiente estão sujeitas a deterioração em função da sua interação com o meio em que esteja em serviço (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005).

Segundo Coutinho (2001), um dos mecanismos de deterioração mais nocivos ao concreto é o ataque por sulfatos. Nesse tipo de exposição, os sulfatos reagem com os compostos hidratados do cimento Portland ou com a alumina do agregado, causando variação dimensional, fissuração, deslocamento, amolecimento e desintegração. Essas manifestações ocorrem principalmente pela tensão interna causada pela cristalização dos novos produtos, os quais possuem volume superior ao volume do sulfeto mineral que lhes originou.

O ataque por sulfatos pode acontecer de duas maneiras diferentes. Ele pode ser externo, quando a fonte agressiva está fora do concreto e tende a entrar por sua rede de poros, ou pode ser interno, quando a fonte agressiva já está no concreto, ou seja, faz parte de sua composição.

No caso do ataque interno, o agente agressivo pode ser encontrado nos agregados constituintes do concreto, no cimento, aditivos ou adições, ou na água de amassamento. Segundo Gomides (2009), existe uma motivação para o estudo de agregados contaminados por sulfetos em virtude da constatação da sua presença em sítios geológicos de implantação de usinas hidroelétricas no Brasil.

O caso de barragens é bastante peculiar, pois na maior parte das obras, o agregado a ser usado para dosagem dos concretos pode ser escolhido entre fornecedores diversos, porém nas obras de barragens não é assim que acontece. Isso porque se trata de uma grande obra e geralmente a ser implantada em locais isolados, sendo extremamente oneroso e inviável adquirir agregados para o canteiro de obras (CASANOVA *et al.*, 1996; GOMIDES *et al.*, 2005). Nestes casos, é prática comum estudar a região geologicamente e localizar uma ou mais fontes de agregados de modo que são abertas verdadeiras pedreiras próximas à estrutura a ser implantada. Isso significa que estes agregados precisam ser usados, a menos que exista algum problema para a durabilidade do concreto e ele não tenha como ser mitigado a partir do uso dos conhecimentos técnicos e científicos acerca de dosagem de concreto e patologia das construções.

1.1. PROBLEMA DA PESQUISA

A escolha dos materiais constituintes do concreto está diretamente ligada a fatores econômicos e ambientais. As condições de disponibilidade, extração e distâncias de transporte dos materiais, são alguns dos fatores estudados para a obtenção de custos mais baixos e menores interferências ao meio ambiente, uma vez que os recursos utilizados são limitados.

A execução de obras de grande porte, como as obras de infraestrutura para hidrelétricas, é responsável pela extração de grandes volumes de materiais rochosos para liberação de áreas. Em contrapartida, a construção dos elementos estruturais de concreto dessas obras necessita de grande quantidade de agregados. O ideal, procurando menores custos e menores prejuízos ao meio ambiente, seria o aproveitamento desse material extraído.

No entanto, o uso deste material para produção de concreto deve ser feito de forma cautelosa, já que as propriedades desses materiais não são conhecidas, sendo primordial a realização de estudos aprofundados sobre os agregados a serem extraídos, incluindo mineralogia e composição química dos mesmos. Desse modo, a preocupação com a qualidade e a durabilidade do concreto das estruturas deve ser um fator prioritário, já que o material extraído pode estar contaminado por sulfetos, ser um agregado com tendência ao desenvolvimento de reação álcali-agregado (RAA) ou até mesmo conter outros agentes deletérios ao concreto.

Pela identificação de agregados contaminados por sulfetos nos sítios geológicos brasileiros, há uma motivação para o estudo do mecanismo de reação sulfática interna (RSI) e de uma condição em que a utilização desses materiais não leve a degradação das estruturas de concreto (GOMIDES, 2009).

Levando em conta o que foi apresentado, o estudo de um teor contaminante máximo permitido sem prejuízo à qualidade e a durabilidade de estruturas de concreto, é de extrema importância para execução de obras de grande porte.

1.2. HIPÓTESE

Por causar sérias ações deletérias ao concreto, o emprego de agregados contaminados é controlado por teores máximos sugeridos por normas técnicas nacionais e internacionais. Esse teor é estabelecido pela quantidade de SO_4^{-2} , de SO_3 ou de S_{total} . Em todos os casos devem ser realizados cálculos para analisar qual é a quantidade de cada composto, ou componente no caso do enxofre, que pode ser obtida a partir do agregado contaminado.

Para a norma brasileira, NBR 7211 (2009), agregados que contenham sulfato (SO_4^{2-}) podem ser utilizados, desde que o teor total trazido ao concreto por todos os seus componentes (água, agregados, cimento, adições e aditivos químicos) não exceda 0,2% da massa da mistura.

Na norma francesa, NF P18-540 (1997), é permitido o uso de agregados contaminados, desde que o teor de óxido sulfúrico (SO_3) não ultrapasse 1% da massa total de agregados. O mesmo teor é sugerido pela norma Espanhola-Europeia, UNE EN 1744-1 (1999), porém a porcentagem é com relação a massa total da amostra de concreto.

Já o Instituto Americano do Concreto (ACI) estabelece uma porcentagem limite de SO_3 igual a 0,5 % com relação ao peso total de agregados (ACI 201.2R-01- 1991).

O uso de um limite máximo de contaminação por sulfetos foi recentemente aplicado no Brasil. Segundo Lima (2009), os maciços rochosos da área de implantação da Usina Hidrelétrica de Irapé – MG foram diagnosticados com elevados teores de sulfeto mineral, como a pirita (FeS_2) e a pirrotita (FeS). A utilização dos agregados advindos da pedreira local, neste caso, foi condicionada a um limite máximo de concentração de enxofre (S_{total}) de 0,5% da massa total do material (LIMA, 2009).

Dentro dos limites recomendados, cabe a avaliação do comportamento de materiais dosados com diferentes teores de contaminação por sulfetos minerais nos agregados. Tem-se como hipótese que haverá variação no comportamento microestrutural e mecânico para os diferentes teores de contaminação utilizados.

1.3. OBJETIVO

O objetivo geral da presente pesquisa foi a investigação da variação da microestrutura e de propriedades mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfeto mineral e sujeitas a duas condições de exposição ambiental, em um período até 168 dias de idade.

Em paralelo foram estabelecidos objetivos específicos, sendo estes:

- Testar um ensaio para agregado contaminado com teores distintos de contaminação por sulfeto mineral;
- Comparar dois tipos de exposição nos ensaios acelerados de reação sulfática interna (RSI): 1 - Imersão em tanque com sistema de aeração; 2 - Ciclos de molhagem e secagem;
- Avaliar os compostos formados no desenvolvimento do RSI em pastas e argamassas;

- Analisar a diferença comportamental proporcionada pelos teores de contaminação 0,5%; 1,0% e 5,0% de SO₃ nos compósitos de cimento Portland.

1.4. JUSTIFICATIVA

O ataque interno de sulfatos é nocivo ao concreto, gerando fissuras aleatórias e comprometendo a funcionalidade e a durabilidade das edificações. O ataque tem como consequência o desencadeamento de novas reações químicas, pela presença do sulfeto mineral no interior do material, com os compostos da pasta de cimento, formando novos produtos, porém com volume superior do que os que os originaram. Como o agente agressor já está interno ao concreto, medidas de proteção externa não são as mais eficazes nesse caso. Dessa forma, devem ser analisadas alternativas de prevenção, pois uma vez utilizado material contaminado, a deterioração vai ocorrer e ainda não existe uma solução definida para bloquear a ocorrência do mecanismo de deterioração.

Apesar da importância do tema, existem poucas informações técnicas, em âmbito nacional e internacional, disponíveis sobre o assunto.

Estudos sobre os materiais nocivos à estrutura do concreto, as condições de ocorrência de reações deletérias e as medidas preventivas e protetivas a ataques, permitem avanços não só no meio técnico, mas também nos meios ambiental, social e econômico, dada a importância e volume das obras destinadas à geração de energia hidrelétrica.

1.4.1. Justificativa social e ambiental

A indústria da construção civil é responsável por uma considerável parcela do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o setor teve uma participação de 5,4% no PIB total do país em 2013.

Entretanto, esta grande indústria que impacta positivamente em alguns setores, também é responsável pela geração de muitos impactos ambientais.

Obras em geral, em especial as de grande porte, são responsáveis pela geração de elevados volumes de resíduos. Desta forma, a implantação de um sistema de gestão de resíduos, que busque uma estimativa correta da quantidade de materiais a serem utilizados e também um plano de reutilização dos materiais descartados, minimizam os danos ao ambiente (JACOBI e BESEN, 2011).

Outro grande impacto gerado pela construção civil está relacionado à utilização de grandes volumes de concreto, ou seja, a necessidade de grande quantidade de matéria-prima. De acordo com

Serna e Rezende (2009), o consumo de agregados minerais no Estado de São Paulo, utilizados para a construção civil de maneira geral, na primeira década do século 21, é de aproximadamente de 4,5 t/habitante/ano.

Em obras de usinas hidroelétricas, grandes volumes de solo e rocha são retirados para liberação de áreas e subsequente implantação dos elementos (barragens, vertedouros, etc). Esses materiais, quando não destinados corretamente, são liberados no ambiente como resíduos.

Por outro lado, essas obras também exigem grande quantidade de agregado para a produção de elevados volumes de concreto. Assim sendo, as ações passam a ser contraditórias, em um primeiro momento é gerado um grande volume de resíduos. Já no segundo é necessário um grande volume de material para a produção de concreto. Dessa forma, a utilização do resíduo como material integrante do concreto é uma ótima alternativa econômica e ambiental.

Porém, um grande problema existente é a constatação de sítios geológicos com minerais contendo sulfetos, em áreas de implantação de usinas hidrelétricas no Brasil. Isso faz com que haja insegurança na utilização desses minerais, uma vez que se sabe que esses podem ser nocivos ao concreto.

Por esse motivo, um estudo que procure descobrir um teor de agregado contaminado, que não cause danos ao concreto, possibilitaria a utilização de parte do resíduo gerado para a liberação de áreas para a implantação da infraestrutura e por consequência haveria diminuição no desmonte de rochas para a produção de agregado, minimizando os impactos ambientais.

1.4.2. Justificativa econômica

O transporte de materiais é um item de grande expressão no orçamento de uma obra, ainda mais quando essa não está localizada em grandes centros urbanos.

No preço final dos agregados utilizados na construção civil, em obras convencionais, o transporte é responsável por cerca de 1/3 a 2/3 do valor. Isto ocorre devido ao baixo valor unitário do material e pela baixa intensidade tecnológica da mineração dos agregados, ou seja, baixa intensidade nas operações de lavra e beneficiamento (SERNA E REZENDE, 2009). Quando essa análise é feita para o custo dos agregados empregados em usinas hidroelétricas, o transporte se torna um item muito mais crítico, pois a maioria dessas obras é construída em áreas bastante isoladas.

Segundo o manual de diretrizes da Eletrobrás (2000), um dos itens de verificação da viabilidade da usina no local selecionado é a presença no local, ou na região, de jazidas naturais de materiais de construção em quantidade e com qualidade adequada, que minimizem as distâncias de

transporte até o local da obra. Assim sendo, a recomendação é que os agregados sejam adquiridos de empresas comerciais da região, para a viabilidade do valor de transporte.

Se existir a possibilidade de se realizar a extração da rocha no local da obra e empregá-la na própria obra, o resultado final é sem dúvida uma economia muito grande. Por este aspecto, estudar meios de viabilizar o emprego de agregados com problema de contaminação por sulfetos, pode ser muito útil para guiar os casos de implantação de obras de barragens cujos agregados tenham este tipo de contaminante.

1.4.3. Justificativa tecnológica

Entender o comportamento mecânico e microestrutural de concretos, quando estes estão em processo de deterioração, permite não só o entendimento do processo em si, mas também a análise de medidas que de alguma forma auxiliem na mitigação, como: estudo de novas dosagens e uso de adições e produtos que previnam ou protejam contra a RSI.

Inovações tecnológicas nesse sentido possibilitam a produção de concretos mais duráveis, aumentando a qualidade e a vida útil de estruturas e diminuindo os impactos ao meio ambiente.

Pela pequena quantidade de estudos e informações técnicas nessa área, há uma grande dificuldade em se diagnosticar uma estrutura quanto ao ataque de sulfatos. Como as manifestações patológicas desse ataque podem ser observadas em outros processos de deterioração, como a reação álcali-agregado, é fundamental a utilização de um procedimento que identifique o agregado contaminante, ou os produtos gerados pelas reações do mesmo com os constituintes do concreto. Dessa forma, a análise dos resultados obtidos por diferentes ensaios, como DRX e MEV, pode apontar um caminho para o diagnóstico de estruturas que tenham sido expostas ao processo de RSI.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo esta apresentada primeiramente uma revisão bibliográfica sobre a durabilidade do concreto e os mecanismos de deterioração referentes ao ataque interno de sulfatos.

Na sequência, foi abordado o que há de existente na literatura sobre o emprego de agregados contaminados em estruturas de concreto.

Por fim, foram apresentados alguns estudos realizados na área, abordando as variáveis analisadas e os resultados obtidos.

2.1. DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO

A durabilidade não pode ser classificada como uma característica do material, mas sim, resultado da interação do material com o meio ambiente (AMIROM, 2013). De acordo com o Instituto Americano de Concreto (ACI 201.2R-01- 1991), a durabilidade é definida como a capacidade de resistência do concreto, à ação de intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração. Já para Neville (2001), o significado de durabilidade está relacionado ao desempenho satisfatório para o qual aquele componente ou material foi projetado, mantendo assim, suas condições de resistência normais para o serviço empregado.

De acordo com Medeiros *et al.* (2011): “A intensidade e os mecanismos implicados em cada um dos possíveis ataques ao concreto podem variar consideravelmente e essa é a razão pela qual a expressão durabilidade do concreto é considerada subjetiva por muitos. O fato é que nenhum concreto é totalmente durável, uma vez que pode ser considerado durável sob um conjunto de condições, porém não o ser quando submetido a outro tipo de exposição. Por este motivo, não existe um ensaio de medida de durabilidade do concreto e, quando se quer especificar parâmetros de desempenho, costuma-se incluir o meio ambiente a que o concreto é considerado durável.”

Para Martin (2005), se for feita uma seleção correta dos componentes e um ótimo estudo de dosagem, as propriedades do concreto podem ser modificadas respondendo as necessidades exigidas.

Segundo a NBR 6118 (2014), as estruturas de concreto devem ser projetadas e construídas de modo que, sob as condições ambientais previstas na época do projeto, e quando utilizadas conforme preconizado em projeto, conservem sua segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o período correspondente à sua vida útil.

A NBR 15575 (2013) estabelece exigências de conforto e segurança em imóveis residenciais. A norma representa uma revolução conceitual sobre os requisitos mínimos de

qualidade de produtos com relação ao resultado que eles conferem ao consumidor. A norma de desempenho traz preocupações com a expectativa de vida útil, o desempenho, a eficiência, a sustentabilidade e a manutenção de edificações, com o objetivo de inferir qualidade ao produto entregue aos usuários.

Ainda pela NBR 6118 (2014), a vida útil é o período de tempo durante o qual se mantêm as características das estruturas de concreto, sem intervenções significativas, desde que atendidos os requisitos de uso e manutenção prescritos pelo projetista e construtor.

Para Andrade (2005), o grande desafio nessa área é possibilitar a interação entre os envolvidos no processo de construção, ou seja, engenheiros projetistas e de campo, arquitetos, fabricantes de materiais e outros participantes da cadeia produtiva, para que se conscientizem da importância da durabilidade das estruturas.

Segundo Amorim (2010), dentre as recomendações para se ter um concreto durável destaca-se a necessidade de utilizar materiais bem selecionados, para evitar agentes agressivos ao concreto na produção, e efetivar dosagens adequadas às necessidades da estrutura, contemplando o ambiente que está inserida.

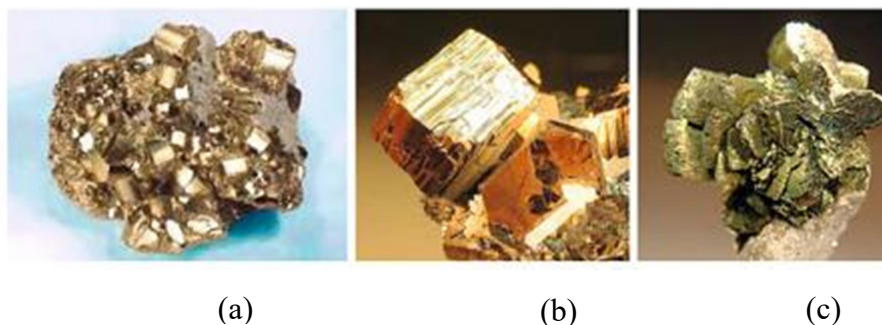
2.2. SULFETOS MINERAIS

A maioria das rochas que contém sulfetos tem coloração característica (amarela dourada, amarela esverdeada, cinza chumbo) com brilho metálico. Sendo assim, o primeiro passo para a identificação de sulfetos em maciços rochosos é a inspeção visual (GOMIDES *et al.*, 2005).

Segundo Czerewko e Cripps (2006), a formação do sulfeto mineral em rochas sedimentares deve-se a reação do ácido sulfúrico (H_2S) com o íon férrico presente na solução do depósito sedimentar formando sulfeto de ferro metaestável, que posteriormente transforma-se quimicamente em pirita mais estável.

Segundo Faquinesi (2010) e Kulisch (2011), os sulfetos de ferro, tais como, pirita (FeS_2), pirrotita (FeS) e marcassita (FeS_2), Figura 1, são frequentemente encontrados em agregados de origem natural.

Figura 1. Principais sulfetos minerais. (a) Pirita (b) Pirrotita (c) Marcassita.



Fonte: Hawkins (2014).

De acordo com Hasparyk *et al.* (2002) e Gomides (2009), as principais características dos sulfetos de ferro mencionados anteriormente são:

- **Pirita (FeS_2)** – Mineral encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, composto por 46,6% de Fe (ferro) e 53,4% de S (enxofre). Possui estrutura isométrica e forma cúbica na maioria das vezes. Tem cor amarela dourada (aspecto de latão polido), é insolúvel em ácido clorídrico e solúvel em ácido nítrico concentrado. Possui dureza entre 6,0 e 6,5. A alteração da pirita inicia-se geralmente pela oxidação para sulfato e eventualmente para hidróxido de ferro.
- **Pirrotita (Fe_{1-x}S)** – Mineral encontrado em vários tipos de rochas ígneas e metamórficas. Possui estrutura monoclinica, cor escura, com tendência ao negro, e é solúvel em ácido clorídrico, liberando odor sulfídrico. Oxida-se facilmente em contato com o ar atmosférico, pulverizando-se, tornando-se disponível para a reação com os aluminatos do cimento. Este material distingue-se dos demais por ser magnético, pouco estável frente aos agentes atmosféricos e pegajoso ao tato, sendo categoricamente inaceitável o seu emprego como agregado. É o tipo de sulfeto considerado mais deletério para o concreto.
- **Marcassita (FeS_2)** – Mineral encontrado principalmente em rochas sedimentares. Possui estrutura rômica, cor amarelo esverdeada (aspecto de estanho polido ou de latão claro polido), é insolúvel em ácido clorídrico e solúvel em ácido nítrico concentrado. Possui dureza similar à da pirita (6,0 a 6,5), porém oxida-se com muito mais facilidade, dando origem a manchas ferruginosas.

Avaliando a agressividade dos sulfetos minerais, Chinchón-Payá *et al.* (2012) concluíram em seu trabalho que em todas as condições ensaiadas a pirrotita teve uma degradação consideravelmente maior que a pirita, confirmando o aviso da norma europeia, que pede maior atenção para o uso desse mineral.

Em Gomides (2009) foi feita uma constatação semelhante, pois a pirrotita foi o mineral mais reativo do sistema composto por pirita e pirrotita. Segundo a autora, o mineral foi o principal responsável pelas alterações ou modificações nas características físicas e mineralógicas do agregado no período investigado na pesquisa (cinco anos).

O estudo realizado por Janzen *et al.* (2000) afirma que a taxa de oxidação da pirrotita, em condições atmosféricas, é superior à da pirita em 20 a 100 vezes.

Batista (2013) destaca o alto grau de alterabilidade da pirrotita, afirmando que esta se oxida com facilidade, porém ressalta que esse mineral é encontrado com menor frequência em relação à pirita.

Segundo Casanova *et al.* (1997) e Pereira *et al.* (2014), dentre os minerais sulfetados existentes na superfície terrestre, a pirita é o mineral mais comum.

Segundo Lea (1970) *apud* Gomides *et al.* (2005), nem todas as formas de pirita são reativas, porém os fatores envolvidos no processo de alteração dos sulfetos são pouco conhecidos para admitir a utilização de tais agregados em estruturas de concreto.

Hurlbut e Klein (1985) alertam para outra forma de encontrar a pirita, relatando que o material é o principal constituinte do rejeito da extração do carvão no sul do estado de Santa Catarina, sendo encontrado geralmente associado com outros sulfetos ou óxidos.

2.3. MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO REFERENTES AO ATAQUE INTERNO DE SULFATOS

O ataque interno de sulfatos é uma área de estudos recente quando comparada a mecanismos de deterioração como a reação álcali-agregado (RAA) e até mesmo ao ataque externo de sulfatos. Os estudos específicos nessa área começaram a surgir no início dos anos 80 na Europa e América do Norte (KHELIL *et al.*, 2014).

Os mecanismos de degradação em estruturas de concreto, que estejam sendo atacadas internamente por sulfatos, são causados basicamente pelo fenômeno de oxidação do mineral sulfetado. A oxidação por si só gera expansões e fissurações, pela tensão causada pela cristalização de novos produtos com volume superior aos dos originais, mas, além disso, os produtos gerados por esse fenômeno reagem com os compostos do cimento hidratado, aluminato tricálcico (C₃A), o

silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formando novos cristais (CENTURIONE *et al.*, 2003; COUTINHO 2001, PEREIRA *et al.*, 2014).

Segundo Gomides (2009), o mecanismo de expansão, devido à formação dos produtos deletérios do ataque interno por sulfatos, pode ser resumido da seguinte forma: provavelmente, nas primeiras idades, os produtos expansivos originados, etringita e/ou gipsita, são formados nos vazios e poros das pastas, mas sem provocar tensões internas; com o passar do tempo, esses produtos passam a colmatar os vazios e poros, esgotando, assim, a capacidade de acomodação deles na estrutura interna; como consequência pode-se iniciar a geração de tensões internas no material.

Araújo (2008) afirma que a formação dos produtos oriundos do ataque interno de sulfatos nos vazios, como também na interface pasta/agregado, colmata os espaços promovendo ganhos de resistência em um estágio inicial.

A redução gradativa da capacidade de resistência do material é explicada por Gomides (2009) pela intensificação das tensões internas, como consequência do preenchimento dos vazios e formação de mais produtos expansivos.

Os efeitos deletérios em estruturas de concreto podem surgir após vários anos da construção da obra. Entretanto, há relatos de estruturas de concreto que apenas após quatro anos de construção já apresentavam severa fissuração e manchamento, como constatou Vázquez (1999).

Dentre os fatores que afetam o mecanismo de oxidação dos sulfetos, a alcalinidade do concreto é apontada como um fator que exerce influência. Segundo Casanova *et al.* (1997) e Aguado *et al.* (1996), a reação de oxidação dos sulfetos é favorecida em condições em que o potencial de hidrogênio (pH) varia entre 12,5 e 13,7, sendo que valores superiores a 10 causam instabilidade no composto sulfetado. Contudo, quando o pH fica no intervalo entre 7,5 e 8,5, a oxidação passa a depender principalmente da dimensão dos grãos de sulfetos e da quantidade de oxigênio disponível. Os mesmos pesquisadores também evidenciaram que a variação volumétrica produzida pelos produtos da oxidação dos sulfetos, hidróxido de ferro e ácido sulfúrico, no primeiro momento varia entre 3,05 cm^3/mol e 6,04 cm^3/mol de sulfeto, acréscimo justificado principalmente pela formação do hidróxido de ferro e sua expansão é considerada relativamente pequena. Já em meios ácidos, a variação volumétrica ocorrida é de relevância elevada, a qual oscila entre 187,08 cm^3/mol a 209,96 cm^3/mol de sulfeto, fato justificado pela formação de sulfato de ferro hidratado, cuja expansão ultrapassa inclusive a oriunda da formação de etringita (em torno de 172 cm^3/mol de sulfeto).

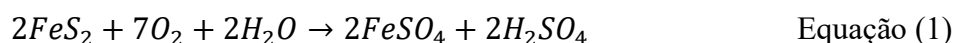
Segundo Aguado *et al.* (1996), dois dos principais fatores capazes de acelerar o processo de alteração química dos sulfetos presentes em rocha são: a superfície específica do mineral e sua composição química, mais especificamente, seu teor de ferro, este último justifica a maior taxa de

oxidação da pirrotita. Ambos os fatores têm relação com a velocidade de oxidação do sulfeto, portanto, são parâmetros reguladores do risco de utilizar agregados para a execução do concreto.

Os principais fatores intervenientes sobre o processo de oxidação são: concentração de oxigênio, presença de umidade, superfície específica do sulfeto, teor de ferro contido no sulfeto, presença de bactérias, temperatura do ambiente, morfologia do sulfeto e pH do sistema (GOMIDES, 2009).

A despeito das causas mencionadas, sem a presença de oxigênio e umidade no sistema, não ocorreria o desencadeamento da reação de oxidação dos sulfetos, portanto, essas condições são fundamentais para a ocorrência do fenômeno.

A equação da oxidação da pirita (FeS_2 – dissulfeto de ferro), bem como os elementos necessários para a ocorrência do ataque, é apresentada na Equação (1).



Os dois compostos formados pela oxidação da pirita, o sulfato de ferro (FeSO_4) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) são solúveis em água, capazes de reagir com os compostos hidratados do sistema, sendo então as fontes de sulfato para as reações químicas (PRADO *et al.* 2011).

Os principais produtos formados devido às reações deletérias, entre os compostos decorrentes do processo de oxidação dos sulfetos e os compostos hidratados da pasta de cimento são: Etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Taumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) (CENTURIONE *et al.*, 2003; COUTINHO 2001, GOMIDES, 2009; PEREIRA *et al.*, 2014).

2.3.1. FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

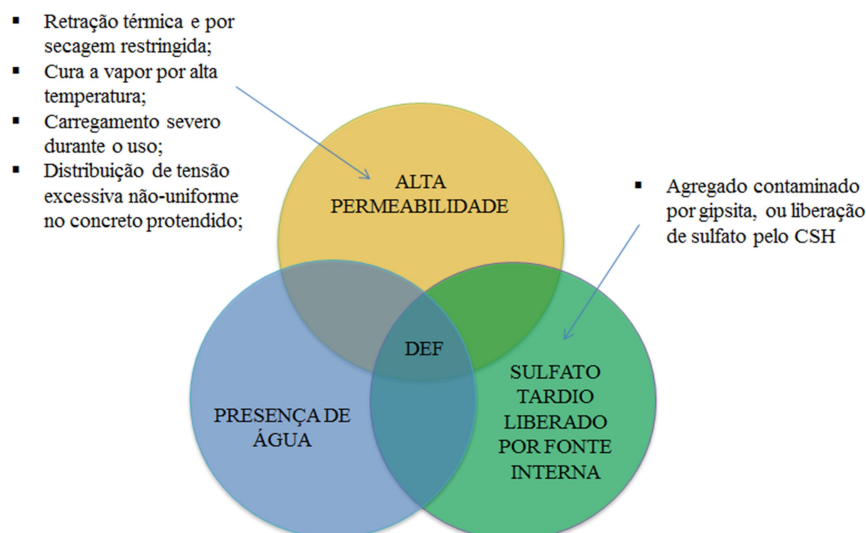
Segundo Fu *et al.* (1997), o ataque interno de sulfatos pode estar relacionado à formação de etringita tardia, também conhecido no meio técnico como DEF (*Delayed Ettringite Formation*).

A designação de etringita tardia é assim feita pela formação desses cristais ocorrerem após a conclusão do endurecimento do concreto. Para Taylor *et al.* (2001) esse fenômeno ocorre necessariamente em materiais que contenham fonte interna de sulfatos e que alcancem temperaturas próximas a 70°C. Coutinho (2001) também afirma que a formação da etringita tardia é habitual em concretos de cimento Portland que tenham sido curados com tratamento térmico e que tenham em sua composição fonte interna de sulfetos.

Por outro lado, Oliveira (2013) relata casos em que a deterioração de estruturas de concreto foi atribuída à etringita tardia sem que houvesse um processo de cura térmica. Nestes casos, a formação do cristal foi justificada pela grande dimensão dos elementos estruturais e pelo alto consumo de cimento.

Com base no descrito pelos autores percebe-se uma relação direta entre a formação de etringita tardia e elevadas temperaturas. Quando o concreto é submetido a altas temperaturas, seja por suas reações químicas ou por condições térmicas de cura, os íons sulfato são liberados pela decomposição da etringita primária e ficam adsorvidos no C-S-H. Posteriormente, estes íons são dissolvidos, originando a etringita tardia (MEHTA e MONTEIRO, 2008). As condições de ocorrência desse cristal são apresentadas esquematicamente na Figura 2.

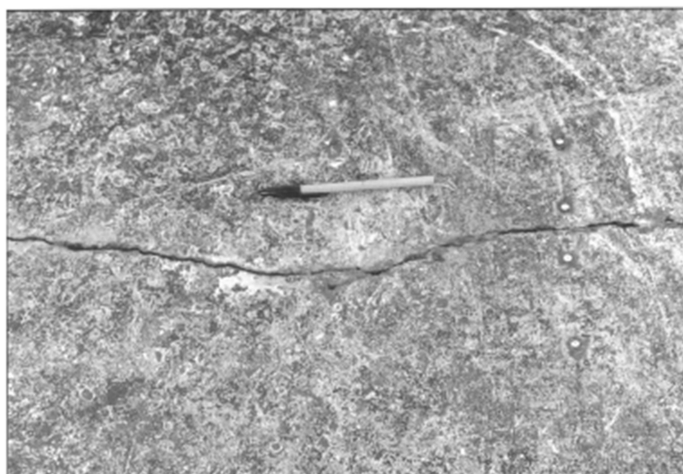
Figura 2. Enfoque holístico para expansão e fissuração por formação de etringita tardia.



Fonte: Adaptado Mehta e Monteiro (2008).

Como a formação da etringita tardia acontece após o endurecimento do concreto, pode ocorrer o surgimento de tensões internas, caso os poros e vazios já estejam ocupados, isto ocorre pela pressão exercida pelo crescimento dos cristais, e como consequência ocorre expansão e fissuras (Figura 3).

Figura 3. Microfissura na superfície de uma viga provavelmente causada por formação retardada de etringita.



Fonte: Lawrence *et al.* (1990) *apud* Coutinho (2001).

Segundo Melo (2010), o calor devido às reações de hidratação do cimento em elementos estruturais de concreto com grandes seções, produzidos com altos consumos de cimento, pode promover o aumento da temperatura interna a valores próximos de 90°C, dependendo das condições de lançamento e de exposição. Se isso ocorrer, a formação de etringita tardia pode se desenvolver ao longo do tempo.

Em obras de grande porte, como no caso de usinas hidrelétricas, são tomadas medidas de prevenção, para que no momento da concretagem não sejam atingidas temperaturas que possam prejudicar a qualidade do elemento concretado, como, por exemplo, estabelecimento de alturas de camada de concretagem, velocidades e temperaturas de lançamento e espaçamento das juntas de concretagem (CAVALCANTI FILHO, 2013).

Segundo o Manual de Critérios de Projetos da Eletrobrás (2003), as condições que devem ser definidas para controle do aparecimento de fissuras ou trincas oriundas das tensões de tração são: temperatura de lançamento do concreto, altura das camadas de concretagem e intervalo de tempo de execução entre duas camadas superpostas.

Essas condições devem ser definidas a partir da realização de estudos térmicos, levando em consideração as características térmicas, mecânicas e elásticas de todos os materiais envolvidos e a geometria da estrutura.

O manual ainda informa que quando for necessária a determinação da evolução das temperaturas, deslocamentos e tensões ao longo do tempo, deverá ser realizada uma análise por meio da aplicação do método dos elementos finitos (Manual de Critérios de Projetos da Eletrobrás, 2003).

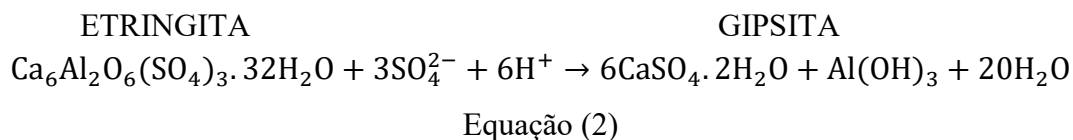
2.3.2. FORMAÇÃO DE GIPSITA (CaSO₄.2H₂O)

O ácido sulfúrico (H₂SO₄), oriundo da oxidação dos sulfetos, reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) para formar a gipsita (HASPARYK *et al.*, 2002).

Segundo Lima (2009), a reação do ácido sulfúrico com a Portlandita promove a redução do pH da pasta, encadeando outros mecanismos deletérios ao concreto, como a corrosão.

Essa formação (gipsita) ocorre em ambientes que possuam altas concentrações de sulfato, mais precisamente maiores que 3.000 ppm. Esse cristal é responsável por um aumento limitado do volume da peça e também pelo consumo de cálcio disponível na pasta de cimento (SKALNY *et al.* 2002).

A gipsita também pode ser formada com a decomposição da etringita. Segundo Biczok (1972), isso pode ocorrer quando houver uma redução na concentração de hidróxido de cálcio e de íons aluminato, em conjunto com uma elevada quantidade de íons sulfato e pH do sistema abaixo de 11,5 ou 12,0. A reação química que pode representar a formação da gipsita a partir da decomposição da etringita é apresentada na Equação (2).



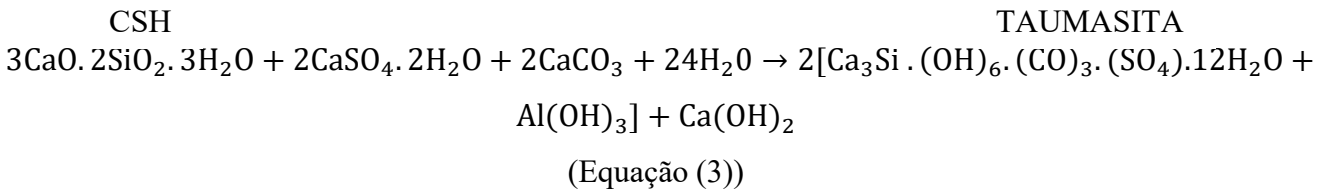
A formação de gipsita é um fenômeno deletério que pode promover a redução da rigidez e da resistência (principalmente a de compressão), podendo levar o concreto a estágios de deterioração cada vez mais intensos (GOMIDES, 2009). Segundo Bonen (1993) *apud* Gomides (2009), a formação da gipsita na interface pasta/agregado comprova a vulnerabilidade da zona de transição ao ataque químico, o que pode resultar em um acréscimo de microfissuras nessa zona e, conseqüentemente, acarretar a redução do módulo de elasticidade e da resistência à compressão do concreto.

2.3.3. FORMAÇÃO DE TAUMASITA (CaSiO₃.CaCO₃.CaSO₄.15H₂O)

Os cristais de taumasita possuem estrutura e morfologia similares às da etringita. Segundo Irassar *et al.* (2010), a taumasita é um composto com cristais geralmente em forma de agulha. Por

causa da semelhança entre a taumasita e a etringita existe uma dificuldade na diferenciação entre os dois produtos.

No ataque de sulfatos com formação de taumasita, os cristais de silicato de cálcio hidratados (C-S-H) são atacados (Equação (3)). A substituição de C-S-H por taumasita faz com que ocorra perda de resistência e desagregação da pasta de cimento. Isso acontece, porque o silicato de cálcio hidratado é o principal agente ligante do cimento Portland (COUTINHO, 2001).

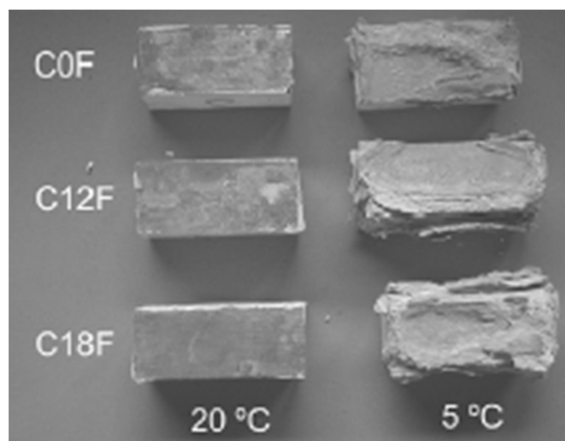


Quanto aos fatores que propiciam a formação da taumasita, podem ser citados a elevada umidade, baixas temperaturas (5 °C a 10 °C), fonte de silicatos de cálcio e sulfato (VEIGA, 2011).

Outro fator que pode interferir na formação da taumasita é o pH do sistema. Segundo Crammond (2003), a formação desse produto deletério será continuada se o pH do sistema se mantiver superior a 10,5.

Irassar *et al.* (2010) desenvolveram um trabalho moldando amostras dosadas com diferentes tipos de cimento e submetidas a duas condições térmicas, 20°C e 5°C. Os prismas foram expostos em uma solução combinada de sulfatos e foram analisados por três anos. Na Figura 4 é observado o resultado final, onde fica evidente que a temperatura influencia significativamente na formação da taumasita, uma vez que os corpos de prova submetidos à menor temperatura (5 °C) apresentaram sinais mais evidentes de desagregação.

Figura 4. Aspecto visual dos prismas após 3 anos de exposição.



Fonte: Irassar et al. (2010).

2.4. USO DE AGREGADOS CONTAMINADOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

O uso de agregados contaminados por sulfetos em muitos casos ainda não é permitido. Hasparyk *et al.* (2003), por exemplo, julgam os agregados contendo sulfetos como materiais inadequados para o emprego em estruturas de concreto, não sendo recomendado o uso.

Entretanto, em alguns casos o uso destes materiais se faz necessário, seja por escassez de recursos considerados mais apropriados ou por uma simples questão de custo. Assim sendo, existem normatizações que estabelecem limites máximos de contaminação para o uso em estruturas de concreto. Segundo a Companhia Energética de Minas Gerais, CEMIG (2007) há algumas recomendações aplicadas no meio técnico:

- A assembleia geral alemã para estudos de jazidas (1960) estabelece que o teor máximo de SO_3 no agregado é igual a 1% em peso;
- Comitê Internacional de Grandes Barragens (1965): O teor de sulfatos e sulfetos deve ser determinado pelo método da química analítica e calculado em SO_3 . O valor não pode passar de 0,5% em peso dos agregados graúdos;
- A norma Britânica – British Standard nº 1047 para agregados de escória, contendo sulfeto, fixa o máximo em 0,7% da massa total, expresso em SO_3 .
- O Regulamento Português do Betão (1971) estabelece para o concreto de cimento Portland as seguintes quantidades máximas de sulfeto com relação à massa de cimento: 0,2% de sulfeto para o concreto com adição de pozolana, 0,5% para concreto simples, 0,2% para concreto armado e 0,05% para concreto protendido. Para o concreto com cimento com escória de alto-forno não se tolera a presença de sulfeto no agregado;
- A AFNOR NF P18-540 (1997) que substitui a NF P 18-541 (1994) estabelece, para concretos hidráulicos, o limite máximo de S (enxofre) expresso em 1% de SO_3 ou 0,75% de pirita (FeS_2) em relação à massa de agregado;

Além dos limites já citados, existem mais alguns, como:

- Segundo a norma brasileira, NBR 7211 (2009), agregados que contenham sulfato podem ser utilizados, desde que o teor total, expresso em SO_4^{2-} , não ultrapasse 0,1% em massa. Caso o limite seja excedido, os agregados ainda podem ser utilizados, desde que o teor, em SO_4^{2-} , trazido ao concreto por todos os seus

componentes (água, agregados, cimento, adições e aditivos químicos) não exceda 0,2% da massa total.

- A norma UNE EN 1744-1(1999), fixa o teor máximo de SO_3 igual a 1% com relação ao peso total da amostra de concreto.
- O Instituto Americano de Concreto (ACI 201.2R-01- 1991) estabelece como limite 0,5% de SO_3 com relação ao peso total de agregado.

Cabe ressaltar que a única normatização que relaciona o teor máximo de agregado contaminado por sulfetos, em estruturas de concreto, com a massa total de cimento é o Regulamento Português do Betão (1971). Essa constatação é muito interessante, uma vez que o ataque interno está diretamente relacionado aos produtos hidratados do cimento Portland.

Outra consideração interessante, agora sobre a NBR 7211 (2009) é que, o teor limite de 0,2% de SO_4^{2-} leva em consideração todos os constituintes da mistura. Dessa forma, devem ser analisados os teores trazidos pelo próprio cimento, uma vez que para a sua confecção é realizada a adição de gipsita, com a finalidade de regular o tempo de pega, permitindo que o cimento permaneça trabalhável por pelo menos uma hora. Os cimentos Portland brasileiros possuem, em sua composição química, teores que variam de 0,8% a 3,0% de SO_3 (ITAMBÉ, 2008).

Ainda sobre as regulamentações citadas, o Regulamento Português do Betão faz a diferenciação entre concretos simples e concretos com adições pozolânicas. Este é outro item que merece discussão, uma vez que o uso de adições pozolânicas provoca o consumo de portlandita (Hoppe Filho, 2008). Essa medida, não justificada na regulamentação, pode ser tomada como precaução da redução de pH do material, evitando que os mecanismos de corrosão e ataque interno de sulfatos ocorram no material de maneira mais intensa.

Outra questão interessante é a limitação relacionada à massa total de agregado miúdo, a massa total de agregado graúdo ou a massa total de agregados. A análise, para cada caso, é completamente diferente, uma vez que a disponibilidade do material torna-se diferente pelo seu tamanho e superfície específica. Gomides (2009) concluiu que os sulfetos presentes nos agregados miúdos se alteraram mais quando comparados aos agregados graúdos, e justificou pela maior superfície específica dos sulfetos e conseqüente velocidade do processo de corrosão e mecanismos de deterioração.

A deterioração do concreto devido ao emprego de tais agregados, sem o controle de teor máximo, pode ter como conseqüências fissurações, deslocamentos e até mesmo a ruptura. No Brasil ainda existem poucas publicações no meio técnico referente a relatos de obras que utilizaram agregado contaminado e possivelmente tiveram conseqüências negativas com o uso.

Corrêa *et al.* (2003) relatam que a Barragem do Rio Descoberto, em Brasília/DF, que foi concluída em 1974, passou, anos depois, por vazamentos no paramento de jusante da barragem, conforme observado na Figura 5. Na época foram realizadas recuperações combinando injeção de resina hidroexpansiva de poliuretano inteligente (hidrófobo) e drenagem, mas sem sucesso. Após diversas intervenções, a Caesb (Companhia de Saneamento do Distrito Federal) investigou melhor as causas e descobriu que a origem devia-se à combinação da ação da água com a pirita do agregado do concreto. A solução encontrada foi a construção de uma parede diafragma dentro do maciço, sendo que essa técnica não afetou nem interrompeu o abastecimento.

Figura 5. Paramento de jusante do bloco danificado por reação do agregado contaminado.



Fonte: Corrêa *et al.* (2003).

Outro caso no Brasil é a Usina Hidrelétrica de Irapé – MG. Antes de sua implantação foram feitos estudos de caracterização do maciço rochoso da área de fundação das estruturas. As análises nos maciços rochosos evidenciaram a ocorrência de pirita (em percentuais entre 4 e 10 % do volume), pirrotita e eventualmente calcopirita e esfalerita. A utilização dos agregados advindos da pedreira local foi condicionada a um limite máximo de 0,5% de enxofre total (S_{total}) da massa total do material (LIMA, 2009).

Internacionalmente existem mais relatos de obras atacadas internamente por sulfatos. Vasquez (1999) *apud* Hasparyk *et al.* (2002), relata alguns casos de manifestações patológicas envolvendo presença de pirita na Espanha:

- Estruturas de concreto na Catalunha, região do Maresme, ficaram totalmente deterioradas e acabaram sendo demolidas entre 1970 e 1972;
- Ponte situada entre Barcelona e Mataró, demolida em 1975;
- Ponte sobre o Rio Tordesa (Barcelona-Gerona), demolida em 1990;
- Barragens de Graus e Tabescán, na província de Lérida, construídas na década de sessenta, onde a partir de 1981 foram detectados comportamentos anômalos, tais

como: deslocamentos estruturais, fissuras superficiais mapeadas e alteração da coloração do concreto.

Ainda na Espanha, na região de Maresme, próximo a Barcelona, edifícios apresentaram considerável degradação na década de 70. Segundo Gomides *et al.* (2005) no caso dessas construções foram empregados agregados da pedra *Mont Palau*, que continha elevados teores de sulfetos de ferro.

Bromley (2015) relata casos de ocorrência do ataque interno de sulfatos em residências no sul da Inglaterra. No local, Camborne Redruth, existem muitos casos semelhantes, casas antigas com fissuração mapeada e deslocamentos, conforme apresentado na Figura 6 e na Figura 7.

Segundo o autor, desde o início do século passado, a maioria das construções domésticas e comerciais da região foram construídas com blocos de concreto. Por causa das dificuldades de transporte e custo, os agregados utilizados eram de rochas locais. Com o passar do tempo começaram a ser observadas manifestações patológicas que demonstravam a degradação acelerada do concreto aplicado nas construções. O fenômeno ficou conhecido como “*the mundic block problem*”, onde *mundic* é uma palavra antiga regional que significa pirita.

Pelo não conhecimento das condições dos agregados, estes foram empregados de forma indiscriminada, prejudicando muitas construções locais ao ponto de algumas terem que ser demolidas.

Figura 6. Fissuras Irregulares – Casa próxima a Camborne.



Fonte: Bromley (2015).

Figura 7. Fissuras mapeadas em uma parede de concreto severamente degradada – Propriedade comercial em Camborne.



Fonte: Bromley (2015).

Estes e outros relatos existentes na literatura técnica internacional reforçam a necessidade de estudos na área. O emprego de um teor máximo de SO_3 , como muitas normas propõem, auxiliariam no controle de situações como estas, diminuindo custos e aumentando a segurança das obras.

2.5. ESTUDOS NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)

Segundo Casanova *et al.* (1996), os poucos estudos envolvendo a investigação de agregados contendo sulfetos desenvolveram-se principalmente na Europa, e em particular na Espanha. Contudo, o entendimento do fenômeno de alteração dos sulfetos e seus efeitos deletérios ao concreto são pouco conhecidos. A maioria dos estudos trata de casos reais, o que dificulta o entendimento do mecanismo e uma análise do material contaminado utilizado.

Na última década, muitos estudos tiveram por objetivo analisar o ataque interno de sulfatos. No Brasil, destacam-se os trabalhos produzidos por Hasparyk *et al.* (2005), Gomides *et al.* (2007) e Pereira *et al.* (2014; 2015) nos últimos dez anos.

Hasparyk *et al.* (2005) (a) analisaram metodologias empregadas para quantificação do teor de sulfetos em rochas. Segundo os autores, as metodologias mais comuns, tanto para a identificação como a quantificação de sulfetos em rocha, são: análise modal obtida por meio de observação de seções polidas por microscopia de luz refletida, a difração de raios-x e a análise química, tanto por gravimetria (via úmida), quanto pela utilização de um equipamento de combustão com detecção por infravermelho. No trabalho foram analisados dois métodos, análise gravimétrica por via úmida, e análise visual por microscopia de varredura. Os resultados mostraram que o primeiro método

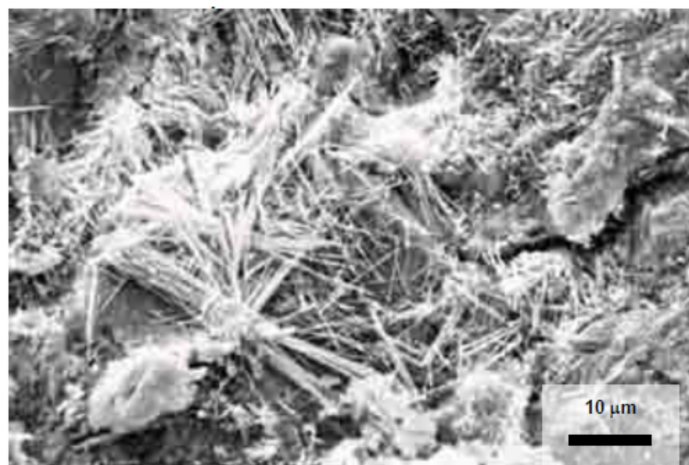
apresentou problemas na análise quantitativa, pois foi percebido que o processo de dissolução da amostra pode levar a perdas do sulfeto na forma de gás. Entretanto, o processo em si possui uma metodologia simples e rápida, podendo ser utilizado para a identificação da presença de sulfetos. O segundo método revelou-se extremamente trabalhoso, pois a quantificação era realizada em seções polidas. Além disso, esse último, só permitia a quantificação de um plano do fragmento estudado.

Hasparyk *et al.* (2005) (b) avaliaram a capacidade de oxidação de agregados sulfetados na presença de dois tipos de cimentos considerados resistentes aos sulfatos (CP IV-32 RS e CP III-32 RS). Para acelerar o processo de alteração dos sulfetos, os corpos de prova foram micro fissurados em uma prensa servo-controlada para em seguida serem submetidos à percolação de três soluções químicas: água natural, hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico.

Foram realizados ensaios de resistência à compressão, módulo de elasticidade, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x e expansão, este último seguindo as recomendações da normatização americana (ASTM) para reação álcali-agregado, onde pinos de aço são fixados nas extremidades dos corpos de provas e as leituras são realizadas com um relógio comparador acoplado a um pórtico padrão.

Os resultados da pesquisa mostraram que o desenvolvimento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade não foi prejudicado para os dois tipos de cimento. Quanto às investigações microestruturais, percebeu-se com o ensaio de microscopia eletrônica de varredura a formação de produtos aciculares, sugerindo a presença de etringita (Figura 8), após 90 dias. Os ensaios de DRX indicaram também uma similaridade no tipo de composto mineralógico identificado para as amostras estudadas, destacando a etringita e a portlandita. Por fim, nas análises de expansão não foi observado nenhuma alteração volumétrica expressiva, sendo a maior igual a 2%.

Figura 8. Região contendo deposição de produtos de morfologia acicular.



Fonte: Hasparyk et al. (2005) (b).

Gomides *et al.* (2007) investigaram a expansão em concretos contendo agregados com sulfetos. Foram analisados três tipos de materiais cimentícios CP II F-32, CP III-40 RS e CP IV-32, sendo que nas três dosagens foram empregados agregados graúdos e miúdos que continham sulfetos. No estudo foi aplicada uma metodologia para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos, sendo ela a permanência dos corpos de prova em câmara úmida com U.R. superior a 90%, presença de oxigênio e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 870 dias.

Foram analisadas duas diferentes técnicas para a determinação das alterações lineares dos corpos de prova. O primeiro método empregou extensômetros de resistência elétrica do tipo Carlson, os quais foram inseridos nas amostras durante a moldagem. O segundo método de leitura seguiu as recomendações do órgão americano de normatização (ASTM C-1260/2001) para avaliação das expansões quanto à reação álcali-agregado. Nesse último método são fixados pinos de aço nas extremidades dos corpos de prova e são feitas leituras com o auxílio de um relógio comparador acoplado a um pórtico padrão.

Nos resultados da pesquisa os dois métodos de leitura de expansão mostraram-se apropriados, sendo o segundo método considerado mais viável economicamente em relação ao extensômetro de resistência elétrica. Quanto à metodologia para aceleração da oxidação dos sulfetos foi percebido pelos autores que o objetivo foi atingido satisfatoriamente, sendo assim considerada uma técnica apropriada para a aceleração do processo. Por fim, analisando os cimentos empregados, percebeu-se que o CP III-40 RS apresentou um melhor desempenho em relação ao CP II F-32 e CP IV-32.

Pereira *et al.* (2014) realizaram uma revisão da literatura, levantando as informações existentes no meio técnico sobre o ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita. Neste trabalho foram identificados os principais autores sobre o assunto, nacional e internacionalmente, bem como a disponibilidade de materiais contaminados na natureza, a utilização desses materiais em estruturas de concreto e principalmente, os mecanismos consequentes da utilização da pirita.

Pereira *et al.* (2015) avaliaram o efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de ataque por sulfatos conforme a NBR 13583 (2014) (expansões de argamassas imersas em solução de sulfato de sódio). Foram quatro os teores avaliados de contaminação por pirita: 0%, 1%, 5% e 10%; e duas as soluções de imersão: sulfato de sódio e água saturada com cal. No estudo notou-se que, quando expostas a solução de sulfato de sódio, o comportamento foi distinto somente para as barras com 10% de contaminação, havendo bastante oscilação ao longo do tempo e em alguns momentos maiores valores de expansão, quando comparadas as demais. Quando expostas à solução de água saturada com cal, não foi possível a

identificação de um comportamento padrão entre os teores utilizados, porém a argamassa que apresentou maior pico de expansão foi a com 10% de contaminação.

A partir dos artigos estudados (CASANOVA *et al.*, 1996; CASANOVA *et al.*, 1997; HASPARYK *et al.*, (2002; 2003; 2005 (a); 2005 (b)); CRAMMOND *et al.*, 2003; GOMIDES *et al.*, 2005; CZEREWKO e CRIPPS, 2006; GOMIDES *et al.*, 2007; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2012; PEREIRA *et al.*, 2014) , foi possível perceber a vulnerabilidade de estruturas de concreto quanto ao ataque interno de sulfatos. O mecanismo, além de provocar fissurações e deslocamentos, por conta da formação de produtos expansivos, consome produtos hidratados da pasta cimentícia, fundamentais para a manutenção da resistência e alcalinidade do material.

Vale destacar que muitos fatores são citados como fundamentais para a ocorrência do ataque interno de sulfatos. Itens como umidade, disponibilidade de oxigênio, superfície específica do sulfeto, teor de ferro contido no sulfeto, presença de bactérias, temperatura do ambiente, morfologia do sulfeto e pH do sistema não podem ser deixados de lado em uma análise desse mecanismo de deterioração.

Não há no meio técnico, um consenso sobre um teor máximo de agregado contaminado por sulfetos a ser aplicado em uma estrutura de concreto sem que haja comprometimento de sua integridade. Sendo assim, a aplicação de diferentes teores de contaminação, com o objetivo de avaliar as propriedades mecânica e micro estrutural de estruturas de concreto pode permitir um avanço com relação à utilização desses materiais.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental proposto apresenta a metodologia aplicada na moldagem de pastas e argamassas, com contaminação por pirita, submetidas a duas diferentes condições de exposição ambiental.

Nas pastas a contaminação foi artificial, realizada em laboratório, aplicando diferentes teores de material contendo enxofre, a pirita. Já no caso das argamassas, foi utilizado um agregado contaminado naturalmente por pirita.

Optou-se pelo estudo em pasta pela possibilidade de análise da interação direta da pirita com os produtos hidratados no cimento Portland, uma vez que não existirão outros produtos intervenientes no processo. O estudo em argamassas foi realizado para análise de um material real, contaminado naturalmente por sulfetos, sendo essa uma situação passível de ocorrência em condições práticas.

As amostras das pastas foram divididas em quatro séries distintas, cada qual representado um teor de contaminação estudado.

Para determinação dos teores contaminantes nas pastas foi adotado um traço base de concreto, visto que as recomendações normativas estabelecem teores máximos de contaminação sobre o peso dos agregados de uma amostra. Como não há agregados nas pastas para aplicação dos teores, procurou-se estabelecer a contaminação proporcional entre concreto e pasta.

Com o intuito de estabelecer um traço de concreto que apresentasse configurações compatíveis com o uso em usinas hidroelétricas, ou seja, com resistência à compressão entre 20 e 30 MPa aos 28 dias, foi adotada a proporção 1:2,7:2,7, com relação água/aglomerante igual a 0,6, em massa. Este traço base foi obtido a partir de dados de concretos utilizados em uma usina hidrelétrica nacional, onde o cimento empregado foi o CP IV.

Como mencionado anteriormente, o teor contaminante aplicado sobre as séries das pastas foi obtido de modo que a contaminação entre o concreto e a pasta seja equivalente em termos de proporção de pirita/cimento, uma vez que as reações de ataque por sulfato interno ocorrem entre os compostos do cimento hidratados e os íons sulfatos existente no concreto.

No estudo das pastas foi feita a adição de material contaminante e não a substituição de um material por outro. Para a análise comparativa entre as séries foi necessária a utilização de um material inerte para a compensação de massas, uma vez que quanto maior a contaminação da série, maior seria a quantidade de material adicionado. Dessa forma, na série referência e nas séries que não foram submetidas à maior contaminação foi adicionada a massa proporcional de um material

inerte, no caso, o fíler calcário. Mais adiante será apresentada a técnica utilizada para os cálculos dos teores equivalentes de contaminação.

O cimento empregado neste estudo foi semelhante ao mesmo aplicado na construção da usina hidrelétrica nacional, o CP IV. Porém, para a presente pesquisa, foi feita a composição do sistema cimentício em laboratório, substituindo 35% do CP V – ARI por cinza volante, teor esse compatível com o máximo possível estabelecido pela NBR 5.736 (1999). O cimento foi composto em laboratório pelo fato do trabalho possuir uma vertente de análise química, pois dessa forma sabe-se exatamente a quantidade de CP V ARI que foi substituída por cinza volante.

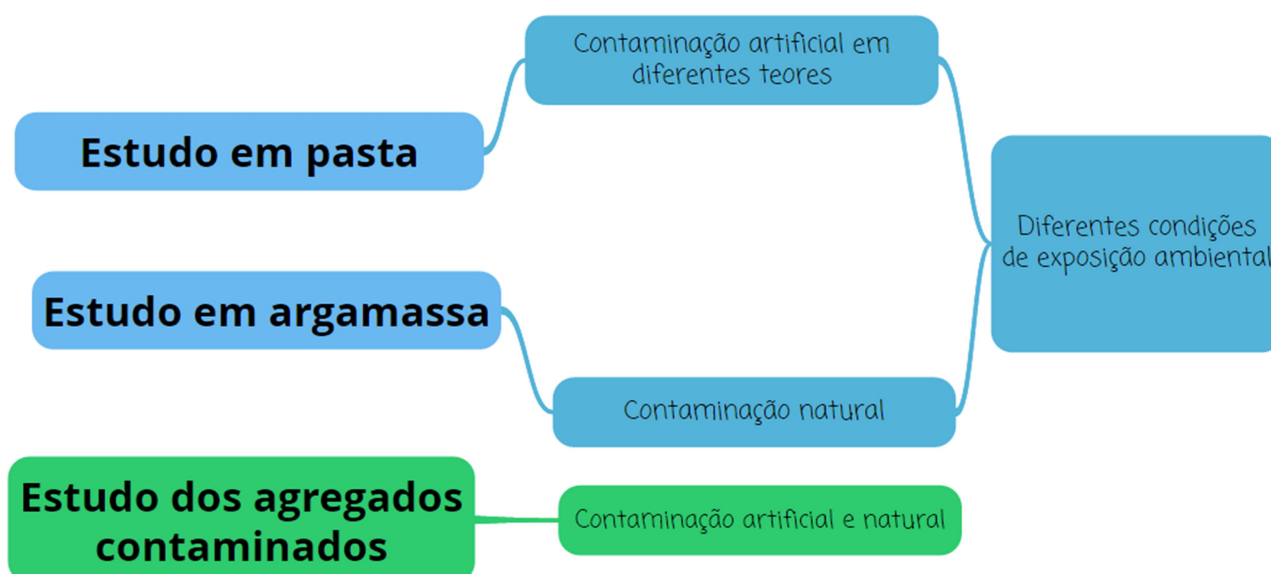
As argamassas foram divididas em dois grupos, sendo uma de referência, com agregado natural sem contaminação, e o outro com aplicação de um agregado britado, contaminado naturalmente. O traço aplicado em ambos os casos foi 1:3, em massa, com relação água/aglomerante igual a 0,6, a mesma indicada na NBR 13.583 (2014).

Com o objetivo de avaliar as condições propícias ao ataque interno por sulfatos, as amostras de pastas e argamassas foram expostas, após os 28 dias de idade, a um processo de envelhecimento acelerado. Foram duas as condições de exposição avaliadas: 1 - os corpos de prova foram submetidos à ciclos alternados de molhagem (7 dias), em um tanque aerado, e secagem (7 dias), em câmara seca com U.R. = $55 \pm 5\%$ e temperatura de 22 ± 2 °C. A outra condição consistiu na submersão continua dos corpos de prova no tanque com solução aquosa aerada.

Em paralelo ao estudo em pastas e argamassas, foi também avaliado, isoladamente, o comportamento do agregado contaminado, artificialmente e naturalmente. Foi realizado um ensaio para analisar a evolução de oxidação de agregados com diferentes teores de contaminação. O contaminante e os teores empregados foram os mesmos usados na execução das pastas, à exceção dos agregados, empregados nas argamassas. Os materiais foram colocados em solução aquosa por 30 dias e diariamente foram realizadas leituras de pH, condutividade elétrica e teor de sólidos dissolvidos da solução.

A organização do presente programa experimental está apresentada de forma esquemática na Figura 9.

Figura 9. Organização do programa experimental.



Fonte: O autor, (2016).

Ainda neste capítulo estão apresentadas as variáveis analisadas, os materiais utilizados e os ensaios empregados nessa pesquisa. Para facilitar a compreensão, o capítulo foi dividido nestas etapas.

3.1.PARÊMETROS DO ESTUDO

3.1.1. Variáveis Independentes

Este estudo apresenta variáveis independentes que são analisadas através das variáveis dependentes. Na Tabela 1 estão apresentadas as variáveis independentes dessa pesquisa.

Tabela 1. Variáveis independentes da pesquisa.

Quantidade	Variável	Caracterização
2	Tipo de material	Pasta
		Argamassa
2	Condições de exposição	Molhagem e secagem
		Submersão aerada
2	Tipos de contaminação	Realizada em Laboratório - quatro graus de contaminação de SO ₃ com relação à massa total de agregado (0%; 0,5%; 1,0% e 5,0%)
		Natural
4	Idades	28, 56, 84, 168

Como descrito anteriormente, o trabalho foi desenvolvido em dois materiais distintos, pasta e argamassa. Optou-se pela adoção dos dois materiais para análise comparativa entre a contaminação artificial, em diferentes teores, e a contaminação natural. A contaminação artificial foi realizada nas pastas, adicionando diferentes teores de pirita. Como descrito anteriormente, esse estudo foi assim realizado pela possibilidade de análise direta da interação da pirita com os produtos hidratados do cimento Portland. Já o material contaminado naturalmente, por se tratar de areia britada, foi estudado por meio de argamassas. O estudo realizado visou identificar as possíveis diferenças na disponibilidade do material contaminado, uma vez que, quando adicionado, ele se encontra disperso na amostra e quando natural, ele se encontra aderido nas partículas de agregado, diminuindo sua área específica de contato.

Com o intuito de analisar a condição ideal para a ocorrência do ataque foram empregadas duas diferentes condições de exposição ambiental. Tendo como base os fatores relatados no meio técnico para a ocorrência do ataque, foram escolhidas duas situações em que se espera existir umidade e oxigênio suficientes para a oxidação do material contaminante.

Desse modo, as pastas e argamassas foram expostas às duas diferentes condições a partir do 28º dia de idade, isso foi feito para que o grau de hidratação do material já estivesse em uma fase avançada, ou seja, após cura submersa com água saturada com cal por 28 dias.

Uma das condições de exposição foi o ciclo de molhagem e secagem. Nele, os materiais tiveram sua condição alternada semanalmente entre o tanque aerado, para molhagem, e a câmara seca ($55\pm 5\%$ U.R. e 22 ± 2 °C), para a secagem. Como os materiais foram submetidos à cura submersa, até o 28º dia de idade, a primeira condição (28º dia) foi a de secagem na câmara seca, trocando na semana seguinte. É importante destacar que em cada mudança de exposição, molhagem e secagem, os corpos de prova eram pesados para averiguação de sua umidade, monitorando a secagem do material. Essa condição apresentada visou à representação de situações em que a estrutura de concreto está submetida à variação do nível de água. Isso é comum em barragens, onde o nível de água é variável e a estrutura de concreto está sujeita a ciclos de molhagem e secagem.

A outra condição consistiu na permanência dos materiais em um tanque aerado continuamente, em temperatura ambiente, a partir do 28º dia de idade até o 168º dia de idade. A concentração de oxigênio disponível na solução foi medida semanalmente com um equipamento medidor de oxigênio dissolvido na água da marca AKSO, mantendo os valores entre 6,50 mg/L e 7,40 mg/L. Esses valores estão próximos da concentração máxima de oxigênio na água, que é de 8,6 mg/L (FIORUCCI e BENEDETTI FILHO, 2005).

No estudo das argamassas foi feita a divisão em dois grupos, sendo um de referência, composto de areia natural sem contaminação (areia natural), e o que continha o agregado contaminado naturalmente, areia britada com contaminação (areia artificial).

Para avaliação dos teores de contaminação aplicados nas pastas foram adotadas quatro séries. A primeira delas, Ref. (0%), foi o traço referência, não contendo contaminação por pirita. Os demais teores foram escolhidos com base nas recomendações técnicas, internacionalmente difundidas, nas quais o uso de agregados contaminados é padronizado pela limitação do percentual de SO_3 , com relação ao peso total dos agregados. Com o intuito de avaliar os teores propostos e ainda avaliar teores acima dos indicados pelas recomendações, foram adotados os teores de SO_3 iguais a 0,5%, 1,0% e 5,0%, grupos SO_3 (0,5%), SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%), respectivamente.

Como neste estudo foi aplicada a pirita como material contaminante, os teores escolhidos para a pesquisa foram transformados estequiometricamente para teores em FeS_2 (pirita), considerando que essa, quando oxidada, transforma-se inteiramente em SO_3 . As características químicas dos elementos presentes no estudo, necessárias para o estabelecimento do fator estequiométrico, estão nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Massa atômica dos elementos estudados.

Elemento	Massa Atômica
S	32,06 u.m.a
O	15,99 u.m.a
Fe	55,85 u.m.a

Tabela 3. Massa molar das moléculas estudadas.

Molécula	Massa molar
SO_3	80,03 g/mol
FeS_2	119,97 g/mol

Considerando os teores composicionais do anidrido sulfúrico, foi obtida a proporção composicional da molécula por meio das Equações (4) e (5).

$$\%S = \frac{MASSA\ ATÔMICA\ S}{MASSA\ MOLAR\ SO_3} = \frac{32,06}{80,03} = 40,06\% \quad \text{Equação (4)}$$

$$\%O_3 = \frac{MASSA\ ATÔMICA\ O_3}{MASSA\ MOLAR\ SO_3} = \frac{47,97}{80,03} = 59,94\% \quad \text{Equação (5)}$$

Levando em conta as porcentagens obtidas e o enxofre disponível na pirita, foi estabelecido o fator estequiométrico entre os dois compostos (Equação (6)).

$$FeS_2 = TEOR DE ENXOFRE \times \frac{MASSA MOLAR FeS_2}{MASSA ATÔMICA S_2} = 40,06 \times \frac{119,97}{64,12} = 74,95\% \approx 75\%$$

Equação (6)

Sendo assim, o fator estequiométrico entre os dois compostos é dado pela Equação (7):

$$FeS_2 = 0,75 SO_3 \quad \text{Equação (7)}$$

Por fim, na Tabela 4, são apresentadas as relações entre os teores de SO_3 e de FeS_2 (pirita), ambos em relação à massa total de agregados da amostra.

Tabela 4. Teores de contaminação proporcionais em SO_3 e pirita.

Teor de SO_3	Teor de pirita
0,00%	0,00%
0,50%	0,38%
1,00%	0,75%
5,00%	3,75%

Considerando a proporção do concreto adotado como base (1:2,7:2,7) foi calculada a contaminação proporcional em relação a massa de cimento da amostra, para que então pudessem ser estabelecidos os teores contaminantes das pastas.

Os cálculos foram realizados por meio da aplicação dos teores de pirita, apresentados na Tabela 4, sobre o peso total dos agregados do traço base (2,7+2,7=5,4). Os teores de contaminação aplicados nas pastas estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Teores de pirita em relação à massa total de agregados do traço base de concreto e à massa de cimento.

Séries estudadas	Teor de Pirita em relação à massa total de agregados	Teor de Pirita em relação à massa de cimento
Ref. (0,0%)	0,00%	0,00%
SO_3 (0,5%)	0,38%	2,05%
SO_3 (1,0%)	0,75%	4,05%
SO_3 (5,0%)	3,75%	20,25%

Na Tabela 6 podem ser observados os traços, em massa, aplicados em cada série das pastas. Como mencionado anteriormente, neste caso foi empregado um material inerte, filer calcário, para compensação de massas, uma vez que foi realizada adição e não a substituição de material.

Tabela 6. Traços em massa empregados nas pastas.

Séries estudadas	Cimento	Pirita	Fíler calcário	água/aglomerante*
Ref. (0,0%)	1	0	0,20	0,6
SO ₃ (0,5%)	1	0,02	0,18	0,6
SO ₃ (1,0%)	1	0,04	0,16	0,6
SO ₃ (5,0%)	1	0,20	0	0,6

*aglomerante = CPV ARI + cinza volante.

Os ensaios foram realizados até os 168 dias de idade dos materiais. Foram escolhidas idades intermediárias de modo que as mudanças nos materiais (pastas e argamassas) fossem acompanhadas ao longo do tempo.

Como no estudo foi empregada uma condição de exposição que tem sua situação alternada semanalmente (molhagem e secagem), os corpos de prova, para a padronização da condição de ruptura, deveriam estar sob a mesma condição nas idades estabelecidas. Sendo assim, as idades foram escolhidas de tal forma que as rupturas ocorreram durante o período de molhagem.

3.1.2. Variáveis Dependentes

Essas são as variáveis influenciadas pelas variáveis independentes, sendo também designadas variáveis de resposta. Neste caso foi feita a divisão de acordo com o material estudado. Na Tabela 7 é apresentada a divisão adotada para a pesquisa e as variáveis dependentes do estudo.

Tabela 7. Variáveis dependentes da pesquisa.

Pastas	Argamassas
Compostos formados [por Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS)]	Compostos formados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS)
Resistência à compressão axial e à tração na flexão	Resistência à compressão axial e à tração na flexão
Módulo de Elasticidade dinâmico	Módulo de Elasticidade dinâmico
Varição dimensional	Varição dimensional

3.1.3. Parâmetros fixados

Este estudo apresenta parâmetros fixos, apresentados na Tabela 8. Estes foram assim definidos a fim de padronizar os resultados, não sendo, neste momento, avaliada a variação destes parâmetros.

Tabela 8. Parâmetros fixados da pesquisa.

Quantidade	Parâmetro Fixo	Caracterização
1	Tipo de cimento	Aproximação de CP IV - composto em laboratório (65% CPV-ARI + 35% CV)
1	Moagem do agregado contaminado (Pirita)	Passante na peneira 2,4mm
1	Relação água/aglomerante*	0,6

*aglomerante = CPV ARI + cinza volante.

Foi empregado somente um tipo de cimento na execução das pastas e argamassas, não sendo avaliada a resistência de diferentes tipos de cimento frente ao ataque. O objetivo do emprego de somente um tipo, sendo esse uma aproximação de CP IV, foi a padronização dos resultados nos ensaios realizados. O principal motivo pela escolha desse material foi o seu efeito de apresentar menor calor de hidratação do concreto, uma vez que o estudo está direcionado para obras de usinas hidrelétricas, em que elevados volumes de concreto são empregados.

Como o trabalho possui uma vertente de análise química, optou-se pela composição do material cimentício em laboratório, pois neste caso sabe-se exatamente a quantidade de CP V ARI que foi substituída por cinza volante. Esta informação não seria possível se um cimento CP IV fosse usado na pesquisa.

Nesse estudo, foi analisado somente um grau de moagem do agregado contaminado, não sendo objetivo a avaliação da influência do grau de finura da pirita na cinética do ataque por sulfatos internos. A moagem do material contaminado foi realizada em um moinho de martelos e a condição para paralização da atividade foi a passagem de todo material pela peneira de 2,4 mm.

Pela condição de armazenamento desse material, estocagem em sacos, foi necessária uma metodologia de homogeneização da amostra para a utilização nas dosagens. Essa preocupação foi considerada porque existe uma tendência de o material mais fino se acumular no fundo do recipiente de estocagem, como está ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Distribuição do material contaminado em um recipiente.



Fonte: O autor, (2016).

Sendo assim, todo o material passou por um processo de homogeneização, mantendo a finura da pirita como um parâmetro fixado. Esse processo teve por objetivo misturar todo o material, de modo que ao final, a amostra resultante apresentasse características semelhantes em todos os pontos.

Todo o material foi passado por um equipamento separador Jones, Figura 11. Em um primeiro momento, a amostra foi dividida em duas porções pelo equipamento, na sequência elas voltavam, individualmente, para separação em mais duas amostras, seguindo um procedimento de homogeneização.

Para que no momento das moldagens não houvesse novamente o problema de acúmulo de material fino no fundo do recipiente, o material foi agitado, em um recipiente fechado, manualmente por 2 minutos.

Figura 11. Equipamento separador Jones.



Fonte: O autor, (2016).

A relação água/aglomerante adotada tem por objetivo a padronização da resistência dos materiais estudados. Por ela ser fixa, a consistência, para os diferentes teores de substituição, tende a ser diferente. A fluidez poderia ser ajustada com aditivo, porém foi decidido não introduzir esta variável na composição química dos compósitos cimentícios estudados, para não gerar dúvidas posteriores na avaliação dos resultados da pesquisa.

3.1.4. Amostras para os ensaios

O estudo dos compostos formados como consequência da Reação Sulfática Interna (RSI) foi realizado como segue:

- Estudo em pasta: 1 – Difração de Raios X (DRX); 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Estudo em Argamassa: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A análise por DRX não foi aplicada nas argamassas pelo fato dessas possuírem elementos constituintes (principalmente o quartzo) que provocariam picos acentuados no ensaio, dificultando a identificação dos os compostos provenientes da RSI.

O ensaio de DRX nas pastas foi realizado em três idades intermediárias: 28, 56 e 168 dias. Para a sua realização foram moldadas amostras, de aproximadamente 10g, de pasta, armazenadas em um recipiente hermeticamente fechado. Como existe uma idade (28 dias) em que as amostras estão sob uma condição única (cura úmida) e duas idades em que estão submetidas a duas diferentes exposições (molhagem e secagem; submersa), é feita uma consideração diferente para o total de amostras. Dessa forma, na primeira idade é necessária a moldagem de uma só amostra e nas duas últimas, de duas. O resumo do total de amostras de pasta para o ensaio de DRX é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Números de amostras para o ensaio de DRX em pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (56 e 168 dias)	Total de amostras
Ref. (0,0%)	1	2x2	5
SO ₃ (0,5%)	1	2x2	5
SO ₃ (1,0%)	1	2x2	5
SO ₃ (5,0%)	1	2x2	5

Amostras iguais às citadas anteriormente foram moldadas para o ensaio de MEV com EDS, porém neste caso se aplica para as pastas e argamassas. A consideração do número de amostras acontece de forma semelhante, porém neste caso, os ensaios foram realizados em somente duas idades: 28 e 168. Nas Tabelas 10 e 11 estão apresentados os números totais de amostras para o ensaio, em pastas e argamassas, respectivamente.

Tabela 10. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (168 dias)	Total de amostras
Ref. (0,0%)	1	1x2	3
SO ₃ (0,5%)	1	1x2	3
SO ₃ (1,0%)	1	1x2	3
SO ₃ (5,0%)	1	1x2	3

Tabela 11. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em argamassas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (168 dias)	Total de amostras
Areia Natural	1	1x2	3
Areia Artificial	1	1x2	3

Para os ensaios de resistência à compressão, à tração na flexão e módulo de elasticidade dinâmico foram moldados corpos de prova prismáticos de (4x4x16) cm. Neste caso, todos os ensaios descritos foram aplicados no mesmo corpo de prova, não sendo necessária a moldagem de um para cada ensaio. As idades de realização dos ensaios foram: 28, 84 e 168 dias para os de resistência mecânica e 1, 7, 28, 56, 84 e 168 dias para o de módulo de elasticidade dinâmico. Como este último trata-se de um ensaio não destrutivo, o cálculo do número de amostras levou em consideração o número de idades dos ensaios mecânicos (três). A consideração das condições de exposição de acordo com a idade foi feita de maneira semelhante ao descrito anteriormente, porém neste caso foram moldados cinco corpos de prova para análise estatística de cada grupo analisado. Nas Tabelas 12 e 13 estão apresentadas as quantidades dos corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm.

Tabela 12. Números de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para as pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84 e 168 dias)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (4x4x16) cm
Ref. (0,0%)	1	2x2	5	25
SO ₃ (0,5%)	1	2x2	5	25
SO ₃ (1,0%)	1	2x2	5	25
SO ₃ (5,0%)	1	2x2	5	25

Tabela 13. Números de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para as argamassas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84 e 168 dias)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (4x4x16) cm
Areia Natural	1	2x2	5	25
Areia Artificial	1	2x2	5	25

Por fim, foram também moldados corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para o ensaio de análise de variação dimensional, tanto para as pastas como para as argamassas. Como neste caso são feitas somente leituras ao longo das idades, caracterizando um monitoramento ao longo do tempo, o número de corpos de prova é consideravelmente menor. Para este caso não cabe a consideração das idades anteriormente citada, pois o ensaio não é destrutivo e foram moldados dez corpos de prova para cada grupo, metade para cada tipo de exposição. O resumo para os corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as pastas e argamassas está exposto nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as pastas.

Séries estudadas	Condições de exposição (molhagem e secagem/submersa)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm
Ref. (0,0%)	2	5	10
SO ₃ (0,5%)	2	5	10
SO ₃ (1,0%)	2	5	10
SO ₃ (5,0%)	2	5	10

Tabela 15. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as argamassas.

Séries estudadas	Condições de exposição (molhagem e secagem/submersa)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm
Areia Natural	2	5	10
Areia Artificial	2	5	10

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Este item tem por objetivo apresentar a origem dos materiais utilizados e as respectivas caracterizações físico-químicas.

3.2.1. Cimento CP V ARI

O cimento utilizado no composto cimentício foi o CP V-ARI, que foi escolhido por ser, dentre as opções ofertadas na região sul do Brasil, o mais puro, ou seja, o que possui menor porcentagem de adições.

A massa específica, obtida de acordo com a NBR NM 23 (2001), é de 3,14 g/cm³ e a Tabela 16 indica as propriedades químicas, físicas e mecânicas declaradas pelo fabricante para o lote utilizado nesta pesquisa.

Tabela 16. Caracterização química, física e mecânica do cimento Portland CP V – ARI.

Análise química									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO livre	Perda Fogo	Resíduo	Equivalentes
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Insolúvel (%)	Alcalino (%)
60	18,38	4,22	2,65	4,37	2,82	0,67	2,97	0,68	0,58

Análise física					Análise mecânica					
Expansão Quente (mm)	Início Pega (h)	Fim Pega (h)	Consistência Normal (%)	Blaine (cm ² /g)	# 200 (%)	# 325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
0,5	02:20	03:00	28	4,13	0,4	3,6	22,5	34,8	42	48,8

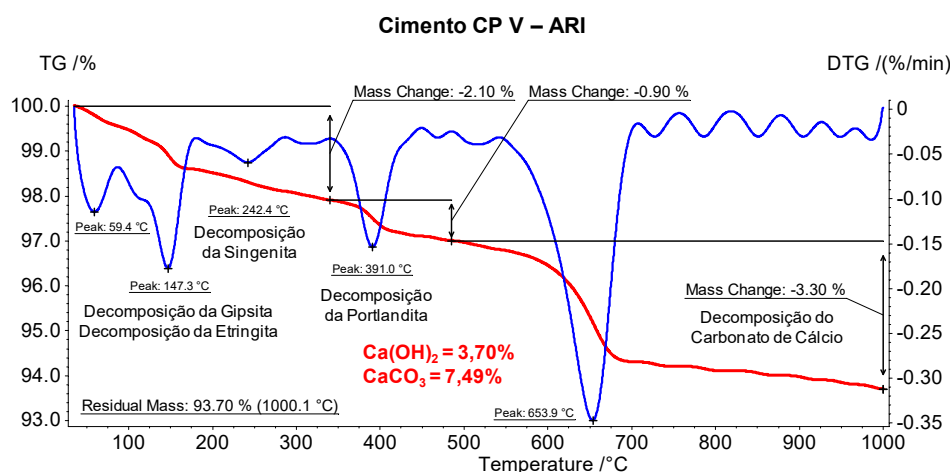
Fonte: Itambé 15/10/14.

Para avaliar a quantidade de carbonato de cálcio no cimento anidro, foi realizado uma termogravimetria do material, e o teor de filer contido no cimento foi de 7,49%, encontrado pela

perda de massa entre as temperaturas de 800°C e 1000°C, faixa de temperatura referente à decomposição do carbonato de cálcio, assim como visto na Figura 12.

Essa análise é interessante no trabalho realizado, pois esse composto está diretamente ligado à pureza do material. Segundo a NBR 5733 (1991) o teor de material carbonático no CP V –ARI não poderia ultrapassar 5%, o que não foi verificado neste caso.

Figura 12. Análise termogravimétrica do Cimento CP V – ARI anidro



Fonte: O autor, (2016).

3.2.2. Adição mineral

A cinza volante foi usada para ser mesclada com o cimento CP V – ARI, de modo a compor um aglomerante que pode ser enquadrado como CP IV, comum nas construções de obras de concreto massa como barragens. Esse material é o resultado da combustão do carvão mineral da jazida do vale do rio Tubarão. A amostra de adição usada neste experimento foi obtida no complexo termelétrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo – SC. A adição mineral apresentou massa específica de 1,95 g/cm³ (NBR NM 23:2001) e área específica BET (*Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller*) de 1,09 m²/g.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X e do difratograma de raios-X da cinza volante são apresentados nas Tabelas 17 e Figura 13, respectivamente. Nota-se a existência de um halo amorfo, comum para um material com atividade pozolânica, sendo este um indicativo de que existe tendência de reação com a portlandita no uso como adição para compósitos de cimento Portland (HOPPE FILHO, 2008).

Tabela 17. Caracterização química da cinza volante por fluorescência de raios-X.

CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Outros óxidos (%)	P.F. (%)
1,60	6,20	57,80	0,30	26,30	0,80	3,00	0,60	1,30	0,40	1,61

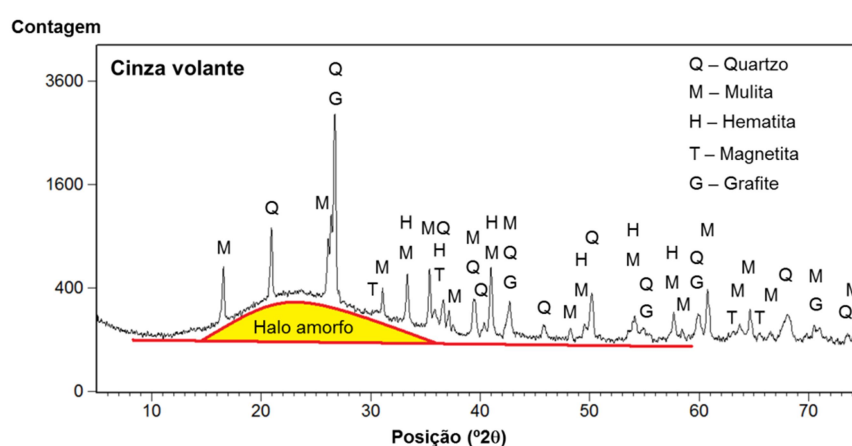
Outros óxidos: SrO + MnO + Tm₂O₃ + V₂O₅ + ZnO

Cinza volante – Equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv.}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O}$): 2,57 %

Cinza volante – $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 90,3$ %

Fonte: O autor, (2015).

Figura 13. Difratograma de raios-X da cinza volante.



Fonte: O autor, (2016).

3.2.3. Material inerte

Este material foi usado no estudo das pastas com o objetivo de investigar os efeitos da adição de pirita nas pastas sem a variação no consumo de cimento nas séries comparadas. Desse modo, o filer calcário foi escolhido como material inerte para a compensação de massas nas pastas com adição de pirita. Além do fato de ser inerte, a escolha deste material foi feita com base na sua composição química evitando, por exemplo, o filer quartzoso que apresentaria picos muito destacados nos difratogramas e dificultaria a constatação de compostos gerados na RSI.

Desse modo, a escolha do material inerte considerou dois aspectos:

- O material ser inerte, ou seja, não poderia possuir reatividade que contribuísse para a resistência do sistema;
- Não ter em sua composição elementos constituintes que, pela sua estrutura cristalina, possuísem picos acentuados no ensaio de DRX, a exemplo do quartzo.

O filer empregado é um calcário proveniente da região de Almirante Tamandaré, Paraná – Brasil. As características desse material são apresentadas nas Tabelas 18, 19 e 20.

Tabela 18. Caracterização do material inerte.

Propriedade	Valor obtido no ensaio	Norma técnica
Massa Específica	2,84g/cm ³	NBR NM 23 (2001)
Massa Unitária	0,85 g/cm ³	NBR NM 23 (2001)

Fonte: O autor, (2016).

Tabela 19. Caracterização química do fíler calcário por fluorescência de raios-X.

CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	R.I. (%)	P.F. (%)
47,00 a 50,00	0,20	3,20 a 4,50	5,00 a 9,00	39,50 a 42,00

Fonte: Calfibra (2015).

Tabela 20. Análise granulométrica do fíler calcário.

Peneira	% Retida
#50 (0,300 mm)	0,0
#80 (0,180 mm)	0,0 a 0,4
#200 (0,075mm)	6,0 a 8,0

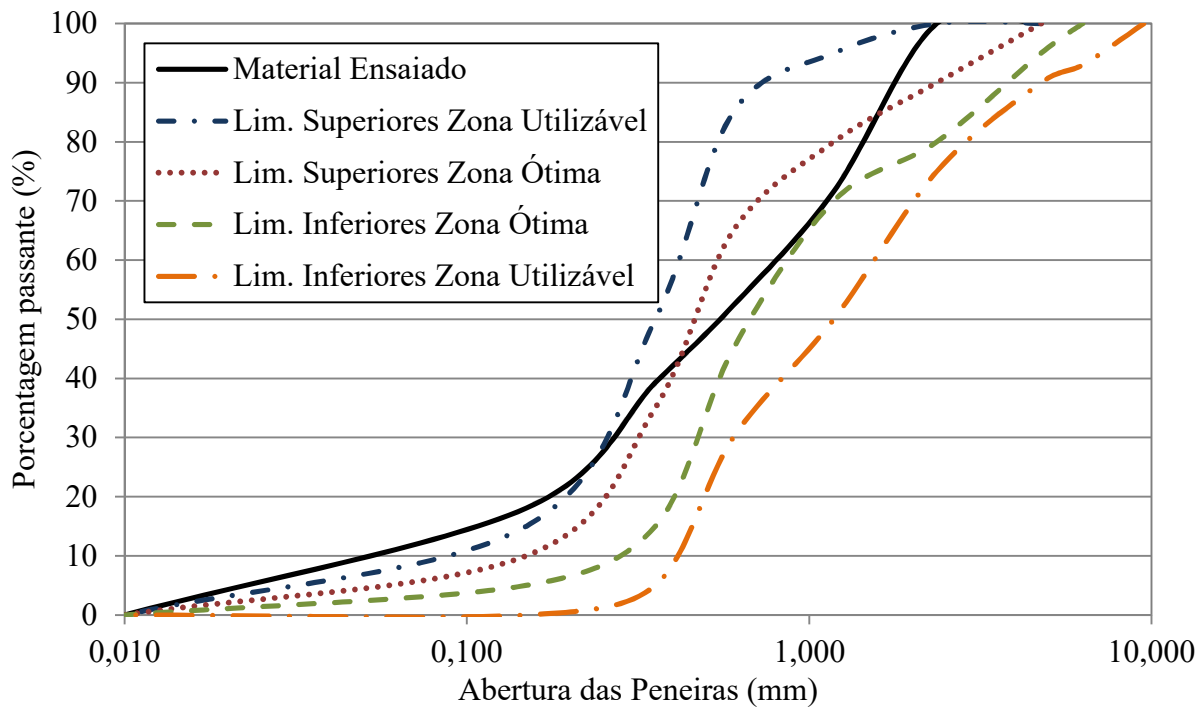
Fonte: Calfibra (2015).

3.2.4. Material Contaminado empregado nas pastas - Pirita

O material contaminado utilizado como adição nas pastas foi a pirita, proveniente da região de Figueira – Paraná, Brasil. Esse material é um resíduo do processo de beneficiamento do carvão mineral.

O material foi o mesmo utilizado por Pereira (2015), assim sendo parte da caracterização descrita neste item foi obtida desse trabalho. A pirita apresentou massa específica igual a 4,95 g/cm³ (NBR NM 52:2009) e pelo processo de moagem utilizado é um material passante pela peneira 2,4 mm. A distribuição granulométrica pode ser observada na Figura 14.

Figura 14. Curva granulométrica da pirita.



Fonte: O autor, (2016).

Na Tabela 21 é apresentada a caracterização química da pirita, obtida por fluorescência de raios-X.

Tabela 21. Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X.

SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	As ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P.F. (%)
35,50	20,40	1,50	1,40	0,60	0,20	0,10	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	40,0

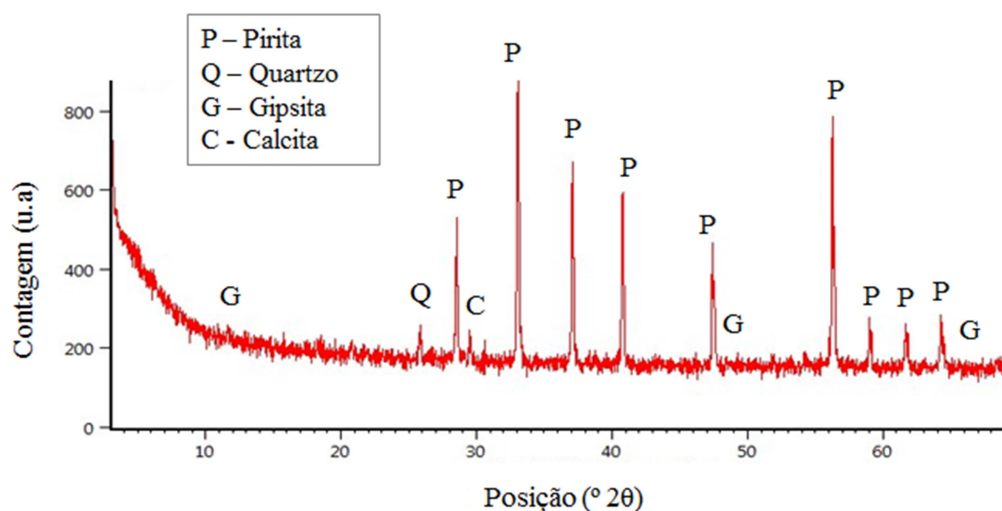
Fonte: Pereira (2015).

Ainda na Tabela 21 nota-se o alto valor de perda ao fogo (40%), que neste caso é justificado em partes pela presença de material carbonoso junto à pirita.

Na caracterização química do material por FRX foi possível a obtenção da pureza do material estudado. Por meio de cálculos estequiométricos, realizados por Pereira (2015), identificou-se um teor médio de pirita em torno de 94% em massa.

Na Figura 15 é apresentado o difratograma do material empregado para a contaminação artificial das pastas. É possível perceber que na grande maioria dos casos os picos são identificados com pirita, mas que a amostra contém um pouco de quartzo, gipsita e calcita.

Figura 15. Difratoograma de raios-X do material empregado como contaminantes das pastas - pirita.



Fonte: Adaptado Pereira (2015).

3.2.5. Agregado miúdo contaminado naturalmente empregado nas argamassas

O agregado miúdo potencialmente contaminado naturalmente, empregado no traço contaminado das argamassas (areia artificial), é uma areia originada da britagem de rocha proveniente da região de Telêmaco Borba e Ortigueira que contém sulfeto (pirita) em sua composição parcial.

Da mesma forma que a pirita, este material também foi utilizado por Pereira (2015). A caracterização apresentada neste item foi obtida desse trabalho. A Tabela 22 apresenta a caracterização física do agregado contaminado estudado.

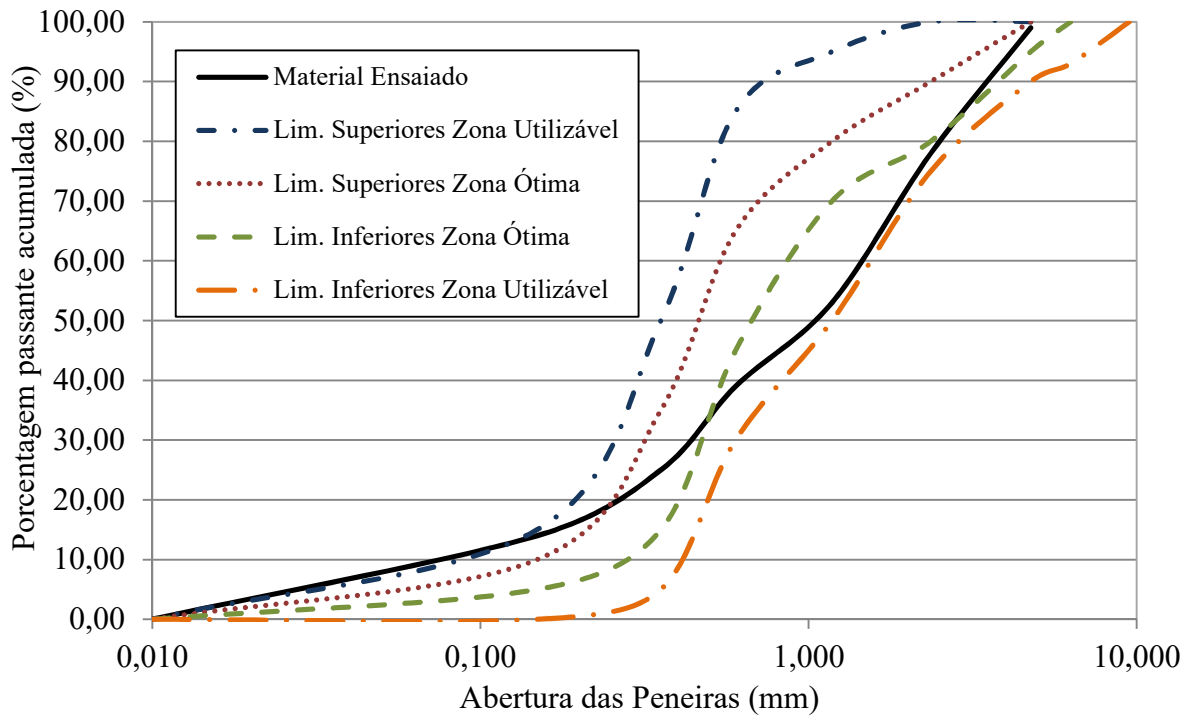
Tabela 22. Caracterização física do agregado contaminado naturalmente.

Propriedade	Valores obtidos	Normalização
Massa específica (g/cm ³)	2,96	NBR NM 52 (2009)
Absorção (%)	1,20	NBR NM 30 (2001)
Massa unitária (g/cm ³)	1,87	NBR NM 45 (2006)
Índice de vazios (%)	36,8	
Teor de materiais pulverulento (%)	16,9	NBR NM 46 (2003)
Módulo de finura	2,93	NBR NM 248 (2003)

Fonte: Pereira (2015).

A distribuição granulométrica do material estudado é apresentada na Figura 16. Segundo a classificação da NBR NM 248 (2003) e o valor apresentado por Pereira (2015) a areia contaminada é enquadrada como média e dentro da zona utilizável.

Figura 16. Curva granulométrica do material miúdo contaminado, conforme NRB 7211 (2009).



Fonte: Adaptado Pereira (2015).

A caracterização química é apresentada na Tabela 23. Analisando os teores composicionais do material nota-se que a sua contaminação por SO_3 é igual a 0,3%, o que o coloca abaixo do primeiro nível de contaminação estudado nas pastas (0,5% de SO_3).

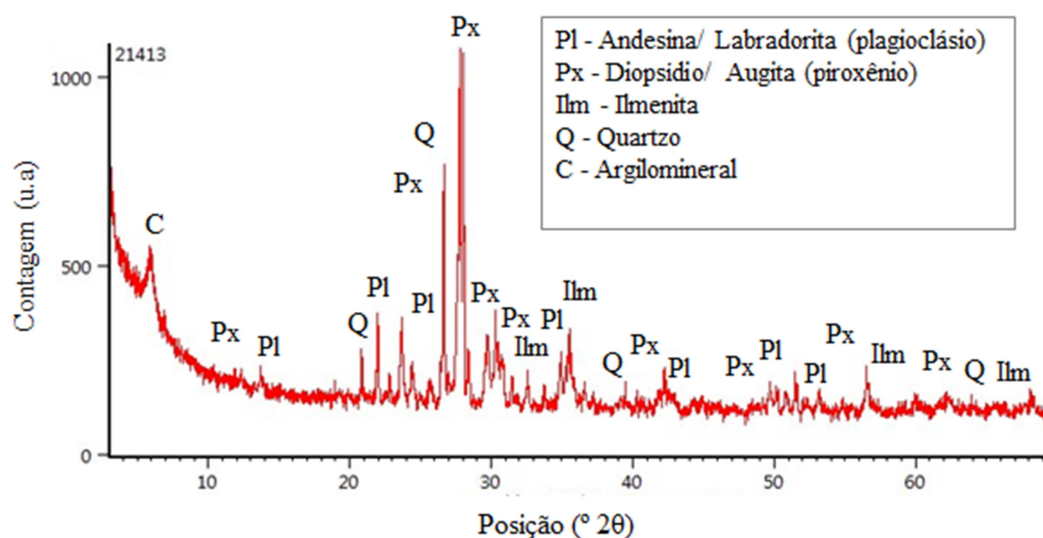
Tabela 23. Fluorescência de raios-x do agregado contaminado naturalmente.

Amostra	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	SO_3 (%)	MnO (%)	SrO (%)	P.F (%)
Agregado miúdo contaminado	47,1	18,3	13	9,1	3,2	2,8	2,5	1,5	0,8	0,3	0,2	0,1	0,81

Fonte: Pereira (2015).

A Figura 17 apresenta a análise difratométrica do agregado contaminado naturalmente.

Figura 17. Difração de raios-x do agregado contaminado naturalmente.



Fonte: Adaptado Pereira (2015).

Por fim é apresentado o grau de contaminação deste agregado (Tabela 24) de acordo com o procedimento da NBR 9917 (2009), indicando o teor de cloretos e sulfatos solúveis no material, sendo os valores de porcentagem em massa. Utilizando a especificação da NBR 7211 (2009), a amostra do agregado indicou não estar com contaminação acima dos limites normativos, sendo considerado apto para uso em edificações quanto à contaminação por cloretos e por sulfatos.

Vale salientar que Pereira (2015) evidenciou amostras deste mesmo agregado indicando até 5% de pirita em análises petrográficas. Esta diferença se deve ao fato de a pirita ocorrer em locais aleatórios na pedreira, o que gera certa variabilidade nos resultados dos ensaios de teor de sulfatos no agregado. A Figura 18 ilustra esta questão em que a pirita está nitidamente concentrada em regiões isoladas, o que leva ao alerta da necessidade de ter uma amostragem bem dimensionada para a tomada de decisão sobre o uso ou não de um determinado agregado para obras de grande porte como barragens.

Tabela 24. Teores de cloretos e sulfatos solúveis na amostra de agregado contaminado naturalmente.

Ensaio	Valor obtido para o agregado contaminado naturalmente	Valores recomendados pela NBR 7211 (2009)
Cloretos solúveis (%)	< 0,005	< 0,2% concreto simples
		< 0,1% concreto armado
		< 0,01% concreto protendido
Sulfatos solúveis (%)	0,04	< 0,1%

Fonte: Adaptado Pereira (2015).

Figura 18. Exemplo de aleatoriedade da pirita na rocha base para o agregado miúdo ensaiado.



Fonte: O autor, (2016).

3.2.6. Agregado miúdo

O agregado miúdo empregado na série referência das argamassas (areia natural) é uma areia natural proveniente da região de São Luiz do Purunã. As características físicas principais do material como: massa específica, massa unitária, teor de material pulverulento, módulo de finura e curva granulométrica foram obtidas com base nas recomendações normativas e estão apresentados nas Tabela 25 e Figura 19.

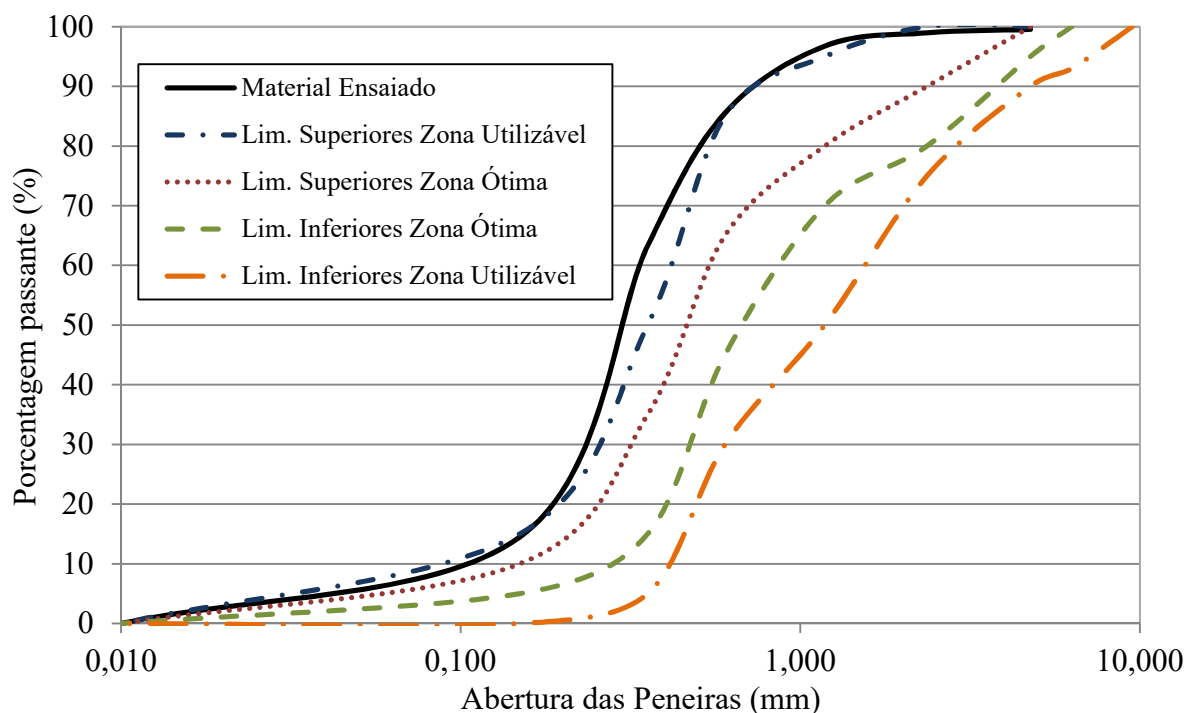
Tabela 25. Caracterização agregado miúdo.

Propriedade	Valor obtido no ensaio	Norma técnica
Massa Específica (g/cm ³)	2,38	NBR NM 52 (2009)
Massa Unitária (g/cm ³)	1,496	NBR NM 45 (2006)
Teor de pulverulentos (%)	10,13	NBR NM 46 (2003)
Módulo de finura	1,41	NBR NM 248 (2003)

Fonte: O autor, (2016).

Segundo a classificação da NBR NM 248 (2003), a areia empregada é enquadrada como fina.

Figura 19. Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2009).



3.3. ENSAIOS E MÉTODOS DE MOLDAGENS

3.3.1. Resistência à compressão e à tração na flexão em prismas de (4x4x16) cm

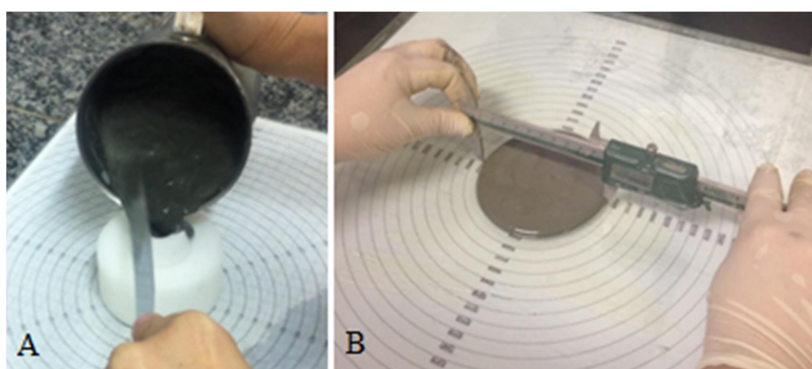
Para os ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão nas pastas e argamassas foram moldados corpos de prova prismáticos de dimensão (4x4x16) cm. Ambos os materiais foram misturados em misturador mecânico conforme descrito na NBR 13.276 (2005).

As pastas foram misturadas sob a seguinte metodologia: adição de água na cuba do misturador e posterior lançamento dos materiais sólidos (cimento + filer + pirita), previamente homogeneizados, à água durante 3 minutos, com o equipamento acionado na menor velocidade. Ao término do lançamento, a pasta foi misturada por mais 3 minutos, na maior velocidade.

A metodologia de mistura das argamassas teve algumas alterações, pela inserção de um novo material, a areia. Primeiramente o agregado miúdo foi lançado e na sequência foi adicionada uma parcela da água. Posteriormente o material ligante (cimento + pirita) foi adicionado e o restante da água foi lançado. Ao término do lançamento de todos os componentes a argamassa foi misturada por mais 5 minutos.

Após a mistura da pasta ter sido concluída, foi realizada, por meio do ensaio no mini tronco de cone de Kantro, a determinação de sua consistência. O ensaio consiste, basicamente, no preenchimento e nivelamento do molde tronco-cônico com a pasta, assentado sobre uma placa de vidro, ambos devidamente lubrificados (Figura 20 A). Posteriormente, o mini tronco é levantado verticalmente, o que permite o abatimento e espalhamento da pasta. Ao término do escoamento do sistema cimentício, são medidos, ortogonalmente, dois diâmetros horizontais sobre o disco formado pela pasta (Figura 20 B). A média destes diâmetros representa o espalhamento da pasta e está relacionado a sua consistência (KANTRO, 1980).

Figura 20. Ensaio de consistências de pastas.



Fonte: O autor, (2016).

Ainda, após a mistura das pastas foi realizado o ensaio de massa específica do material no estado fresco. O ensaio consiste no preenchimento em 3 camadas de um recipiente de volume conhecido e posterior adensamento com 20 golpes com espátula por camada. Por fim, o recipiente é pesado e a massa específica é obtida através da razão da massa de pasta e do volume do recipiente (NBR 13.278:2005).

Assim como nas pastas, as argamassas tiveram sua consistência e sua massa específica no estado fresco determinadas. O ensaio de massa específica seguiu o mesmo procedimento descrito para as pastas, porém o ensaio de consistência foi outro.

O índice de consistência das argamassas foi obtido através do ensaio *flow table* (NBR 13.276:2005). O procedimento consiste no preenchimento, em três camadas sucessivas, de um troco cônico sobre o tampo da mesa para índice de consistência. Foi realizado o rasamento da argamassa com uma régua metálica e posteriormente o molde do troco de cone foi retirado verticalmente. Por fim, a manivela da mesa foi acionada de modo que a mesa suba e caia 30 vezes em 30 segundos. O resultado do ensaio foi obtido através da média da medição de três diâmetros (Figura 21).

Figura 21. Ensaio de consistência de argamassas.



Fonte: O autor, (2016).

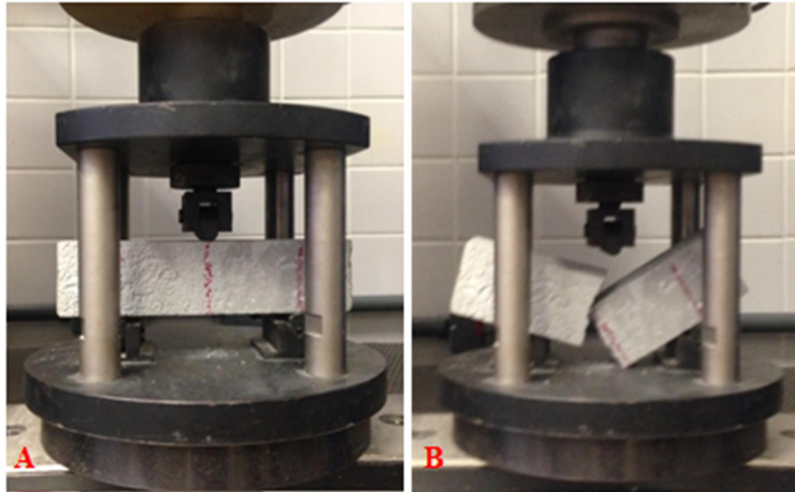
Após os ensaios foi realizado o preenchimento dos moldes (4x4x16) cm. Para retirada do ar aprisionado foi realizado o adensamento, através de 20 golpes, uniformemente distribuídos, com uma pequena espátula. Ao término do preenchimento do molde, a seção superior foi nivelada e a desforma foi realizada 24 horas depois.

Após a desforma, os corpos de prova prismáticos foram encaminhados para a cura submersa. Em cada idade definida eles eram retirados da condição a qual estavam submetidos, tanque aerado, e eram levados saturados para a ruptura.

A ruptura dos corpos de prova foi realizada em uma prensa com capacidade máxima de 100 kN da Marca EMIC.

Primeiramente, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração na flexão. Para cada traço eram rompidos cinco corpos de prova, de modo que o resultado do ensaio foi dado pela média deles. Os procedimentos adotados como: posicionamento do corpo de prova prismático na prensa e velocidade de aplicação de carga seguiram as recomendações da NBR 13.279 (2005). Na Figura 22 A é apresentado o corpo de prova prismático para a aplicação de cargas, percebe-se a demarcação central para o correto posicionamento do mesmo. Na Figura 22 B observa-se a configuração do corpo de prova ao final do ensaio.

Figura 22. Ensaio de tração na flexão dos corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm.



Fonte: O autor, (2016).

O ensaio de resistência à compressão foi realizado na sequência do ensaio de tração na flexão. Como os corpos de prova prismáticos foram rompidos anteriormente, neste ensaio foi feita a aplicação de carga nas dez metades (4x4x8 cm), Figura 23, de modo que o resultado do ensaio foi dado pela média delas. O ensaio foi realizado na mesma prensa, sendo alterado somente o aparato de apoio do corpo de prova.

Figura 23. Aplicação de carga no ensaio de compressão nos corpos de prova prismáticos.



Fonte: O autor, (2016).

3.3.2. Módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio para a obtenção do módulo de elasticidade dinâmico foi realizado nos mesmos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão

de pastas e argamassas. As medições foram realizadas nas idades: 1, 7, 28, 56, 84 e 168 dias. Nas idades em que foram realizados os ensaios mecânicos e o ensaio de módulo (28,84 e 168), o último ocorreu previamente aos ensaios mecânicos.

O módulo de elasticidade dinâmico de um material está diretamente relacionado com a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas. Então, para a obtenção do módulo de elasticidade, foi realizada primeiramente a avaliação da velocidade ultrassônica nos corpos de prova prismáticos através do equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab do fabricante Proceq, Figura 24. Esse equipamento aceita uma ampla gama de transdutores, de 24 kHz até 500 kHz, sendo apropriado para concreto e rocha, e também outros materiais como cerâmicas e madeira.

Figura 24. Equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab.



Fonte: O autor, (2016).

Esse equipamento permite a realização da medição de três maneiras diferentes, sendo elas definidas pela posição relativa entre os transdutores. Os ensaios realizados nessa pesquisa utilizaram a posição de transmissão direta, onde cada transdutor era posicionado nas faces quadradas do corpo de prova, sendo elas opostas.

O transdutor utilizado nos ensaios foi o de 250 kHz, pois é o único que, de acordo as recomendações do fabricante, poderia ser aplicado em corpos de prova com face (4x4) cm, já que a dimensão mínima da face de aplicação deve ser de 3 cm.

No momento da leitura era passado o gel de acoplamento para melhor o contato do transdutor na face de medição do corpo de prova.

Com os resultados de velocidade de propagação foi possível a obtenção do módulo de elasticidade dinâmico seguindo as recomendações da norma BS – 1881 Part 203:1986 (Equação (8)).

$$E_d = V^2 \times \rho \times \left(\frac{(1+\nu) \times (1-2\nu)}{(1-\nu)} \right) \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

E_d é o Módulo de Elasticidade dinâmico (MPa);

ν é o coeficiente de Poisson (adotado como 0,2);

ρ é a densidade do material (kg/m^3);

V é a velocidade de propagação do som na pasta ou argamassa (km/s).

A densidade do material a ser aplicada na Equação (8) foi obtida momentos antes do ensaio, por meio da razão entre a massa (pesagem do material) e o volume (medição das três dimensões) do corpo de prova prismático ensaiado.

3.3.3. Monitoramento da variação dimensional

Para a avaliação da variação dimensional, foram moldados corpos de prova prismáticos de pasta e argamassas. Há uma norma brasileira que padroniza os ensaios de variação dimensional em barras de argamassa de cimento Portland, expostas à solução de sulfato de sódio, NBR 13.583 (2014). No entanto, não há nenhuma recomendação deste ensaio para barras submetidas ao ataque interno de sulfatos. Dessa forma, a norma citada servirá como base de proposição para a indicação de dimensões dos corpos de prova, moldagens, desmoldagem, cura e medição com o foco de testar o ataque interno de sulfatos, assim como o desenvolvido por Pereira (2015).

Os corpos de prova moldados para esse ensaio possuem dimensões (2,5x2,5x28,5) cm. A forma metálica utilizada possui superfícies lisas, sem defeitos e momentos antes da moldagem foi feita a aplicação do desmoldante, óleo de origem mineral, em todas as faces.

Para a medição das alterações dimensionais das barras, são fixados pinos no momento da moldagem dos corpos de prova, que servem como base para as leituras dos comprimentos das barras nas idades estabelecidas.

Nas chapas das extremidades dos moldes, Figura 25, foi feita a fixação dos pinos de medida, isso foi feito de tal modo que os eixos principais dos pinos ficaram coincidentes com o eixo principal do corpo de prova e que ficassem introduzidos ($17,5 \pm 0,5$) mm no corpo de prova.

Figura 25. Chapas das extremidades dos moldes para fixação dos pinos.



Fonte: O autor, (2016).

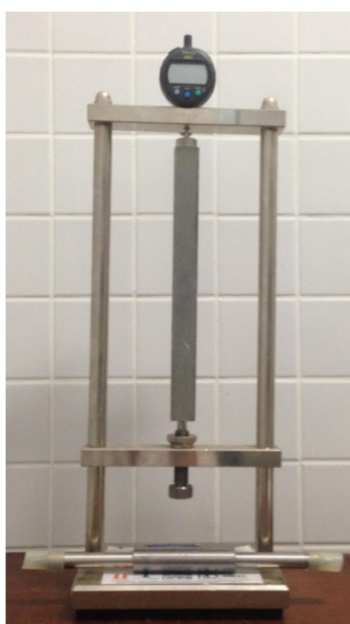
O procedimento de mistura adotado foi o mesmo das barras (4x4x16) cm, seguindo as recomendações da norma NBR 13.276 (2005). O preenchimento dos moldes foi feito imediatamente após a mistura, sendo utilizada a espátula para adensamento e arrasamento.

Os corpos de prova foram mantidos no molde por 48 horas sob o processo de cura inicial ao ar. Na sequência eles foram submetidos à mesma cura úmida utilizada para os demais corpos de prova, até o 28º dia de idade.

Pela variabilidade do ensaio, optou-se pela realização diária de leituras nos primeiros 28 dias de idade e, após isso, leituras semanais.

No dia das leituras, os corpos de prova eram retirados da condição em que se encontravam, tanque oxigenado ou câmara seca, e era feita a medição de suas dimensões em um pórtilho padrão com relógio comparador acoplado, de precisão de 0,001 mm, como ilustra a Figura 26.

Figura 26. Leitura do corpo de prova prismático no pórtilho com relógio comparador acoplado.



Fonte: O autor, (2016).

Este tipo de leitura não é destrutiva, viabilizando o monitoramento da variação dimensional ao longo do tempo de ensaio.

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)

O ensaio de MEV com EDS foi realizado tanto nas pastas como nas argamassas. No momento do preparo dos materiais eram recolhidas amostras em pequenos potes plásticos, de 20 ml, hermeticamente fechados.

Até o 28º dia as amostras foram submetidas à cura úmida e após essa idade às condições de exposição estudadas (secagem/molhagem e submersa aerada).

Nas idades determinadas, as amostras eram recolhidas e tinham suas reações de hidratação interrompidas, procedimento este feito em conformidade com o descrito por Duart (2008). As amostras eram retiradas da condição em que estavam, fragmentadas em pedaços e imergidas em álcool etílico p.a. por 24 horas. Após esse período, as amostras eram retiradas do álcool e colocadas em estufa a 40°C por 24 horas. Ao fim do processo, as amostras eram armazenadas em um dessecador contendo sílica gel até o momento de realização do ensaio.

A análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS permite, além da avaliação do material por imagem, a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Dessa forma, o ensaio permite avaliar o processo de alteração do sulfeto ao longo das idades estudadas, bem como a formação de produtos que caracterizem o ataque interno por sulfatos.

As imagens de microscopia foram obtidas com um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3 e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Max 50 (EDS).

No momento de obtenção das imagens foi adicionada uma fita de carbono, colada as amostras, para torná-las condutoras e permitir o fluxo de elétrons em seu interior, já que o ensaio foi feito na superfície de fratura da amostra.

3.3.5. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios-X é uma ferramenta qualitativa que permite a identificação de fases químicas de uma amostra, empregando, para análise, um banco de dados com informações das características do arranjo atômico dos diferentes materiais.

A técnica consiste na emissão de raios-X em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Em um material em que os átomos são arranjados regularmente no espaço, característica

das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação (9)).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{Equação (9)}$$

Onde:

λ é o comprimento de onda de um feixe monocromático;

n é a ordem de difração;

d é a distância entre os planos de átomos;

θ é o ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

O resultado do ensaio é a caracterização da estrutura cristalina de um determinado material. Ele é apresentado por meio de um difratograma, onde são indicadas as intensidades características da estrutura cristalina de cada constituinte da amostra existente.

Em compostos cimentícios, a técnica é amplamente utilizada para a identificação dos produtos formados durante a hidratação do cimento.

As amostras empregadas para esse ensaio foram submetidas ao mesmo procedimento de preparo e de paralização da hidratação usado ensaio de MEV.

O ensaio foi realizado com o pó das amostras pulverizadas em almofariz com pistilo, prensadas no próprio porta amostras do equipamento. A análise foi realizada a partir de 5° até 75° em varredura angular 2θ , com passo de 0,02° 2θ e tempo de passo igual a 1 segundo.

As fases químicas foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

O equipamento empregado para a incidência de radiação nas amostras e posterior detecção dos fótons difratados é apresentado na Figura 27.

Figura 27. Equipamento para realização do ensaio de DRX.



Fonte: O autor, (2016).

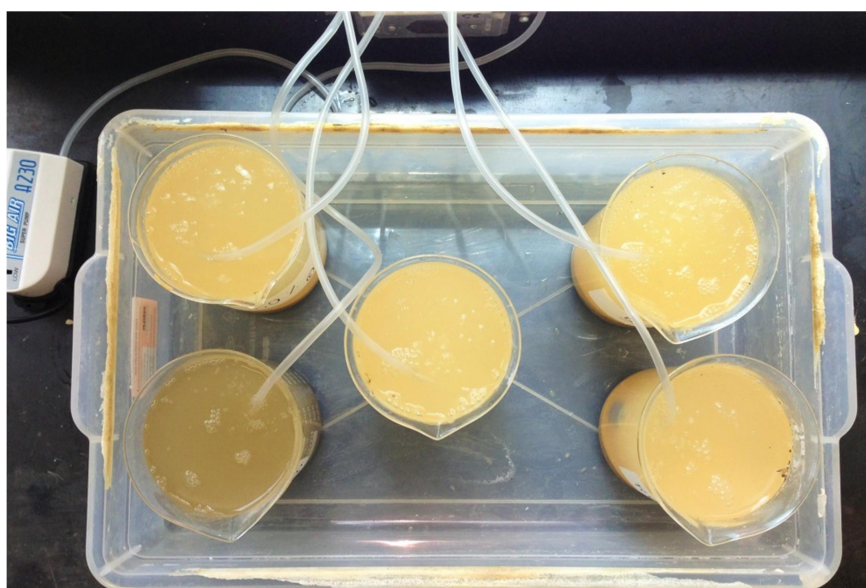
3.3.6. Evolução de oxidação dos agregados

Em paralelo ao estudo em pastas e argamassas, foi realizada uma análise sobre a evolução de oxidação dos agregados contaminados.

A técnica empregada foi baseada no descrito por Oliveira (2011). O trabalho propõe uma metodologia para avaliar a evolução da oxidação de agregados contaminados por sulfetos, de acordo com a granulometria do material. Como o foco do presente trabalho é a avaliação de diferentes teores de contaminação dos agregados e não da granulometria, foram analisados os mesmos teores de contaminação, por pirita, empregados nas pastas e também o agregado contaminado naturalmente, empregado nas argamassas.

A configuração do ensaio consistiu em um conjunto de cinco recipientes de 500 ml, mangueiras de 4 mm de diâmetro e uma bomba de aquário, esta última responsável pela injeção de ar constante nos recipientes, Figura 28. Cada recipiente recebeu 300g de amostra, os quatro primeiros foram compostos por areia natural e com os diferentes teores de contaminação por pirita (Tabela 26), o quinto continha somente 300g do agregado contaminado. Todos os recipientes foram preenchidos até a marca de 400 ml com água destilada.

Figura 28. Ensaio de evolução da oxidação dos agregados.



Fonte: O autor, (2016).

Tabela 26. Amostras do ensaio de evolução de oxidação nos agregados.

RECIPIENTE	TEOR DE ENXOFRE	MASSA TOTAL AGREGADO NATURAL (g)	MASSA TOTAL DE CONTAMINANTE – PIRITA (g)	MASSA TOTAL DA AMOSTRA (g)
Ref. (0,0%)	0%	300	0	300
SO ₃ (0,5%)	0,50%	298,5	1,5	300
SO ₃ (1,0%)	1,00%	297	3	300
SO ₃ (5,0%)	5,00%	285	15	300

O ensaio teve duração de 30 dias e ao longo desse período foram realizadas análises do material formado na solução.

Diariamente foram realizadas leituras do pH da solução, através de um phmetro de bancada, condutividade elétrica e teor de sólidos dissolvidos, por meio de um condutímetro.

As técnicas aplicadas conjuntamente visam um entendimento da evolução da oxidação dos agregados contaminados por diferentes teores de pirita.

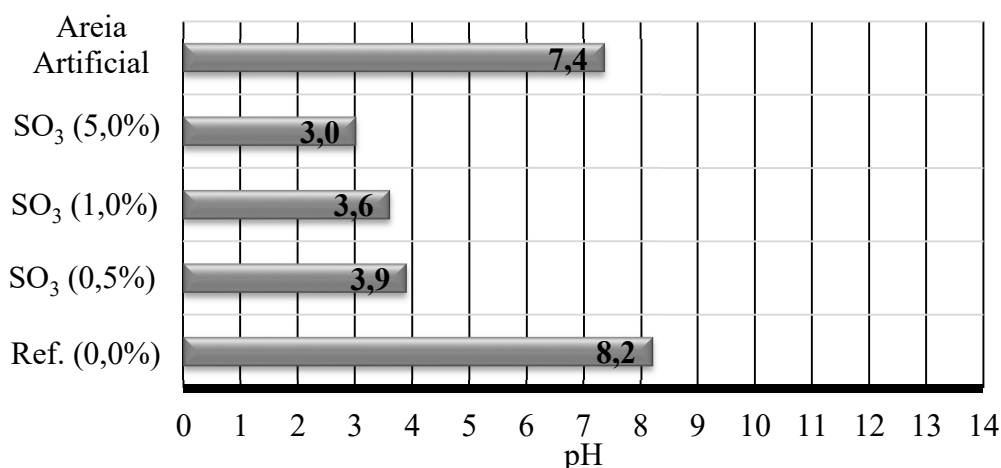
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios propostos. Para facilitar a compreensão ele será dividido em três etapas, resultados obtidos no ensaio de evolução de oxidação dos agregados, resultados no estado fresco e resultados no estado endurecido das pastas e argamassas.

4.1. ENSAIO DE EVOLUÇÃO DE OXIDAÇÃO NOS AGREGADOS

Na Figura 29 estão apresentados os resultados de pH estabilizados ao final do ensaio (30 dias) nas soluções com diferentes níveis de contaminação por pirita. Nota-se que os agregados contaminados com 0,5%, 1,0% e 5,0% de SO_3 apresentaram pH ácido variando entre 3 e 4. O agregado com 0% de contaminação e o agregado de britagem de rocha (proveniente de Telêmaco Borba, com histórico de contaminação), apresentaram pH semelhante e acima de 7,0.

Figura 29. pH da água em contato com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita aos 30 dias de ensaio.



Na Figura 30 está apresentada a variação da condutividade elétrica da água em contato com os sistemas de agregados testados no experimento. Os resultados indicaram uma ascensão considerável até aproximadamente o 20º dia, momento em que se nota uma menor variabilidade nas leituras. A tendência dos resultados é o aumento, considerável até o 20º dia, da condutividade elétrica ao longo do tempo de interação entre o agregado contaminado e o meio aquoso. Também é possível destacar que quanto maior o teor de SO_3 , maior a condutividade ao longo de todo o ensaio. O agregado de britagem de rocha ficou classificado próximo do nível de contaminação de 0,5% de SO_3 .

Na Figura 31 estão apresentados os resultados de teor de sólidos dissolvidos (T.S.D.) na água como resultado da interação entre os sistemas de agregado e a água destilada colocada em cada béquer. O comportamento do T.S.D. é semelhante ao ocorrido no monitoramento da condutividade elétrica, indicando que a interação do agregado com o meio aquoso gera dissolução de íons que aumenta o teor de sólidos dissolvidos do sistema. Foi possível perceber que, novamente, os resultados obtidos para agregado artificial foram próximos ao teor de contaminação de 0,5% de SO_3 .

Tanto na Figura 30 como na Figura 31 é indicado que o nível de contaminação com 5,0% de SO_3 se destacou consideravelmente em relação aos outros teores de contaminação.

Figura 30. Condutividade elétrica, ao longo do tempo de exposição, da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.

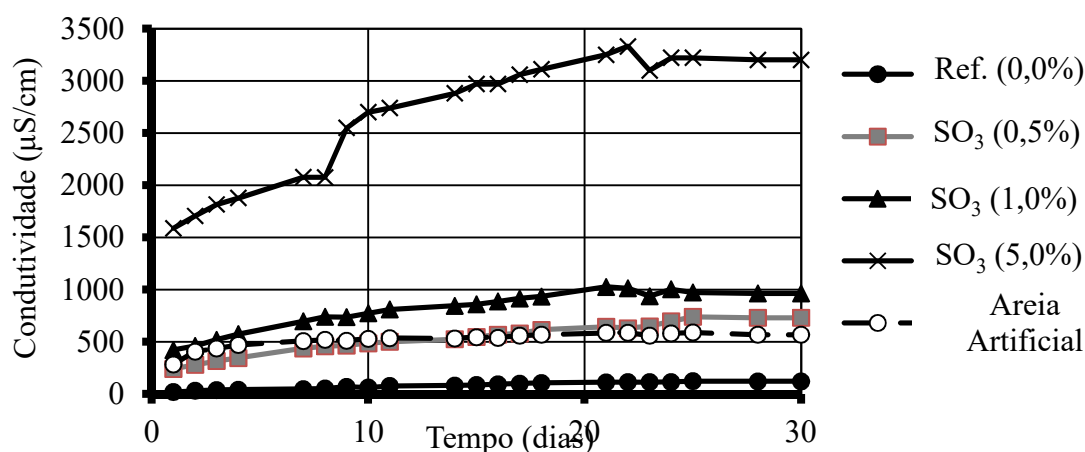
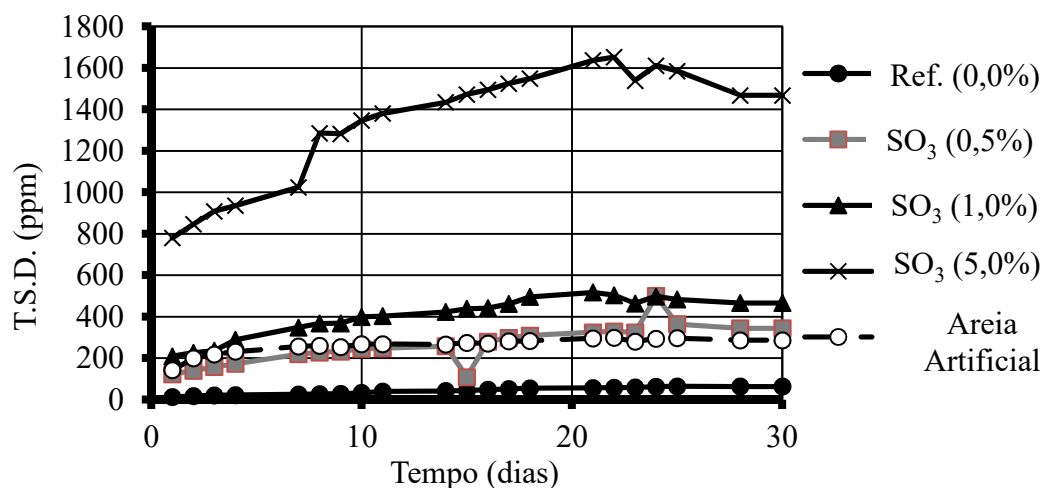
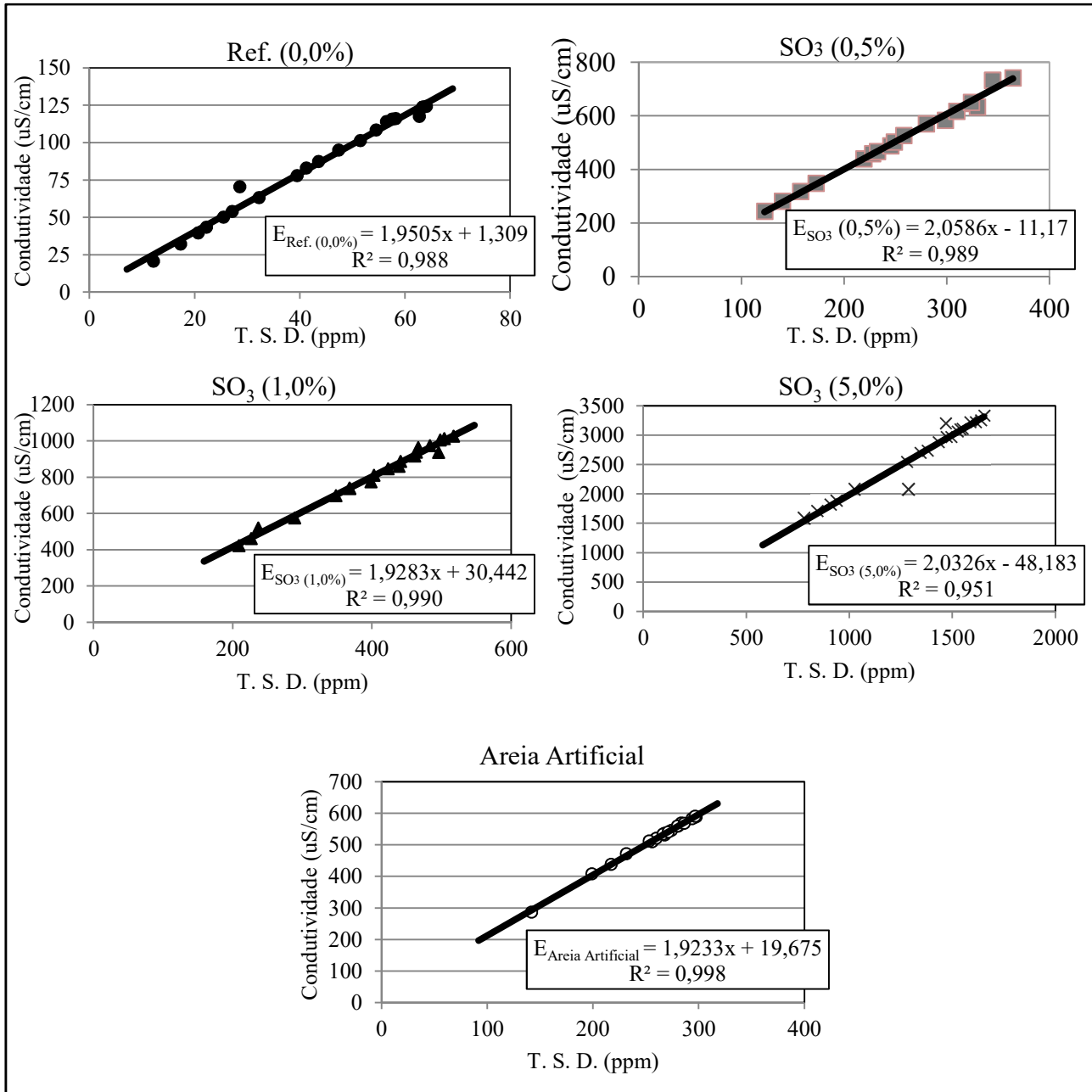


Figura 31. Variação do teor de sólidos dissolvidos (T.S.D.) ao longo do tempo de exposição da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.



Na Figura 32 é apresentado um estudo de correlação entre os dados de condutividade elétrica e de T.S.D, indicando um alto nível de correlação com valores de R^2 acima de 0,95.

Figura 32. Relação entre os dados de condutividade elétrica e o teor de sólidos dissolvidos (T.S.D.) ao longo do tempo de exposição da água com agregados com diferentes teores de contaminação por pirita.



Os resultados obtidos nesse experimento indicaram que quanto maior o teor de contaminação por pirita, menor foi o pH da solução do ensaio. Quanto ao monitoramento da condutividade elétrica e o teor de sólidos dissolvidos provenientes da interação da amostra de agregado com a água, pode-se perceber que, pela correlação existente, são técnicas apropriadas para

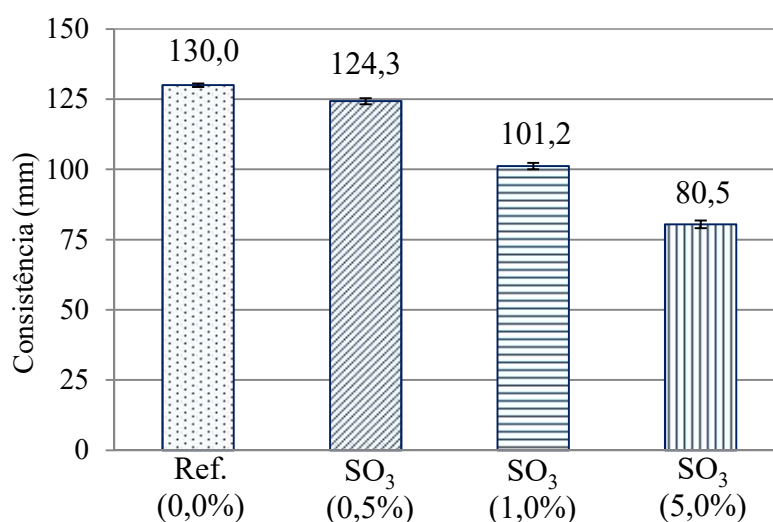
detectar a contaminação do agregado por pirita, mesmo com baixos teores, em um período de 30 dias.

4.2. ENSAIOS EM PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO FRESCO

Para caracterização dos materiais estudados foram obtidos resultados de consistência e massa específica no estado fresco.

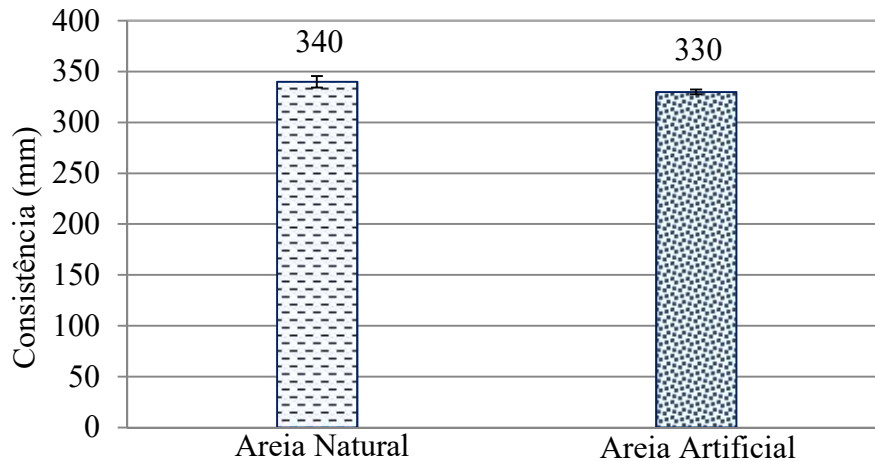
Na Figura 33 estão apresentadas as consistências obtidas, pelo cone de Kantro, para as quatro séries de ensaio das pastas. Observa-se que a série Ref. (0,0%) apresentou o maior espalhamento e que os demais resultados foram decrescentes conforme a adição de material contaminante (pirita). Este resultado permite concluir que a granulometria do composto formado exerceu influência na consistência dos mesmos. A pasta sem adição, por ter somente cimento e fíler em sua composição, apresentou o maior espalhamento e, conforme foi feita a substituição de fíler pelo contaminante (pirita), o espalhamento foi diminuindo. Isso vai de acordo com o exposto por Katsiadramis *et al.* (2010), pois os materiais de maior granulometria, neste caso a pirita, agem como obstáculos, aumentando a viscosidade do composto, ao contrário dos grãos finos, neste caso o fíler, que agem como lubrificantes aumentando a fluidez do material. Além do efeito físico mencionado, há a possibilidade de um efeito químico, conseqüente da interação das partículas de cimento com os íons da pirita.

Figura 33. Consistências das pastas ensaiadas medida pelo cone de Kantro.



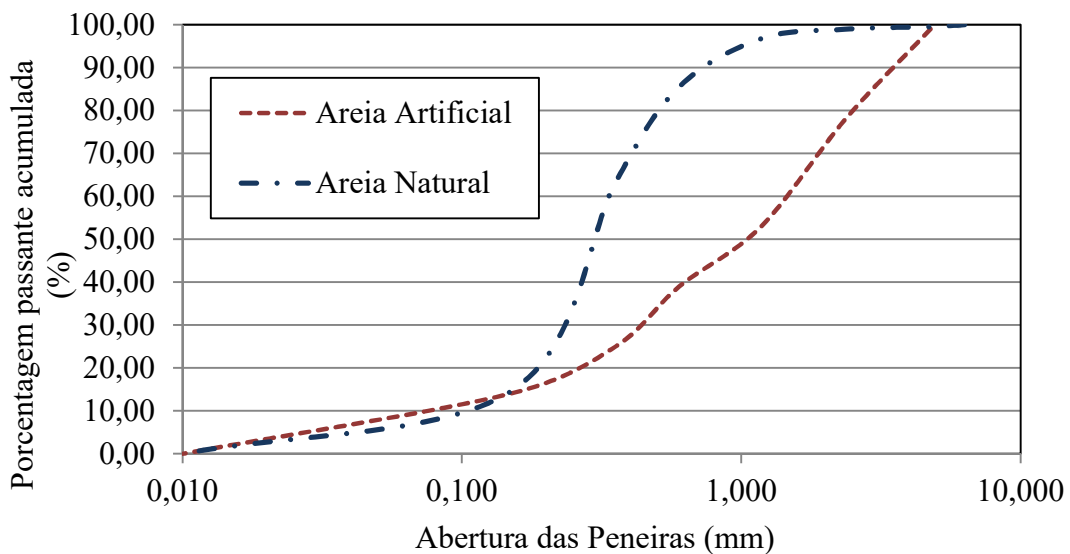
Na Figura 34 estão apresentadas as consistências obtidas, pela mesa de consistência, para os dois grupos de argamassas. A argamassa referência, que não possui contaminação, apresentou o maior valor de espalhamento, 340 mm.

Figura 34. Consistência das argamassas ensaiadas medida pela mesa de consistência.



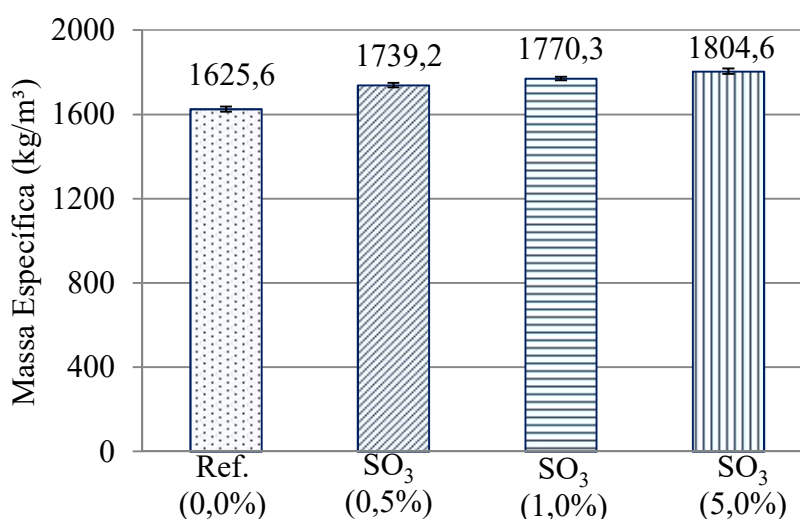
A diferença obtida entre os grupos foi próxima a 3%, e é explicada pela diferente granulometria dos agregados miúdos empregados. Na Figura 35 estão apresentadas as curvas granulométricas dos dois materiais. Percebe-se que o agregado sem contaminação (agregado natural) possui maior porcentagem passante nas peneiras de maior abertura do que o agregado contaminado naturalmente (agregado artificial), o que configura o material como mais fino.

Figura 35. Comparação das curvas granulométricas dos agregados miúdos empregados nas argamassas.



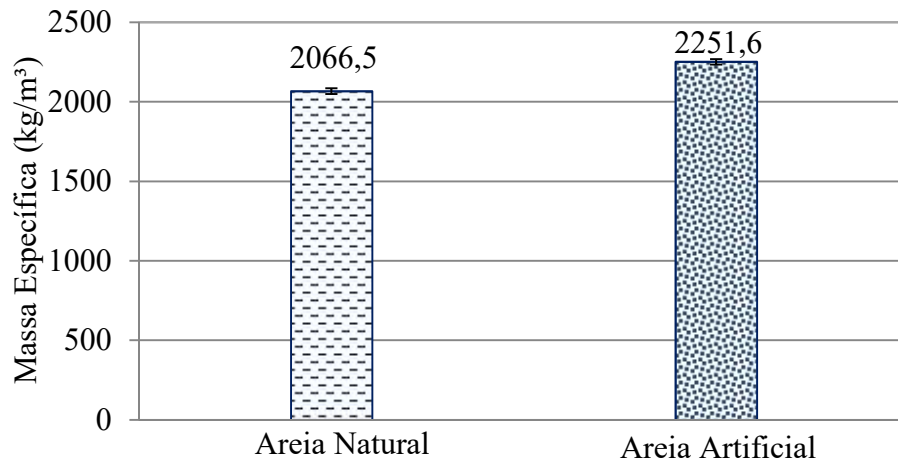
Na Figura 36 estão apresentados os resultados de massa específica no estado fresco das pastas ensaiadas. Neste caso percebeu-se o comportamento oposto do apresentado no ensaio de consistência, conforme foi feita a substituição de filer por pirita, a massa específica no estado fresco das séries foi aumentada. Esse comportamento se deve ao fato da substituição ocorrer entre dois materiais de massa específica diferentes: filer ($2,84 \text{ g/cm}^3$) e pirita ($4,95 \text{ g/cm}^3$), uma vez que é retirado um material de menor massa específica e é feito o acréscimo de um de maior, a massa específica do composto é aumentada. A substituição gradual do filer também colaborou para o aumento do consumo de cimento na pasta, em volume. Percebeu-se que o consumo para a série Ref. (0,0%) foi de $943,162 \text{ kg/m}^3$, enquanto as séries SO_3 (0,5%), SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%) apresentaram consumos iguais a $945,857 \text{ kg/m}^3$, $948,588 \text{ kg/m}^3$ e $971,820 \text{ kg/m}^3$, respectivamente.

Figura 36. Massa específica no estado fresco das pastas ensaiadas.



As argamassas apresentaram comportamento semelhante ao observado nas pastas. A argamassa com agregado contaminado naturalmente possui a maior massa específica no estado fresco, e isso se deve ao fato do agregado possuir maior massa específica ($2,960 \text{ g/cm}^3$) do que o agregado sem contaminação ($2,380 \text{ g/cm}^3$). Na Figura 37 são apresentados os valores obtidos para as duas argamassas ensaiadas.

Figura 37. Massa específica das argamassas no estado fresco das argamassas ensaiadas.



4.3. ENSAIOS EM PASTAS E ARGAMASSAS NO ESTADO ENDURECIDO

Para análise estatística dos resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica (tração na flexão e compressão axial) e módulo de elasticidade dinâmico, foi empregado o teste Tukey, teste de comparação entre médias, com 95% de confiança. O teste permite a comparação entre as médias dos tratamentos por meio do cálculo da diferença máxima significativa (DMS), obtida pela Equação (10). Se o módulo da diferença entre as médias comparadas for maior que o DMS afirma-se que existe um contraste entre os dois tratamentos, caso contrário podem ser considerados estatisticamente equivalentes.

$$DMS = q_{\alpha}(k, T - k) \times \sqrt{\frac{QME}{n}} \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo:

$q_{\alpha}(n, T-n)$ é o valor tabelado correspondente a amplitude total estudentizada em função do número de medições independentes (k), do número total de medições (T) e do grau de significância α ;

QME é o quadrado médio do resíduo do conjunto;

n é o número de repetições do tratamento.

O emprego deste método visou não somente concluir se existe ou não diferença significativa entre os tratamentos, mas também avaliar a magnitude das diferenças existentes entre

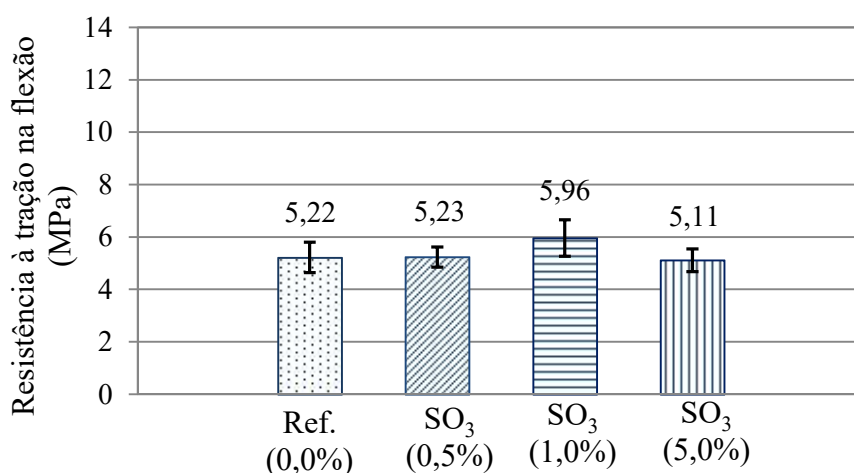
as amostras. O teste foi utilizado para análise das diferenças existentes entre as séries ensaiadas dentro de uma idade e para análise da mesma série ao longo das idades e das condições de exposição estudadas.

Os valores empregados e os resultados obtidos estão apresentados no Apêndice A.

4.3.1. Resistência à tração na flexão

Os valores de resistência à tração na flexão, apresentados pelas séries das pastas aos 28 dias de idade, foram muito próximos, entre 5 e 6 MPa, sendo considerados estatisticamente equivalentes pelo teste Tukey. Na Figura 38 podem ser observados os valores para cada série estudada.

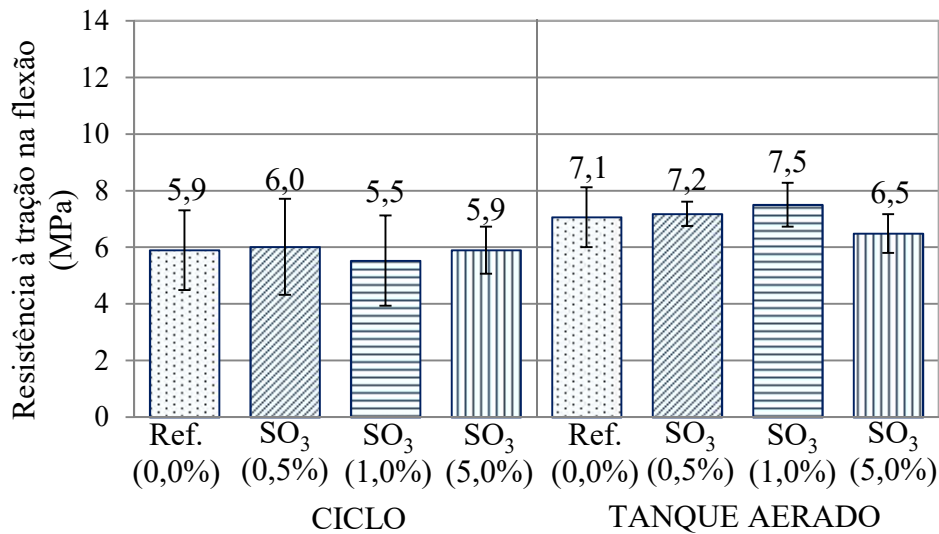
Figura 38. Resistência à tração na flexão apresentada pelas pastas aos 28 dias de idade (período de cura submersa).



Aos 84 dias de idades observou-se que o desvio padrão entre as amostras foi elevado, com coeficientes de variação próximos a 20%, o que colaborou para que o teste Tukey não indicasse diferença estatística entre as amostras (0% - 0,5% SO₃ - 1,0% SO₃ - 5,0% SO₃). A resistência à tração na flexão, na idade de 84 dias, pode ser considerada igual para todas as pastas estudadas, como pode ser observado na Figura 39.

Analisando as condições de exposição, aos 84 dias, nota-se que apenas a série SO₃ (1,0%) apresentou diferença estatística com relação a ela mesma (5,5MPa x 7,5MPa), sendo o menor valor obtido na condição de ciclagem de molhagem e secagem.

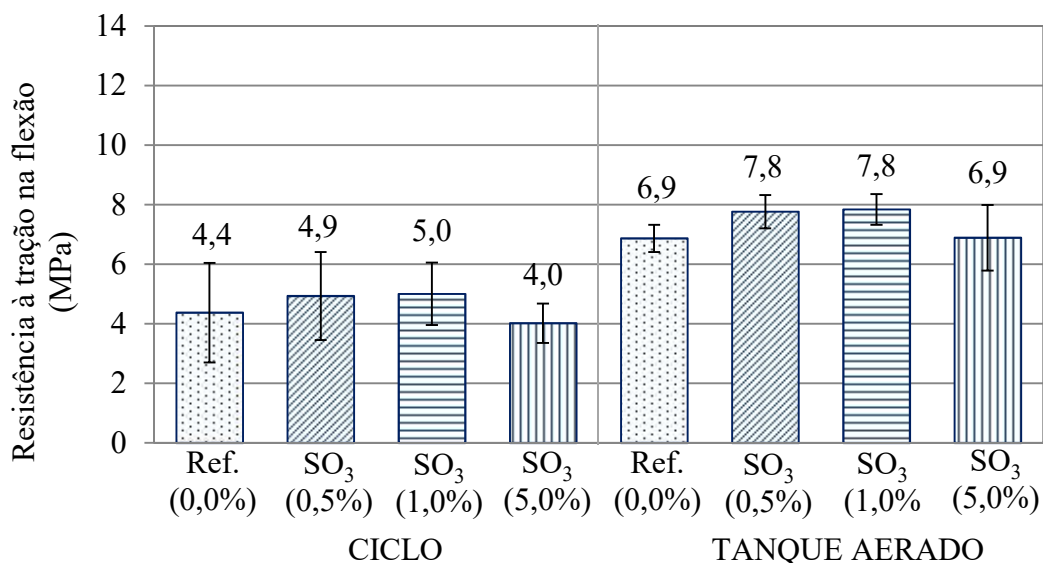
Figura 39. Resistência à tração na flexão das pastas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Além da equivalência estatística observada entre as séries na idade de 84 dias foi percebido que também não houve diferença significativa entre a idade de 28 dias e a idade de 84 dias, entre todas as séries estudadas. Dessa forma, não se pode afirmar que houve ganho ou perda de resistência a tração na flexão entre as duas idades (28 e 84 dias) para todos os grupos.

Aos 168 dias de idades observou-se a mesma equivalência estatística entre as séries, mais uma vez explicada pelo elevado desvio padrão das amostras ($CV \cong 15\%$). Na Figura 40 estão apresentados os valores obtidos na idade de 168 dias para as duas condições de exposição ensaiadas.

Figura 40. Resistência à tração na flexão das pastas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).



Comparando as resistências obtidas nas idades de 28 dias e 168 dias, percebeu-se diferença estatística em apenas dois casos. As séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) apresentaram ganho significativo de resistência, ambas na condição de tanque aerado.

Entre as idades de 84 dias e 168 dias foi notada diferença estatística somente na série SO₃ (5,0%), na condição de ciclo, que apresentou queda em sua resistência. Nas demais houve equivalência estatística em ambas as condições de exposição.

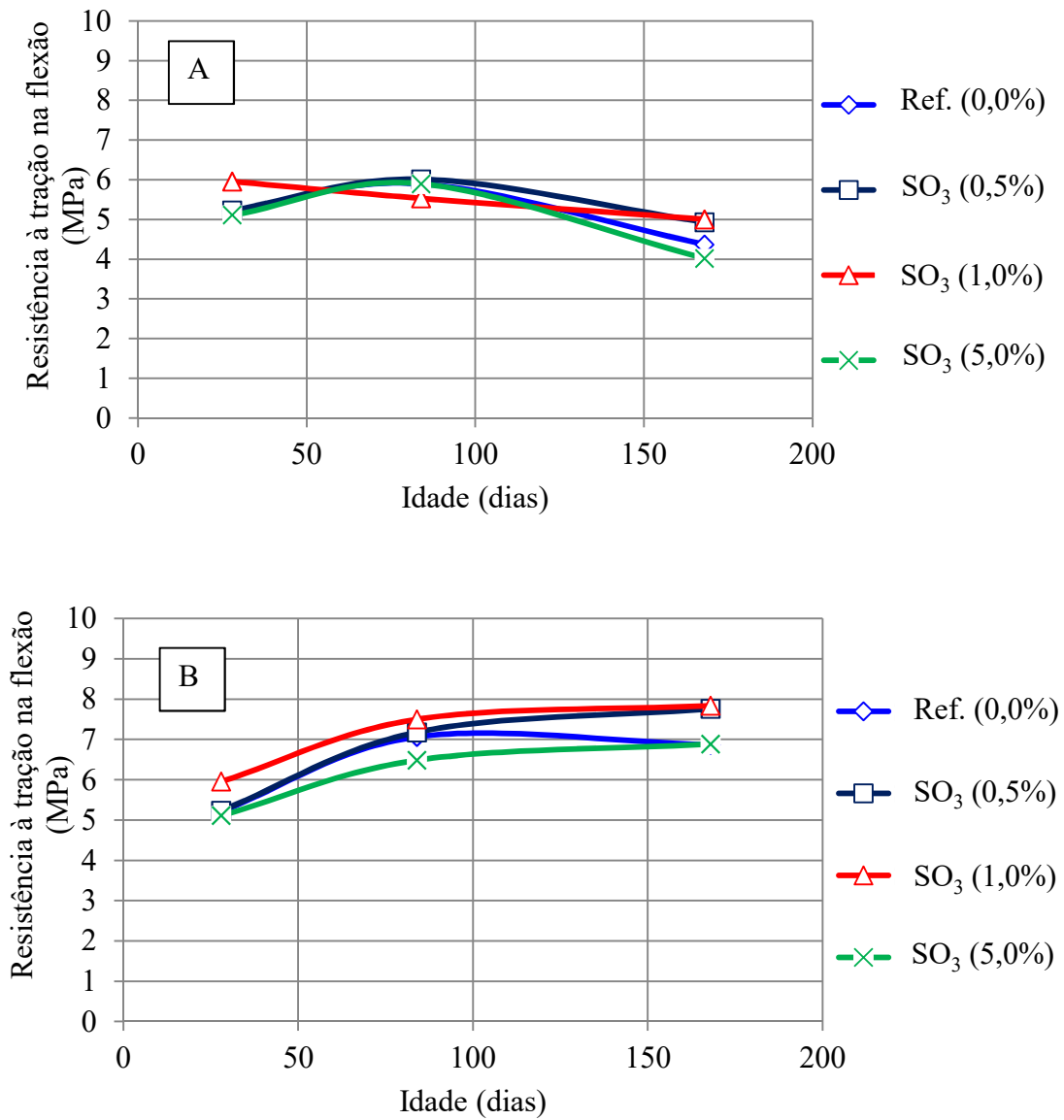
A análise de resistência à tração não permitiu a identificação de um grupo que apresentasse comportamento diferente dos demais, sendo considerados, aos 168 dias, materiais de mesma resistência, não importando o teor contaminante empregado.

Quanto às condições de exposição estudadas, percebeu-se que aos 168 dias a condição de ciclo de molhagem e secagem foi o pior para todas as séries, apresentando diferença significativa quando comparadas com elas mesmas nas duas condições de exposição nesta idade. Isso é explicado pelas variações volumétricas sofridas pelos materiais, pela condição alternada de expansão (molhagem) e retração (secagem). Tal variação estaria aumentando a formação de microfissuras no interior das pastas, diminuindo assim sua resistência à tração.

A análise da evolução da resistência à tração na flexão ajuda no entendimento da semelhança entre os grupos. Na Figura 41 estão apresentadas as resistências obtidas pelas quatro séries ao longo das três idades. Tanto na Figura 41 A (ciclo de molhagem e secagem), como na Figura 41 B (tanque aerado), notou-se semelhança no comportamento das séries, havendo sobreposição e interseção das curvas estudadas.

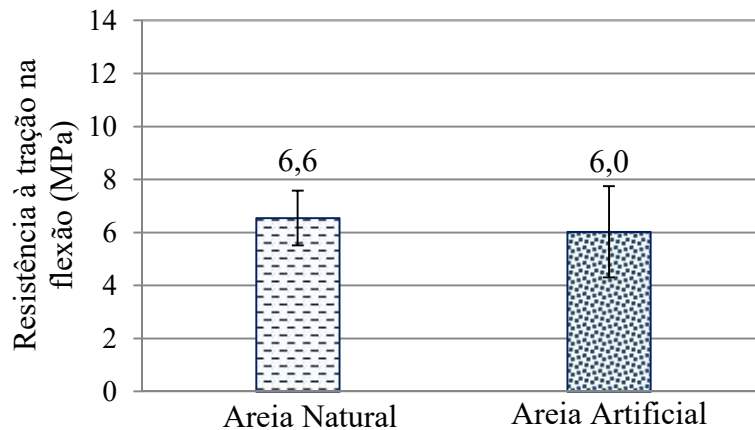
O prejuízo do ciclo de molhagem e secagem é bem representado na Figura 41 A, onde o comportamento do segundo período estudado (84-168 dias) é decrescente para todos os grupos estudados.

Figura 41. Evolução da resistência à tração na flexão das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



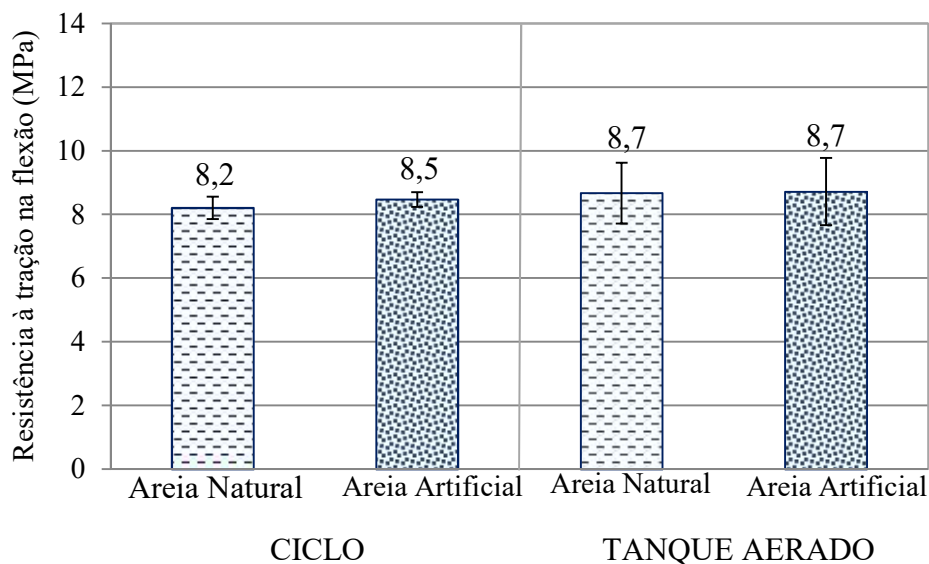
As argamassas, como as pastas, apresentaram comportamento semelhante aos 28 dias de idade. Novamente as amostras foram consideradas estatisticamente equivalentes. Na Figura 42 estão apresentados os valores obtidos nessa idade.

Figura 42. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 28 dias de idade (período de cura submersa).



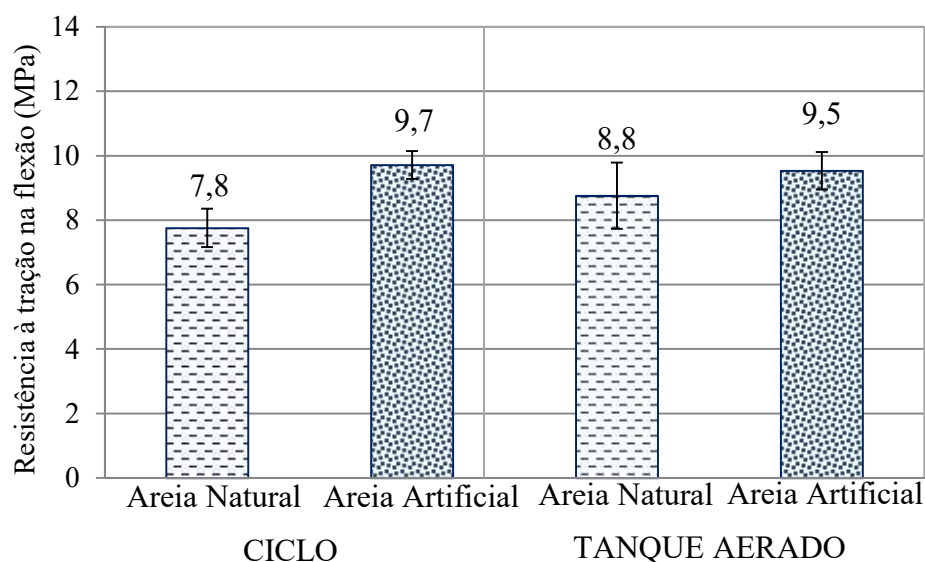
Aos 84 dias (Figura 43), as duas séries ensaiadas, nas duas condições de exposição empregadas, continuaram não apresentando diferença significativa estatisticamente, não havendo distinção entre os grupos. Entretanto, quando feita à análise individual das séries, nas diferentes idades (28 e 84 dias), percebe-se ganho significativo de resistência para os dois grupos (Areia Natural e Areia Artificial), nas duas condições de exposição (molhagem e secagem e tanque aerado).

Figura 43. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Na idade de 168 dias as argamassas puderam ser consideradas estatisticamente diferentes somente na condição de ciclo de molhagem e secagem, sendo o grupo contaminado o de maior resistência. Os valores obtidos nessa idade estão apresentados na Figura 44.

Figura 44. Resistência à tração na flexão das argamassas aos 168 dias (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).

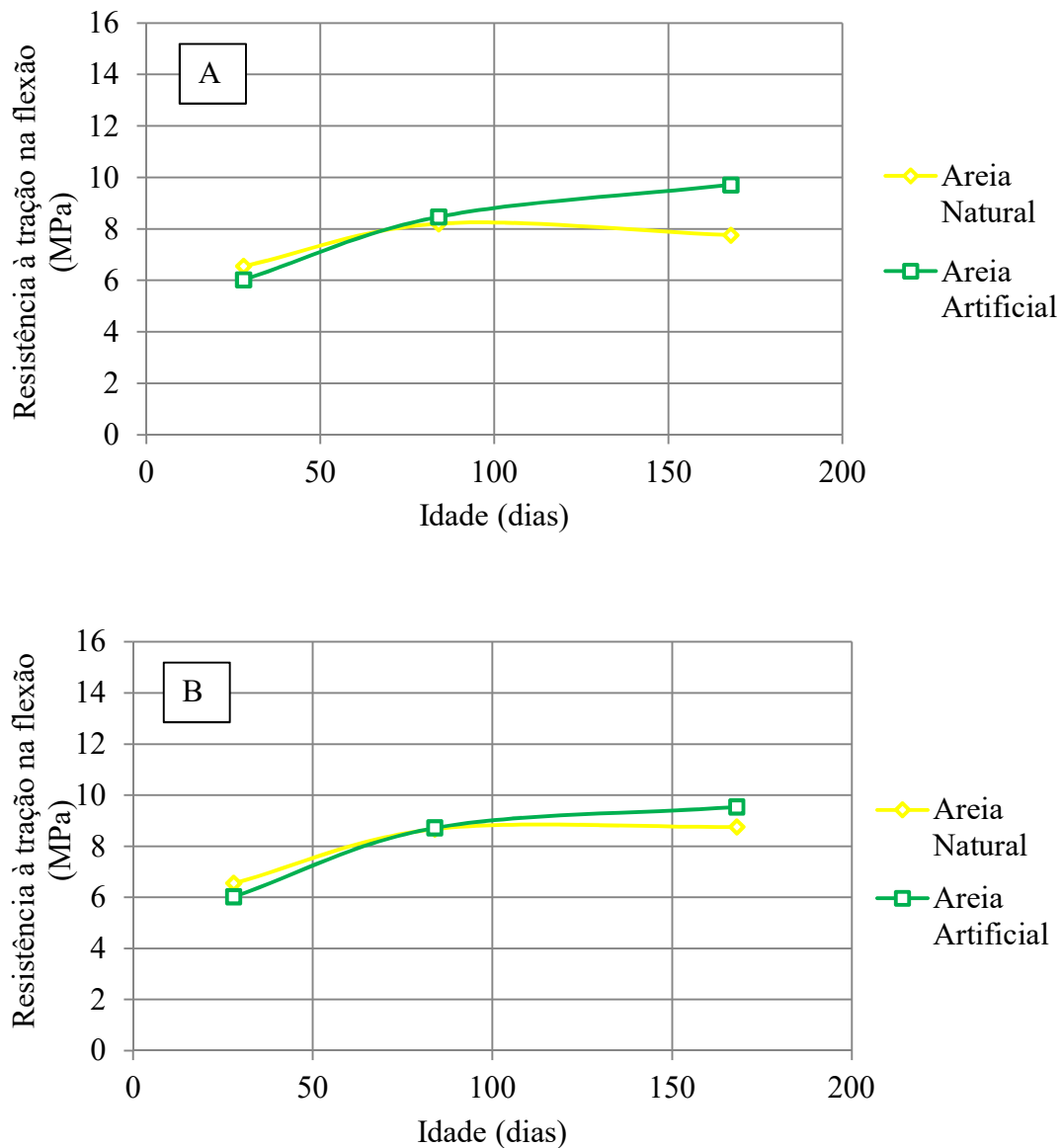


Considerando a evolução da resistência entre a idade de 84 e 168 dias, notou-se que a série com areia natural não apresentou diferença estatística, não havendo ganho nem perda de resistência. Já na série com areia artificial observou-se diferença na condição de ciclo, havendo ganho de resistência nesse caso.

Ao contrário do ocorrido com as pastas, não houve consenso nas argamassas sobre a condição mais prejudicial. A argamassa de areia natural, nos 168 dias de idade, apresentou maior resistência na condição de tanque aerado, já a argamassa com areia artificial, apresentou resultados estatisticamente equivalentes nas duas condições estudadas.

A evolução da resistência à tração na flexão das argamassas é apresentada na Figura 45. Observou-se um comportamento semelhante em ambas as condições de exposição (ciclo de molhagem e secagem – Figura 45 A e tanque aerado – Figura 45 B), o que era esperado, já que não foi indicada diferença estatística quando da aplicação do teste. Nas duas primeiras idades, 28 e 84 dias, os valores obtidos foram muito próximos, não havendo distinção entre os grupos. Aos 168 dias a argamassa de areia artificial apresentou resistência superior a da areia natural, porém, como já apresentado anteriormente, só foi identificada diferença estatística na condição de ciclo.

Figura 45. Evolução da resistência à tração na flexão das argamassas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.

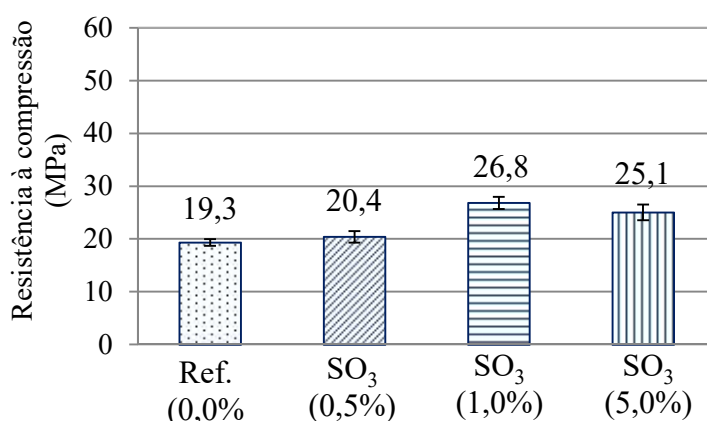


4.3.2. Resistência à compressão axial

Aos 28 dias de idade das pastas observou-se equivalência estatística somente entre as séries Ref. (0,0%) e SO_3 (0,5%). Nesta idade, então, pode-se afirmar que as séries com maiores contaminações SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%) apresentaram maior resistência à compressão axial quando comparadas com a série referência e a série de menor contaminação.

A série que apresentou maior resistência à compressão nessa idade foi a SO_3 (1,0%). Na Figura 46 podem ser observados os resultados obtidos nesta idade.

Figura 46. Resistência à compressão das pastas aos 28 dias de idade (período de cura submersa).



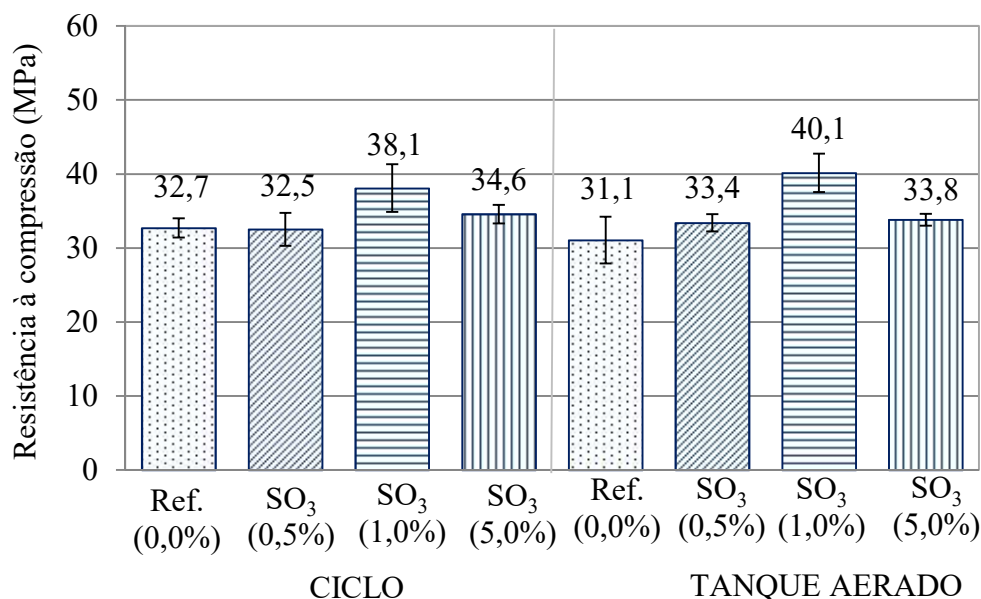
Os maiores valores de resistência à compressão axial das séries com maiores contaminação, SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%), podem ser explicados por diferentes fatores.

Em primeiro lugar, como exposto anteriormente, estes dois traços, apesar da pequena diferença (3,03%), apresentaram maior consumo de cimento. Isto pode ter contribuído para que, na idade de 28 dias, a resistência tenha sido maior que as demais.

Outro fator que poderia explicar esse aumento de resistência, que poderá ser melhor discutido no ensaio de MEV, é o preenchimento dos vazios das pastas por produtos consequentes do ataque interno de sulfatos. Isto vai de acordo com o exposto por Araújo (2008), pois a formação dos produtos oriundos do ataque interno de sulfatos, nos vazios, colmata os espaços, promovendo ganhos de resistência em um estágio inicial. Biczók (1972) e Ouyang *et al.* (2014), estudando ataque externo de sulfato de sódio, também relatam que com o resultado do ataque de sais de sulfato, em um momento inicial, o concreto tem sua resistência aumentada. Seus poros são preenchidos por cristais formados com as reações de sulfatos, aumentando sua compacidade.

Na Figura 47 estão dispostos os valores de resistência à compressão das pastas, aos 84 dias, nas duas condições de exposição.

Figura 47. Resistência à compressão das pastas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Percebeu-se que, aos 84 dias de idade, as séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) continuaram indicando semelhança estatística, em ambas as condições de exposição. Entretanto, também foi notada equivalência estatística da série SO₃ (0,5%) com a SO₃ (5,0%), nas duas condições estudadas. Essa semelhança entre o grupo de menor contaminação com o grupo de maior contaminação, não indica queda de resistência do último, mas um crescimento de resistência inferior aos demais. Na condição de molhagem e secagem, por exemplo, o grupo Ref. (0,0%) apresentou, aos 84 dias, um ganho de aproximadamente 69% quando comparada a resistência aos 28 dias, enquanto o grupo SO₃ (5,0%), na mesma condição, apresentou um aumento de 38,11%. Por mais que não haja queda no valor obtido, percebe-se mudança no comportamento dos grupos já na idade de 84 dias.

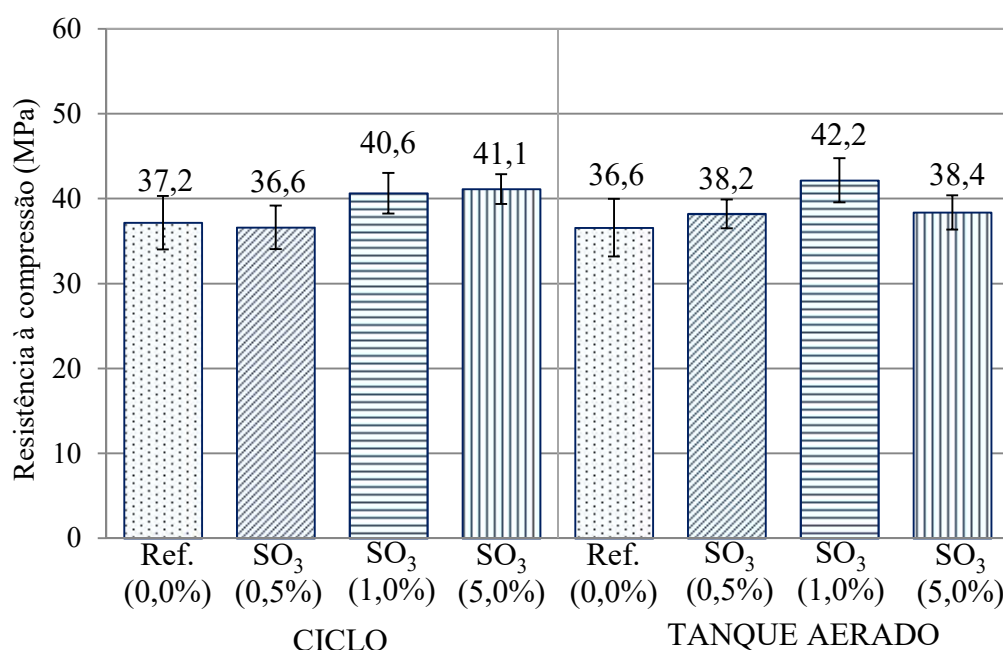
O retardo no ganho de resistência observado para a série SO₃ (5,0) vai de acordo com os resultados obtidos por Pereira (2015) e Oliveira (2013). Supõe-se dessa forma, que o sulfato disponibilizado pelas reações iniciais de oxidação da pirita alterou a cinética de hidratação do cimento, apresentado diferenças nas resistências obtidas já aos 84 dias.

Analisando o comportamento da resistência dos grupos ao longo das idades, notou-se que para todas as séries houve ganho de resistência, significativo estatisticamente, dos 28 para os 84 dias, em ambas as situações estudadas.

Nos 168 dias de idade das pastas (Figura 48) as séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) apresentaram resultado semelhante ao apresentado aos 28 e aos 84 dias de idade. As séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) puderam ser consideradas estatisticamente equivalentes à série SO₃ (5,0%) na

condição de tanque aerado, e as séries SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%) foram consideradas semelhantes na condição de molhagem e secagem. Percebe-se, nesta idade, um ganho de resistência menor para o grupo SO_3 (1,0%), que na condição de molhagem e secagem, por exemplo, apresentou ganho de 6,7% quando comparado à idade anterior, enquanto o SO_3 (5,0) foi de 18,9%, o SO_3 (0,5%) foi de 12,59% e o Ref. (0,0%) foi de 3,8%.

Figura 48. Resistência à compressão das pastas aos 168 dias (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).



Comparando os resultados obtidos pela série Ref. (0,0%) aos 84 dias com os de 168 dias, percebeu-se que não houve ganho nem perda de resistência na condição de ciclo de umedecimento e secagem, sendo consideradas estatisticamente equivalentes. Já na condição de tanque aerado houve ganho de resistência, passando de 31,06 MPa aos 84 dias para 36,58 MPa aos 168 dias.

As séries SO_3 (0,5%) e SO_3 (5,0%) apresentaram diferença estatística em todas as comparações entre as idades de 84 e 168 dias. Nestes casos então, houve ganho de resistência em ambas as condições de exposição.

Já a série SO_3 (1,0%) apresentou semelhança estatística em todas as comparações entre as idades de 84 e 168 dias. Para essa série pode-se concluir que não houve ganho nem perda de resistência entre essas duas idades.

Por mais que a série com maior contaminação tenha apresentado menor ganho de resistência aos 84 dias não se pode afirmar que esta esteja tendo um desempenho inferior às demais séries. Aos 168 dias, na condição de ciclo de molhagem e secagem, as séries SO_3 (1,0%) e SO_3

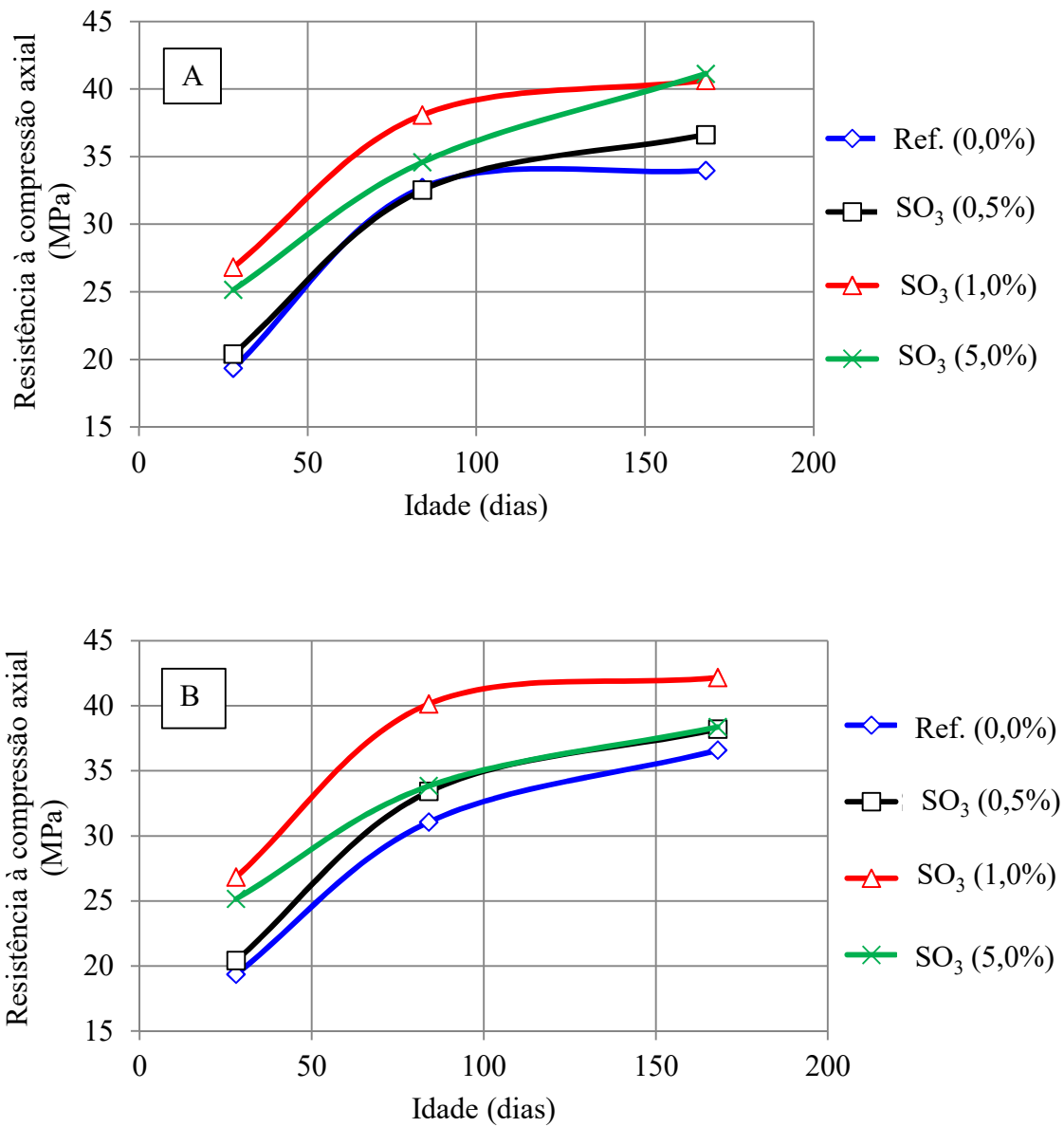
(5,0%) apresentaram resistências equivalentes e maiores que os outros dois grupos. Na condição de tanque aerado a série que apresentou maior resistência à compressão foi a SO₃ (1,0%), assim como aos 28 dias.

Quanto a comparação entre as condições de exposição percebe-se que, tanto aos 84 dias, como aos 168 dias, elas são consideradas estatisticamente equivalentes, a exceção da série SO₃ (5,0%), que aos 168 dias apresentou maior resistência a compressão (41,13 MPa) na condição de ciclo, do que na condição de tanque aerado (38,37 MPa), indicando esta última a pior condição de exposição neste caso.

Na Figura 49 está apresentada a evolução da resistência à compressão axial das pastas ao longo das idades estudadas. Na Figura 49 A é feita a comparação dos valores obtidos no ciclo de molhagem e secagem. Percebeu-se que o comportamento das séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) foi parecido nas idades de 28 e 84 dias, distanciando-se um pouco na idade de 168, quando a série SO₃ (0,5%) apresentou maior resistência. A série SO₃ (1,0%) apresentou as maiores resistências nas duas primeiras idades, sendo alcançada pela série SO₃ (5,0%) aos 168 dias.

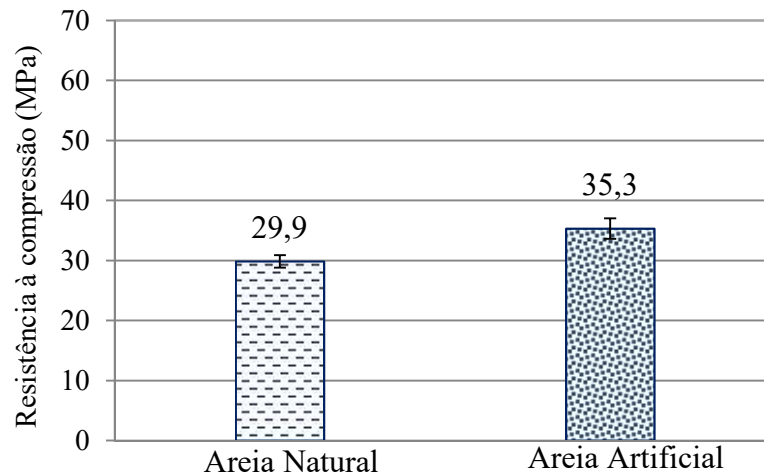
Na Figura 49 B estão ilustrados os resultados obtidos na condição de tanque aerado. Observou-se novamente a semelhança entre a série Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%), porém neste caso houve uma aproximação da série SO₃ (5,0%), sendo a série SO₃ (1,0%) a mais resistente, durante as três idades.

Figura 49. Evolução da resistência à compressão axial das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



Analisando os resultados obtidos pelas argamassas, aos 28 dias, observou-se maior resistência na série com agregado artificial, indo de encontro ao ocorrido com as pastas. Na Figura 50 estão apresentados os valores de resistência à compressão para as argamassas aos 28 dias.

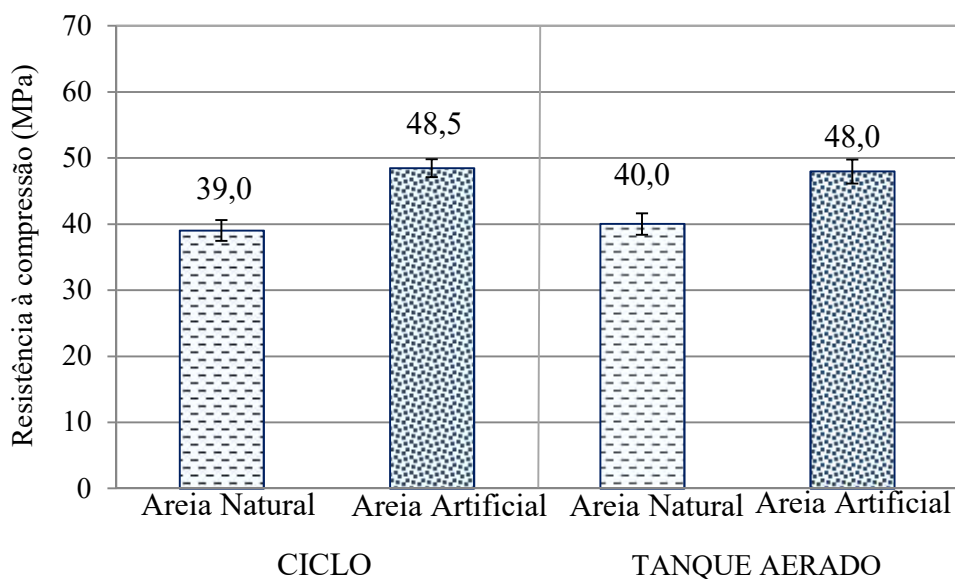
Figura 50. Resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).



A maior resistência para o grupo com contaminação por sulfatos pode ser explicado pelos motivos apresentados anteriormente na análise de resultados das pastas.

Aos 84 dias observou-se um aumento significativo para os dois grupos em ambas as condições estudadas, como exposto na Figura 51. A resistência obtida na condição de ciclo e na condição de tanque foi considerada estatisticamente equivalente quando feita a comparação dos grupos com eles mesmos. Isso possibilita concluir que nessa idade não houve distinção de comportamento entre as condições estudadas.

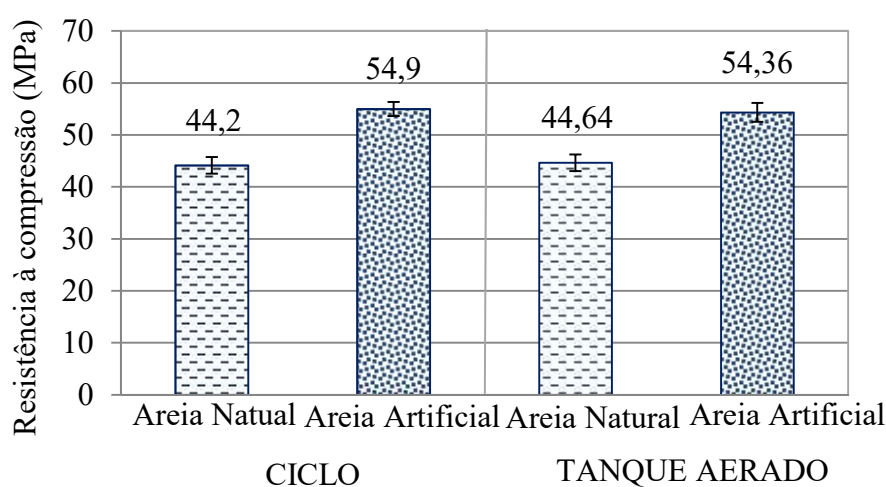
Figura 51. Resistência à compressão das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Na Figura 52 estão apresentados os resultados obtidos aos 168 dias de idade. Quando feita a comparação dos valores obtidos nessa idade com a idade anterior, percebeu-se ganho significativo de resistência para ambos os grupos.

Como nas idades anteriores, os dois grupos (areia natural e areia artificial) foram considerados estatisticamente diferentes, sendo a argamassa com agregado artificial a mais resistente.

Figura 52. Resistência à compressão das argamassas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa +140 dias de exposição).



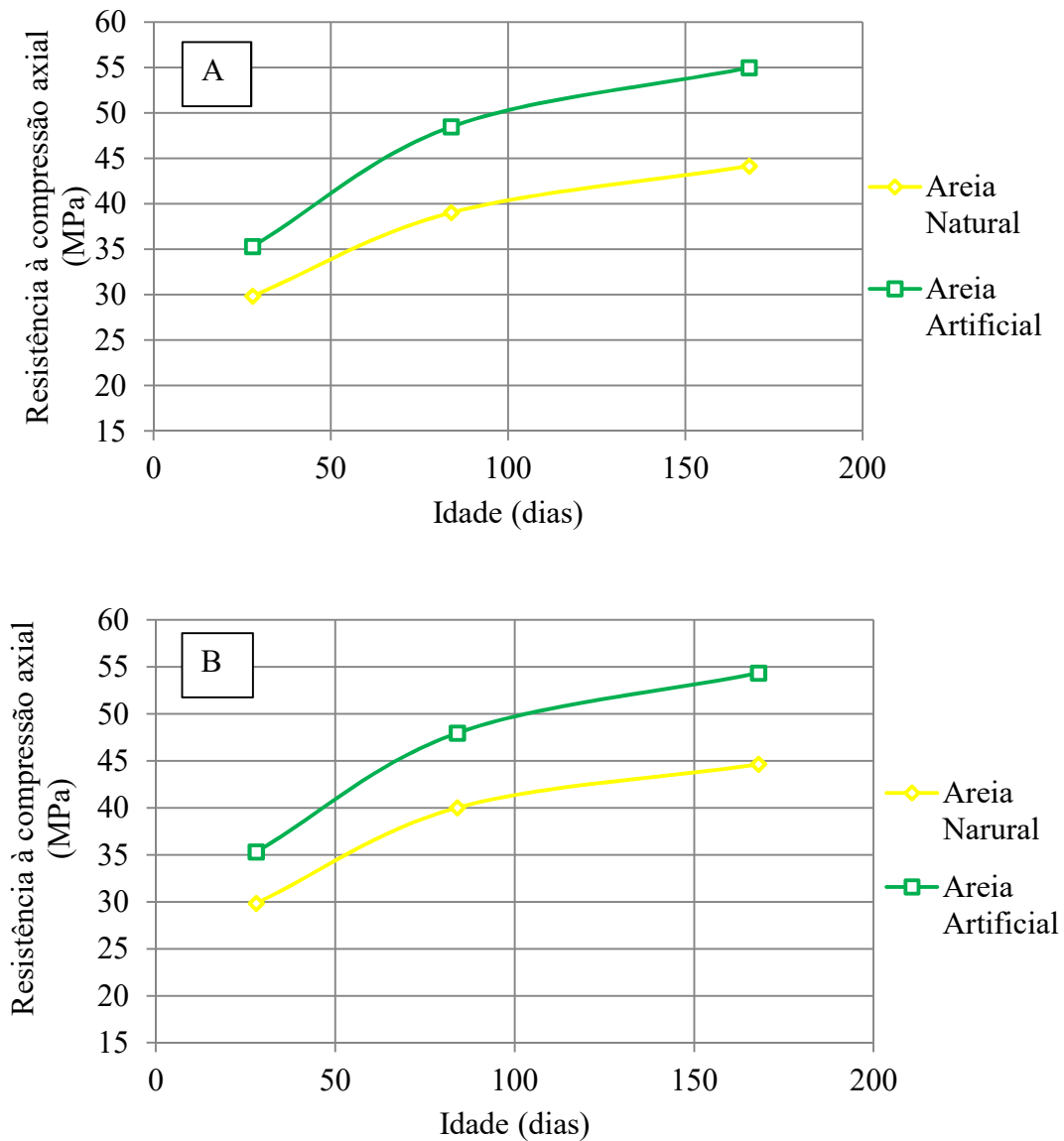
Assim como aos 84 dias, na idade de 168 dias não foi notada diferença significativa entre as condições de exposição, o que corrobora o resultado obtido no ensaio de resistência à compressão das pastas.

Assim como os maiores teores de contaminação das pastas apresentaram maiores resistências aos 168 dias a série contaminada das argamassas pode ser considerada a mais resistente no período. Dessa forma, conclui-se que, até a idade analisada, a presença do agregado contaminado não trouxe reflexos negativos para a propriedade de resistência à compressão axial do material.

A evolução da resistência à compressão axial das argamassas (Figura 53) permitiu diferenciar o comportamento dos dois grupos estudados. Em ambas as condições de exposição, ciclo de molhagem e secagem (Figura 53 A) e tanque aerado (Figura 53 B), a argamassa com areia artificial possuiu os maiores valores de resistência, não apresentando prejuízos relacionados à sua contaminação.

Figura 53. Evolução da resistência à compressão axial das argamassas ao longo das idades estudadas.

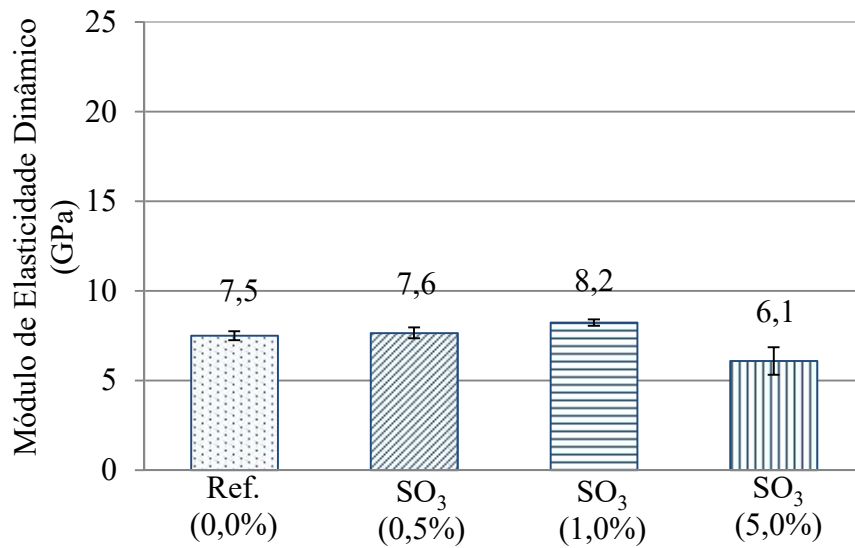
A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



4.3.3. Módulo de elasticidade dinâmico

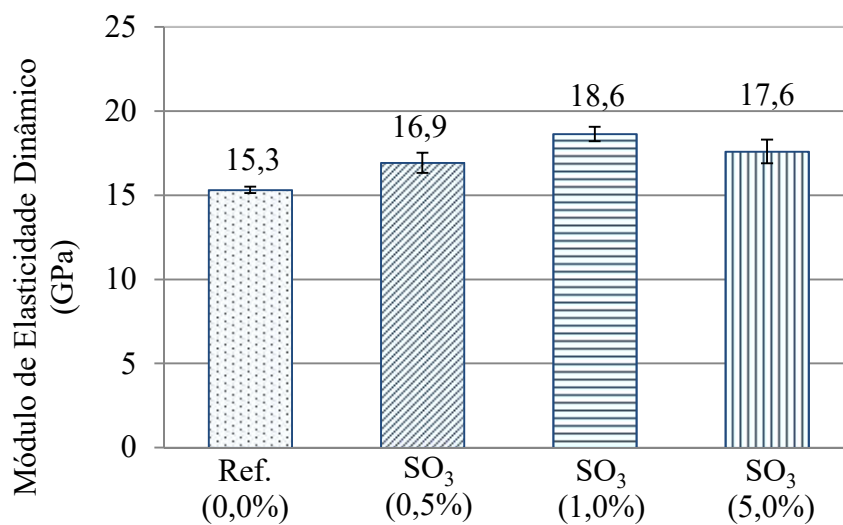
Analisando os valores obtidos para as pastas percebeu-se, com um dia de idade, que houve grande semelhança nos valores. Nessa idade, as séries Ref. (0,0%), SO_3 (0,5%) e SO_3 (1,0%) apresentaram resultados estatisticamente equivalentes. A série SO_3 (5,0%) apresentou o menor dos valores, como pode ser observado na Figura 54.

Figura 54. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas no primeiro dia de idade.



Aos 28 dias foram notadas mudanças no comportamento entre as séries estudadas. Todas apresentaram ganho significativo no módulo de elasticidade dinâmico, porém a série Ref. (0,0%) foi a que apresentou menor aumento (104%) e em contrapartida, a série SO₃ (5,0%) foi a responsável pelo maior aumento (188%). Desta forma, aos 28 dias de idade, as series consideradas equivalentes estatisticamente foram somente a SO₃ (0,5%) e a SO₃ (5,0%). Os valores obtidos por todos os grupos nessa idade estão apresentados na Figura 55.

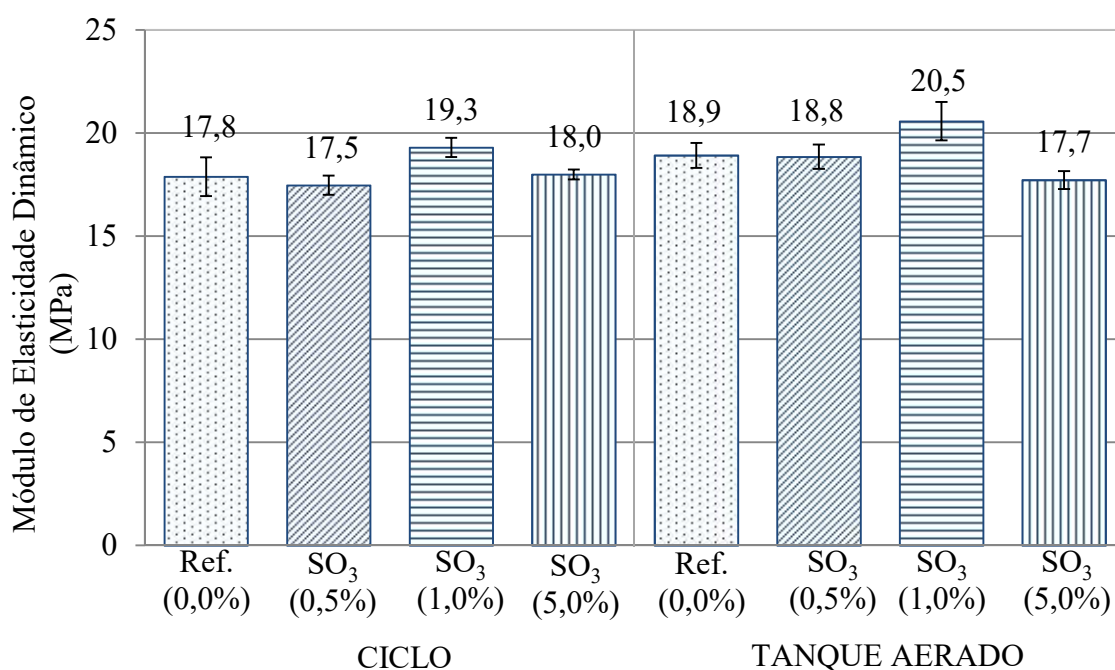
Figura 55. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).



Pelo estágio inicial dos ensaios (nas idades de 1 e 28 dias) o aumento nos valores obtidos foi muito significativo e considerado estatisticamente diferente pelo teste de Tukey.

Aos 56 dias percebeu-se semelhança estatística entre todas as séries, quando expostas ao tanque aerado. Na condição de ciclagem foi observada a semelhança entre as séries Ref. (0,0%), SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%). A série SO₃ (1,0%), neste caso, pode ser considerada como a de maior valor (19,30 GPa). Na Figura 56 estão dispostos os resultados obtidos por todas as séries nas duas condições de exposição.

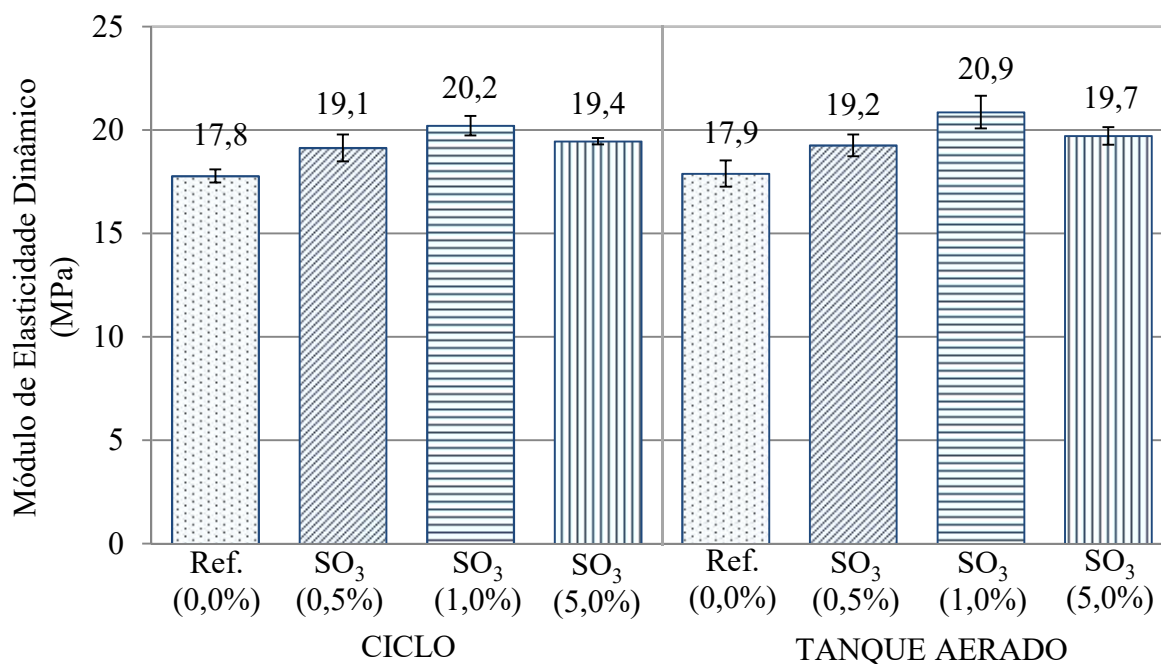
Figura 56. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 56 dias de idade (28 dias de cura submersa + 28 dias de exposição).



O aumento no módulo de elasticidade dinâmico dos 28 para os 56 dias de idade não foi tão expressivo como no caso anterior (de 1 para 28 dias). Comparando os resultados obtidos nestas duas idades observou-se semelhança estatística em várias situações. Os casos em que o aumento pode ser considerado significativo foram à série Ref. (0,0%), em ambas as condições de exposição e as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (1,0%), na condição de tanque aerado.

Aos 84 dias foi mantida a equivalência estatística entre as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) em ambas as condições de exposição, as demais séries foram consideradas estatisticamente diferentes. A equivalência estatística apresentada pelas séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) vai de acordo com os resultados apresentados aos 84 dias na resistência à compressão, quando as séries foram consideradas semelhantes por um retardo no ganho de resistência da série de maior contaminação. Os resultados obtidos por todas as séries podem ser visualizados na Figura 57.

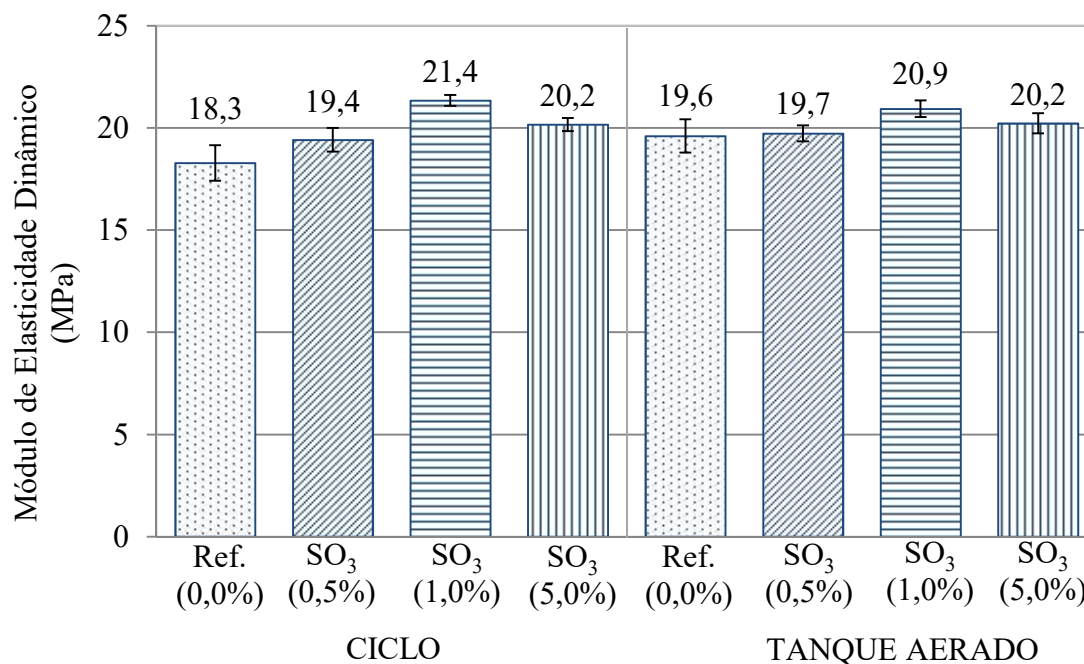
Figura 57. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 84 dias (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Comparando os valores obtidos aos 56 e aos 84 dias não é notada uma tendência de comportamento, havendo divergências entre os grupos. Para as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (1,0%) os valores obtidos entre essas idades, na condição de tanque aerado, podem ser considerados estatisticamente equivalentes, porém o mesmo não ocorre na condição de ciclagem, onde ambas apresentaram aumento significativo do módulo de elasticidade quando se compara a idade de 56 com 84 dias. A série SO₃ (5,0%) apresentou elevação de resistência nas duas condições estudadas. Por fim, o grupo Ref. (0,0%) não apresentou diferença significativa entre os 56 e 84 dias, em ambas as condições.

Da mesma forma que aos 56 e 84 dias, as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) foram consideradas estatisticamente equivalentes aos 168 dias de idade, em ambas as condições estudadas. Ainda nessa idade foi observada a semelhança entre as séries Ref. (0,0%), SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) na condição de tanque aerado. Os valores obtidos estão dispostos na Figura 58.

Figura 58. Módulo de elasticidade dinâmico das pastas aos 168 dias de idade (28 dias de cura submersa + 140 dias de exposição).



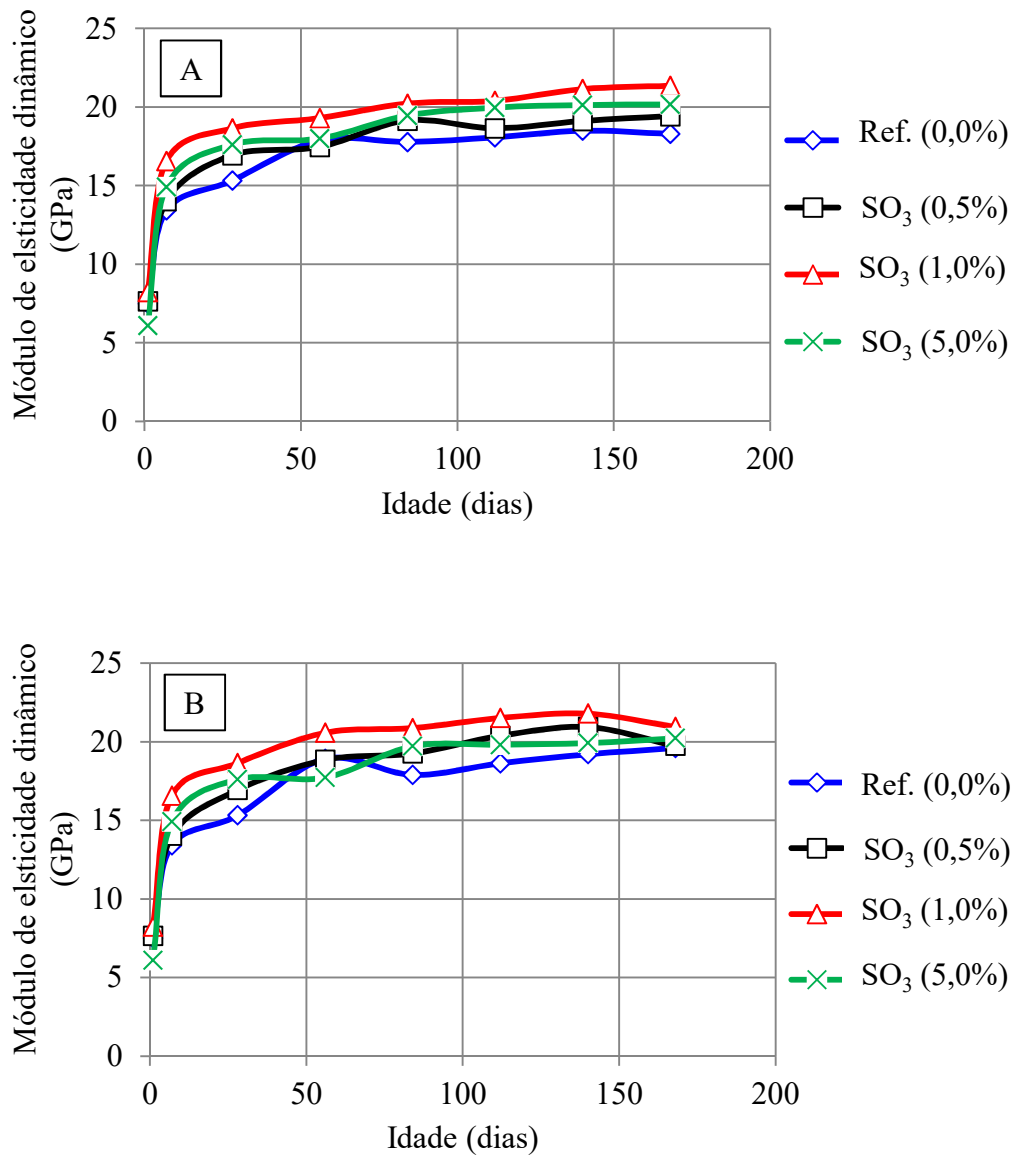
Comparando os valores obtidos aos 84 e 168 dias novamente tem-se dificuldade na identificação de uma tendência de comportamento, mas em alguns casos é notado um aumento no módulo significativo, como na Ref. (0,0%) na condição de tanque e na série SO₃ (1,0%) na condição de ciclo.

Analisando os resultados obtidos ao longo dos 168 dias notou-se a dificuldade na identificação de um padrão de comportamento, ora um grupo é considerado estatisticamente equivalente com um grupo, ora é considerado com outro. Os valores obtidos entre as séries, dentro de uma idade, são muito próximos, o que não distingue muito o comportamento de um grupo comparado ao outro. Ao final do período analisado (168 dias) tem-se a série SO₃ (1,0%) como a de maior módulo, em ambas as condições ambientais, indo de encontro ao resultado obtido no ensaio de resistência à compressão axial, onde a série SO₃ (1,0%) foi apontada como a mais resistente.

As três séries contaminadas, quando comparadas a elas mesmas, aos 168 dias de idade, indicaram equivalência estatística entre as condições de exposição estudadas. A série Ref.(0,0%), por sua vez, apresentou maior módulo na condição de tanque aerado.

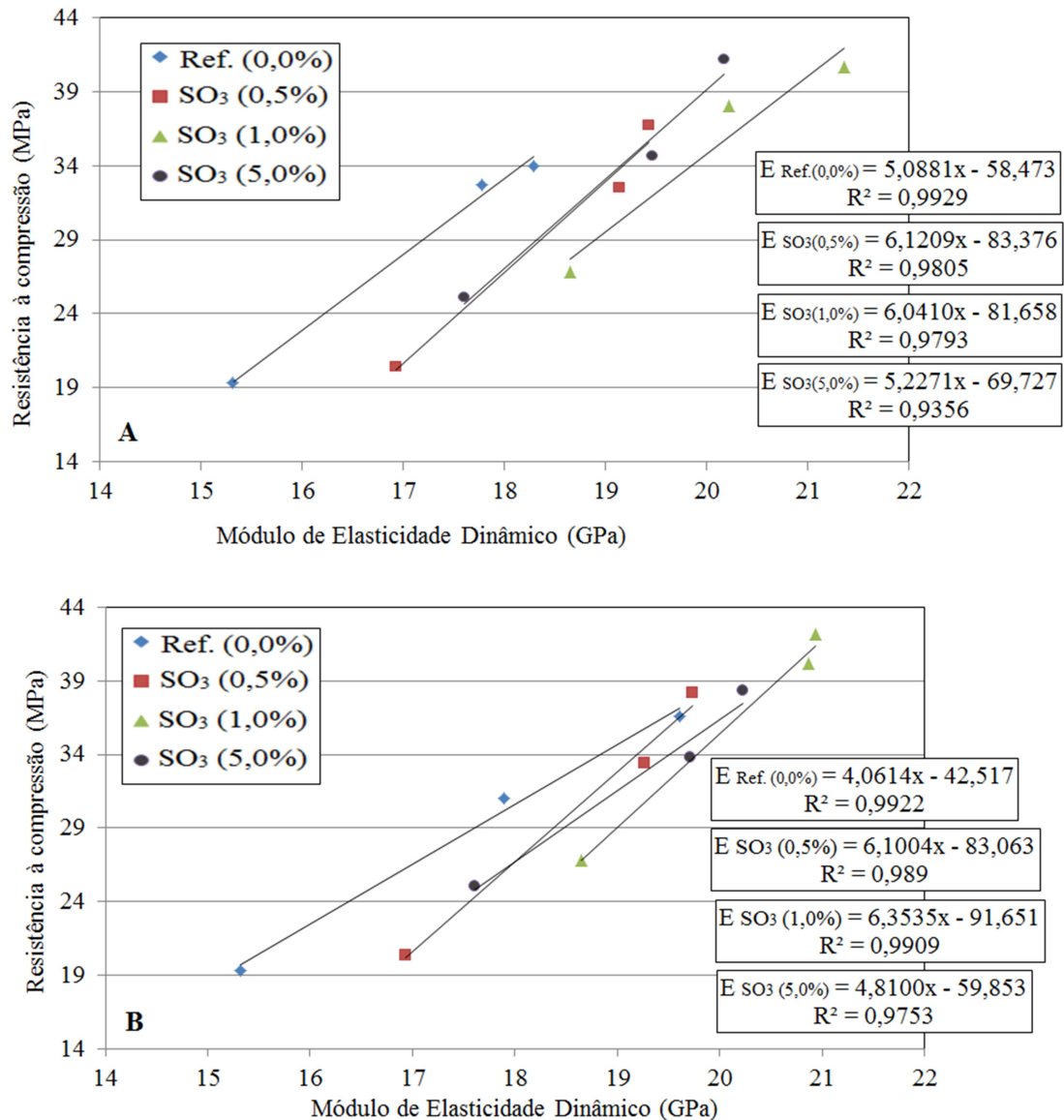
Na Figura 59 é apresentada a evolução do módulo de elasticidade dinâmico das pastas ao longo das idades. Notou-se, mais uma vez, a proximidade das curvas, não havendo distinção dos grupos com maiores contaminações.

Figura 59. Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das pastas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



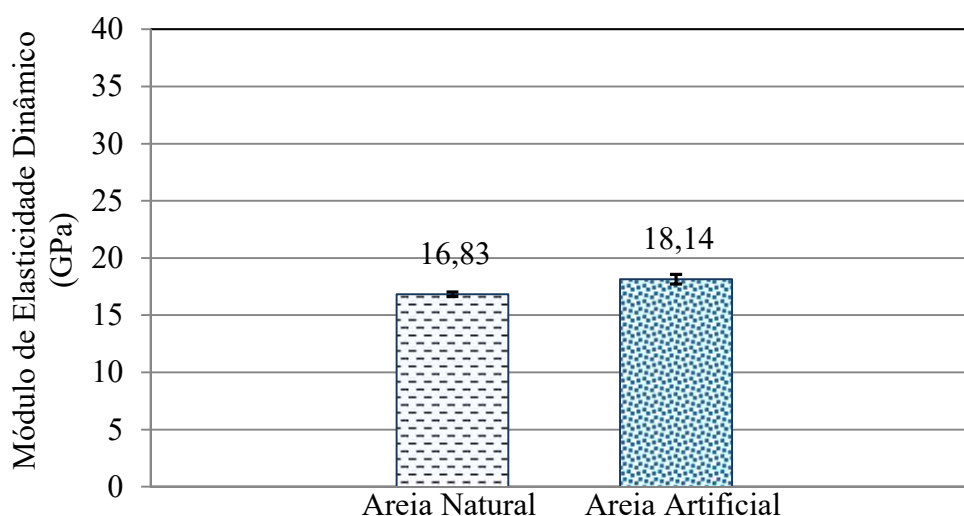
Correlacionando os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão axial com os resultados de módulo de elasticidade dinâmico das pastas, observaram-se altos coeficientes de determinação (R^2) quando utilizado o modelo linear (Figura 60). Desta forma foi possível perceber a proporcionalidade de crescimento entre as duas propriedades dos materiais. As relações foram obtidas para as duas condições estudadas, ciclo de molhagem e secagem (Figura 60-A) e tanque aerado (Figura 60-B), essa última apresentou relações mais próximas ao modelo linear.

Figura 60. Correlação entre o ensaio de compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico das pastas: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.



As argamassas, no primeiro dia de idade, apresentaram valores de módulo de elasticidade dinâmico próximos, porém não foram considerados estatisticamente equivalentes pelo teste utilizado. Na Figura 61 estão apresentados os valores obtidos para os dois grupos.

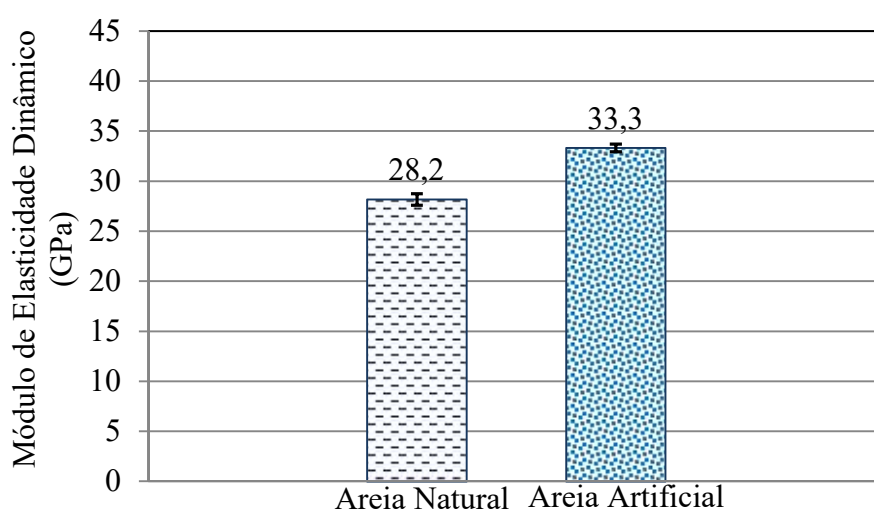
Figura 61. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas no primeiro dia de idade.



A partir dos 28 dias, condição de cura submersa, e nas demais idades, até os 168 dias, nas duas condições de exposição, os grupos foram considerados estatisticamente diferentes, tendo o grupo com areia artificial o maior valor de módulo de elasticidade dinâmico.

Nas Figuras 62 e 63 estão dispostos os resultados apresentados pelas argamassas aos 28 e aos 56 dias de idade, respectivamente.

Figura 62. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).



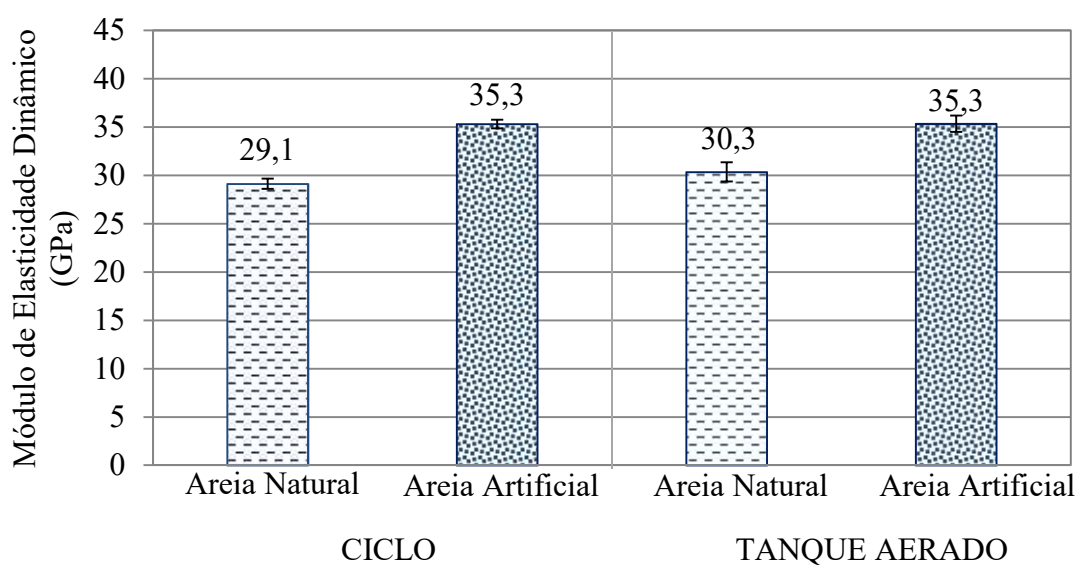
Os resultados obtidos aos 28 dias foram considerados estatisticamente diferentes aos apresentados no primeiro dia de idade, para ambos os grupos. O aumento do módulo de elasticidade foi de 78% para o grupo com areia natural e de aproximadamente 84% para o grupo com areia

artificial. Essa diferença entre as idades é natural, uma vez que a comparação está sendo feita em uma idade muito inicial (1 dia) e uma mais avançada (28 dias).

Os valores obtidos aos 56 dias (Figura 63) foram muito próximos aos apresentados aos 28 dias, para ambos os grupos, nas duas situações de exposição estudadas. Contudo, a análise estatística só indicou equivalência para a série com areia natural, na condição de ciclo. Nos demais casos o teste apontou diferença entre as idades, indicando aumento no módulo de elasticidade dinâmico.

Para a argamassa da série com areia natural foi notada diferença estatística entre as condições de exposição, sendo o ciclo o responsável pelo menor dos valores. Já para a argamassa da série com areia artificial o valor obtido em ambas as condições de exposição foi o mesmo, não tendo influência a condição empregada.

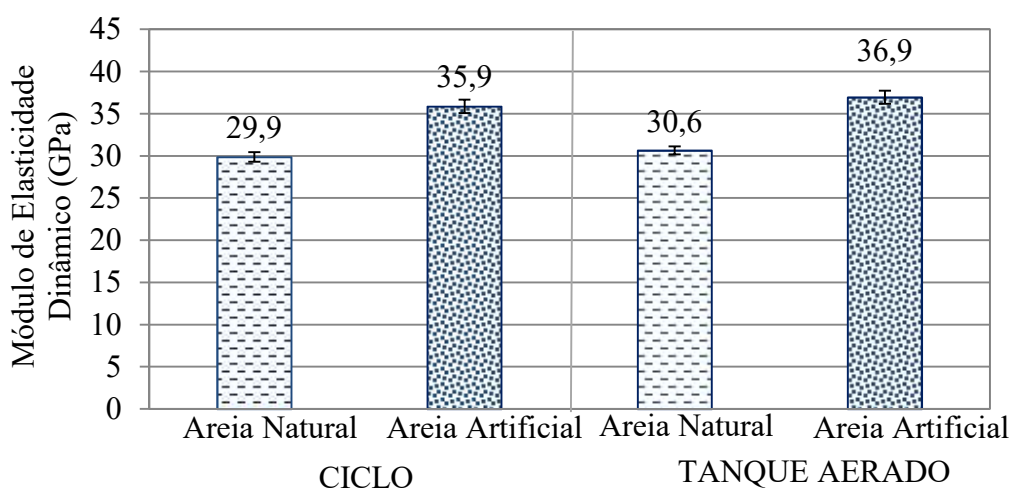
Figura 63. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 56 dias de idade (28 dias de cura submersa + 28 dias de exposição).



Aos 84 dias de idade, a série de areia natural das argamassas, apresentou valores estatisticamente equivalentes para as duas condições de exposição, não havendo distinção entre elas. Já a série com areia artificial apresentou módulo de elasticidade maior na condição de tanque aerado, indicando diferença significativa entre as médias. Neste último caso, pode-se afirmar que a condição de ciclo, mesmo que com a pequena diferença, foi a pior condição nesta idade para o grupo contaminado.

Na Figura 64 estão apresentados os valores obtidos pelas duas argamassas na idade de 84 dias.

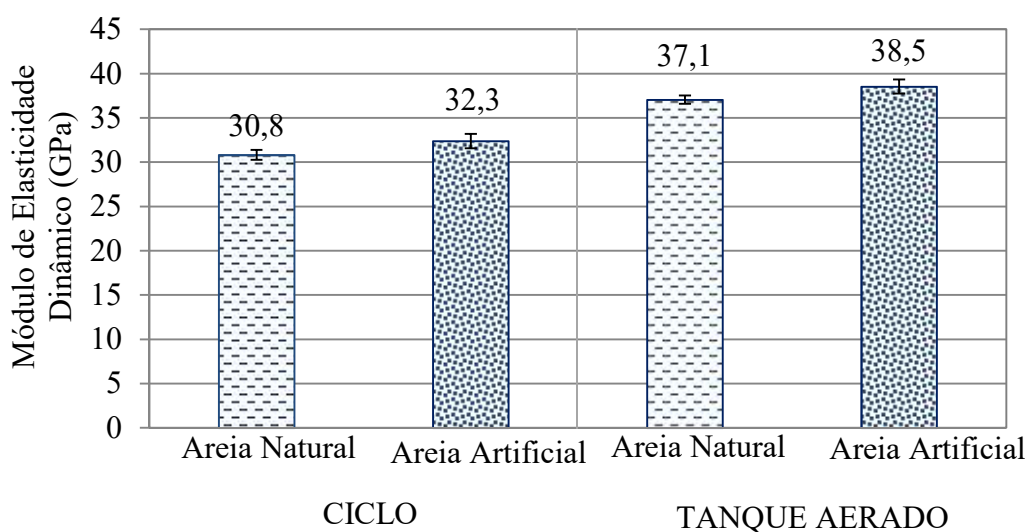
Figura 64. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 84 dias de idade (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição).



Comparando os resultados da série de areia natural, obtidos aos 56 e aos 84 dias, nas duas condições de exposição, percebe-se equivalência estatística, não havendo aumento nem queda no valor do módulo de elasticidade. Já a série com areia contaminada apresentou elevação de módulo de elasticidade quando submetida à condição de tanque aerado.

Aos 168 dias de idade (Figura 65) as duas séries apresentaram diferença estatística quando comparadas a elas mesmas nas duas condições estudadas. Em ambos os casos o ciclo de molhagem e secagem foi o responsável pelos menores valores de módulo de elasticidade.

Figura 65. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 168 dias de idade (28 de cura submersa + 140 dias de exposição).



No intervalo entre 84 e 168 dias de idade houve aumento significativo, estatisticamente, no valor do módulo de elasticidade para a série com areia natural na condição de tanque e para a série com areia artificial em ambas as condições empregadas.

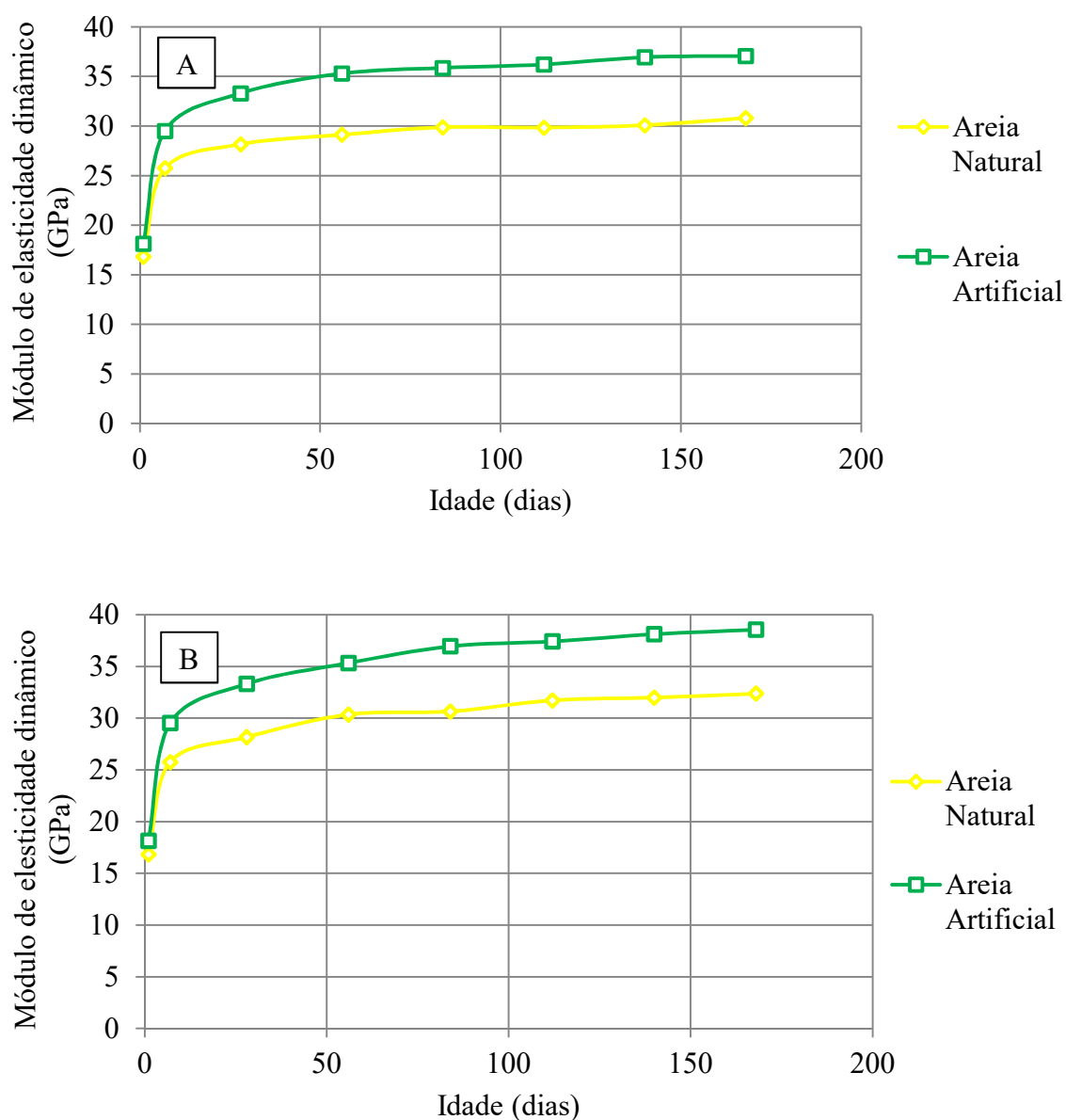
Avaliando os resultados ao longo dos 168 dias de idade nota-se uma regularidade no comportamento de ambos os grupos. O valor de módulo de elasticidade apresentado pela série com areia artificial ao final dos ensaios é aproximadamente 20% maior do que o apresentado pela série com areia natural. Avaliando essa propriedade pode-se afirmar que, no período estudado, o agregado contaminado não provocou prejuízos ao composto e sim ganhos de módulo de elasticidade e de resistência à compressão.

Este resultado vai de acordo com o observado na resistência das argamassas e também na resistência e módulo de elasticidade das pastas. Por ser um estágio inicial (168 dias), não foi possível notar efeitos deletérios na utilização do material contaminado.

Quando das condições ambientais avaliadas, percebeu-se que, em todos os casos que houve diferença estatística entre os valores obtidos entre as condições, o valor apresentado pelas amostras do ciclo de secagem e molhagem foi o menor, indicando ser um indício que essa condição de exposição seja mais favorável ao desenvolvimento de ataque por sulfatos interno, pois proporciona a entrada de oxigênio e água nos poros do compósito de cimento Portland de forma alternada.

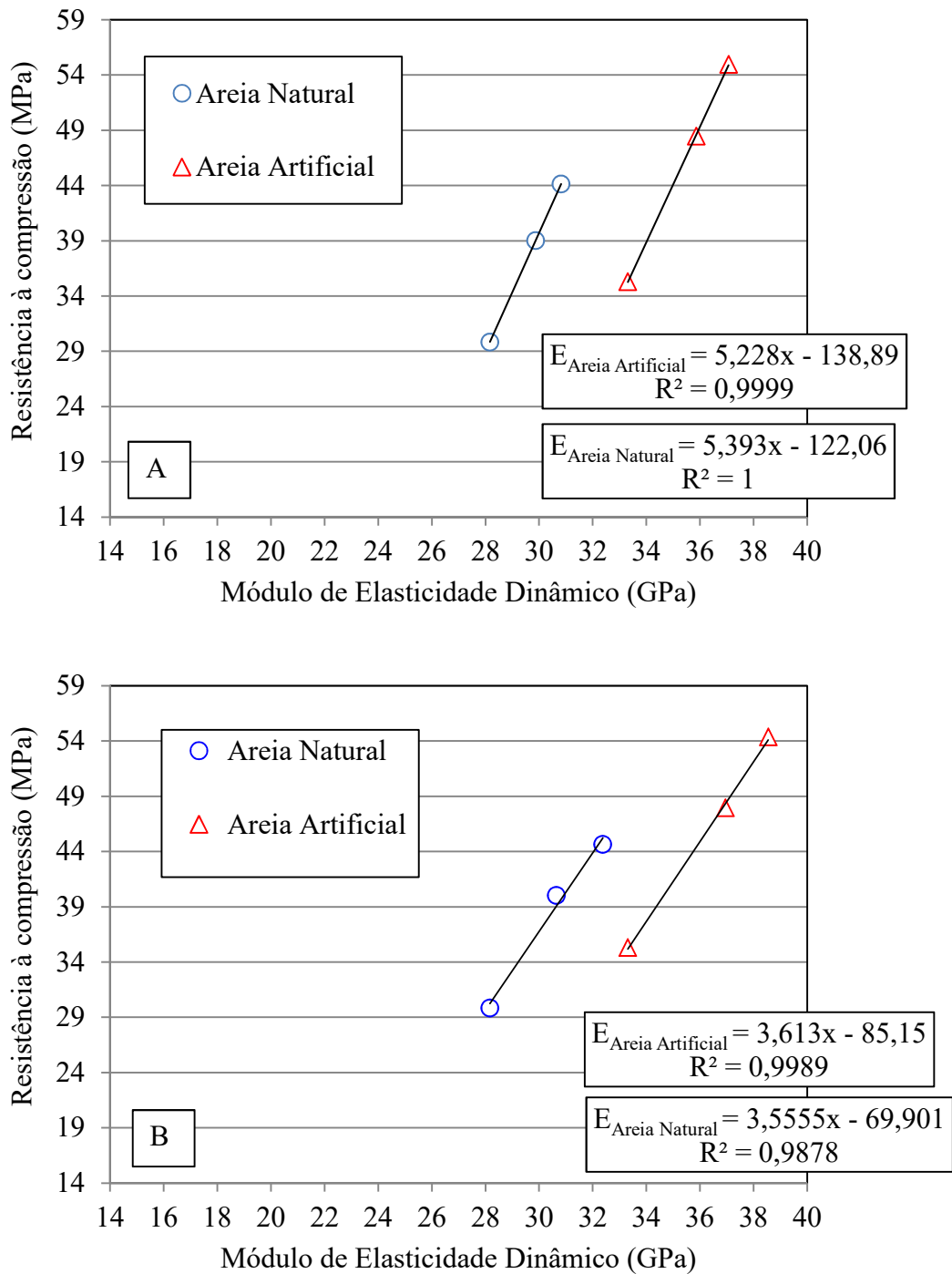
Na Figura 66 está apresentada a evolução, em ambas as condições de exposição (ciclo de molhagem e secagem – Figura 66 A e tanque aerado – Figura 66 B), do módulo de elasticidade das argamassas. Como já discutido anteriormente, a argamassa com areia artificial possuiu maior valor de módulo, em todas as idades, quando comparada a argamassa com areia natural.

Figura 66. Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas ao longo das idades estudadas. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



De forma semelhante a análise realizada nas pastas, foi feita a correlação dos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão axial com os resultados de módulo de elasticidade dinâmico das argamassas. Foram observados coeficientes de determinação (R^2) ainda mais altos do que nas pastas, quando utilizado o modelo linear (Figura 67).

Figura 67. Correlação entre o ensaio de compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico das pastas: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.



4.3.4. Variação dimensional

Na Figura 68 está apresentada a variação dimensional das pastas, quando submetidas aos ciclos semanais de secagem e molhagem. A pasta de referência, a qual contém filer calcário na sua composição, apresentou a maior retração dentre as pastas estudadas. A retração ocorreu progressivamente até a idade de 11 dias, momento em que se estabilizou e passou a flutuar em função do tipo de exposição a que estava submetida. A substituição parcial do filer calcário pela pirita, em diferentes teores, causou a redução da retração quanto maior o teor de pirita utilizado na composição das pastas. A utilização de material contaminado em teor de 1,0% SO_3 reduziu a retração para, aproximadamente, a metade da retração observada na pasta de referência. Com o teor de 5,0% SO_3 , a pasta teve variação dimensional praticamente nula, o que pode ser observado na idade de 28 dias na Figura 68, momento que precede a exposição aos ciclos de secagem e molhagem. Este comportamento indica que, além do processo de retração química destes compósitos relativo ao processo de hidratação do cimento Portland, existe algum mecanismo de interação entre a adição de pirita e o cimento que está gerando expansão e compensando em parte ou totalmente a retração química dos sistemas cimentícios estudados. É possível que exista o início da oxidação da pirita e a formação de compostos hidratados expansivos, a ser analisado quando da apresentação dos difratogramas de raios-X.

A partir de 28 dias de idade, a exposição aos ciclos de secagem e molhagem propiciou variação dimensional (retração/expansão) da pasta que, em média, se assemelhou à dimensão observada aos 28 dias, momento que antecede os procedimentos de molhagem e secagem. Tal comportamento indicou que a reação de oxidação da pirita não foi significativamente influenciada pela variação da condição de exposição (até os 168 dias de idade), a qual visou disponibilizar, sobretudo, oxigênio e água de forma cíclica para favorecer a ocorrência da reação sulfática interna (RSI).

Na Figura 69 estão apresentados os resultados de variação dimensional das pastas quando submetidas, após a cura inicial submersa de 28 dias, ao tanque com água constantemente aerada. A variação dimensional até a idade de 28 dias foi idêntica à observada na Figura 68, pois é a partir desta idade que houve distinção de condições de exposição das pastas. Neste caso não são notadas oscilações nos valores de variação dimensional como na condição de exposição por ciclagem, pois isso é causado pela alternância de condições de molhagem e secagem inerente a este tipo de exposição. Por este comportamento de oscilação da série submetida aos ciclos de molhagem e secagem, a Figura 68 deve ser interpretada (no trecho de 28 a 168 dias de exposição) comparando o grupo de dados de máxima e de mínima variação dimensional como sugere a Figura 68.

Tanto a Figura 68 como a Figura 69 apresentam indício de que a expansão dos corpos de prova está ocorrendo progressivamente, porém sem uma cinética de reações suficiente para gerar uma evolução clara da expansão ao longo do tempo de exposição (trecho de 28 dias a 168 dias nas Figura 68 e 69).

Figura 68. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas submetidos aos ciclos de molhagem e secagem a partir de 28 dias de idade.

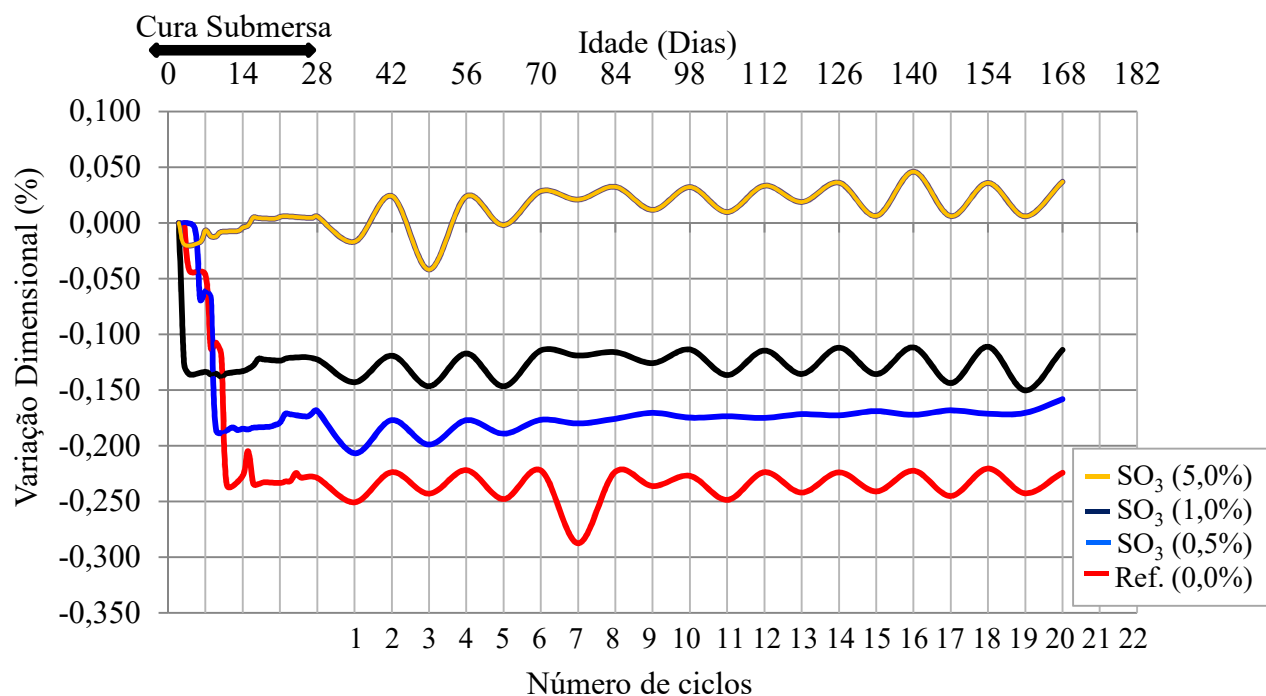
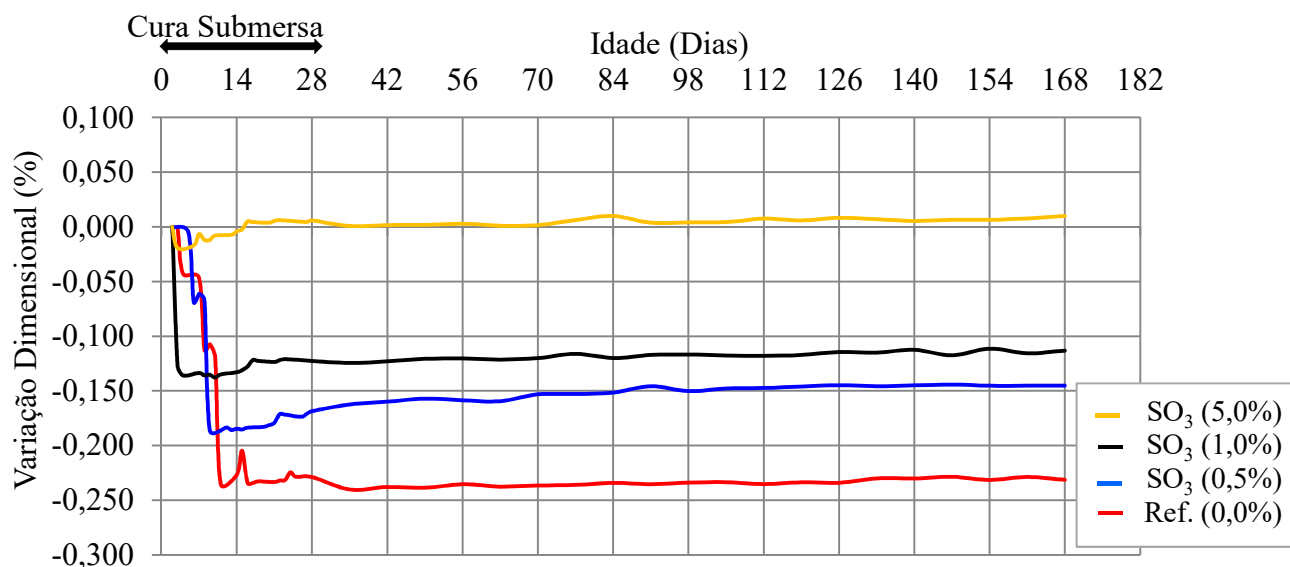


Figura 69. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas submetidos ao tanque aerado a partir de 28 dias de idade.



No intervalo de tempo estudado (168 dias) ficou evidente que o gradual aumento do teor de pirita na composição da pasta propiciou progressiva redução da sua retração. Enquanto na pasta de referência a retração ocorreu até a idade de 11 dias, nas pastas contendo pirita houve redução do intervalo de tempo em que ocorreu a retração, até a estabilização, em função do teor de contaminação. A presença de contaminante, em teor de 0,5% SO_3 , reduziu o intervalo de tempo para estabilização da variação dimensional para 9 dias. Já a pasta com 1,0% SO_3 apresentou retração até 3 dias, o que também ocorreu com a pasta contaminada com 5,0% SO_3 . Tal comportamento evidencia que a formação de compostos que propiciam expansão da pasta é potencializado pelo teor de pirita e que a expansão (que compensa parcialmente a retração química do cimento) tem início nas primeiras idades. Vale destacar que esta expansão até os 28 dias é parte da etapa inicial do comportamento do ataque por sulfatos interno, que inclusive é caracterizada por aumento de compacidade e elevação da resistência e módulo de elasticidade, como mostrados nos dados anteriores e que corrobora as afirmações de Ouyang *et al.* (2014), que relata o período inicial em que poros são preenchidos por produtos formados com as reações de sulfatos, preenchendo poros e aumentando a compacidade do compósito.

Pelos dados apresentados, de maneira geral, há uma tendência que ocorra maior formação de compostos expansivos decorrente do ataque interno de sulfatos quando da exposição do material cimentício contaminado a ciclos de secagem e molhagem.

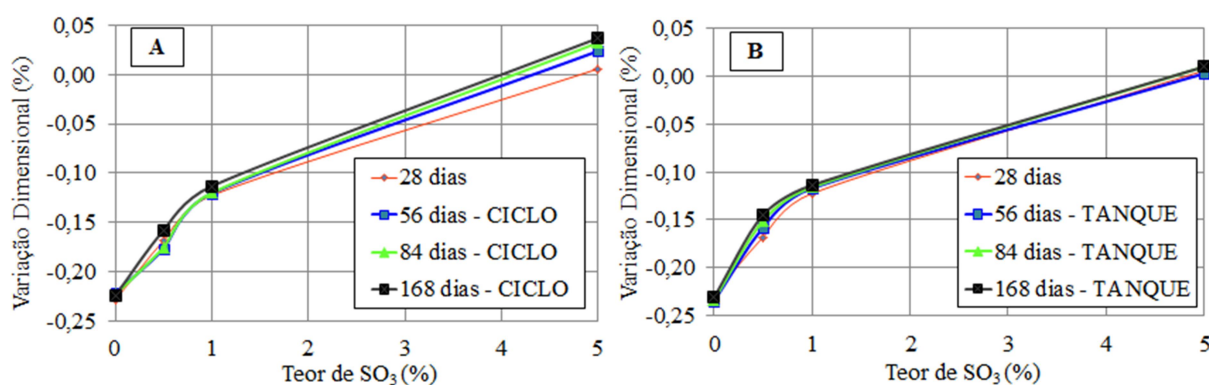
A Figura 70 apresenta, comparativamente, a variação dimensional das pastas, nas idades de 28, 56, 84 e 168 dias, em função do teor de SO_3 contido nos sistemas cimentícios e da condição de exposição após a cura submersa inicial em água saturada com cal.

A exposição das pastas aos ciclos de secagem e molhagem (Figura 70-A) evidenciou que, para teores de SO_3 até 1,0%, a variação dimensional observada foi muito próxima aos 28, 56 e 84 dias (retas coincidentes). Nas três mesmas idades, a série SO_3 (5,0%), apresentou certo indício de ter sido influenciada pela ciclagem, uma vez que a inclinação das retas foi alterada, indicando maior expansão para este teor. Aos 168 dias, porém, na mesma condição (molhagem e secagem) somente o grupo Ref. (0,0%) não apresentou variação quando comparada a ela mesma nas idades anteriores. Sendo assim, foi possível perceber que, aos 168 dias, houve aumento dimensional em todas as séries contaminadas, expostas a essa condição ambiental. Comparando apenas a série SO_3 (5,0%) entre as idades de exposição, nota-se que este foi o caso mais crítico e que mostra maiores indícios de expansão, sendo coerente, pois esta é a série com maior contaminação por pirita.

Já no caso da exposição ao tanque com água constantemente aerada (Figura 70-B), independentemente do teor de SO_3 , não houve variação dimensional entre a idade de 28 dias e as outras três estudadas. Tal comportamento indica que possivelmente não houve, após a exposição à

água aerada, formação de compostos responsáveis pela expansão das pastas. Porém, vale destacar que também na exposição ao tanque aerado houve o comportamento de mudança de declividade entre as linhas de gráfico do trecho 0,0%-1,0% e 1,0%-5,0%. Isso reafirma que o teor de 5,0% de pirita é mais crítico que os demais, porém, na exposição ao tanque aerado não está evidenciada uma evolução da variação dimensional insinuada ao longo do tempo de exposição de 28 a 168 dias de idade dos compósitos de cimento Portland deste estudo.

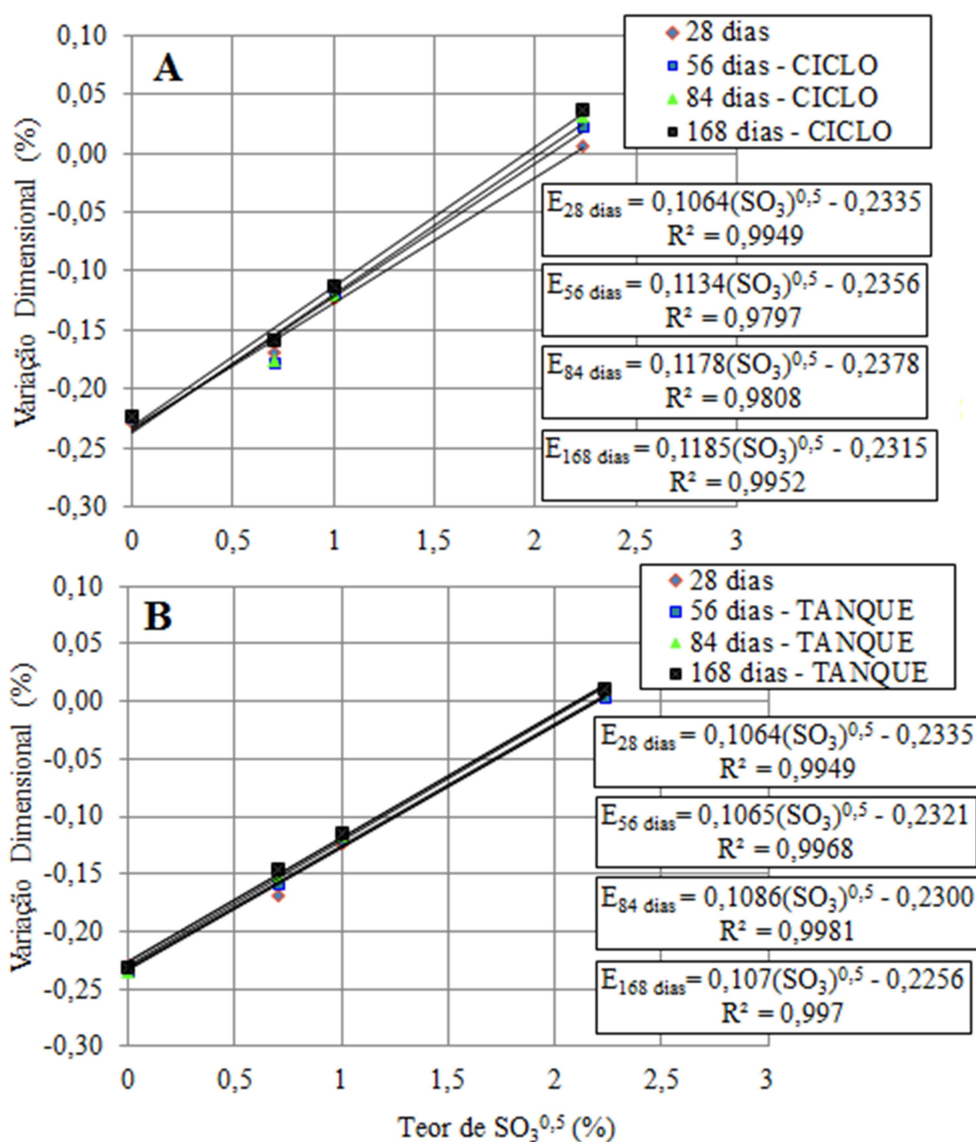
Figura 70. Variação dimensional *versus* teor de SO₃ adicionado.



A linearização dos resultados apresentados na Figura 71, por meio da raiz quadrada do teor de SO₃, permitiu estabelecer o coeficiente angular das linhas de tendência para as idades de 28, 56, 84 e 168 dias, o qual representou o coeficiente de ataque interno por sulfatos. Na Figura 71 está apresentada a variação dimensional em função do teor de contaminante contido nas pastas e da condição de exposição. Os coeficientes de determinação (R^2) das linhas de tendência foram superiores a 0,979, o que indicou que o modelo linear utilizado representou adequadamente o comportamento observado nas pastas.

Na Figura 71-A está evidenciado que a condição de exposição de molhagem e secagem tendeu a potencializar o ataque interno por sulfatos, pois houve expansão das pastas ao longo do tempo quando da contaminação com SO₃ (5,0%). Tal comportamento não foi observado quando da exposição ao tanque de água aerada (Figura 71-B).

Figura 71. Variação dimensional em função do teor de contaminante (SO_3) contido nas pastas e das condições de exposição: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.

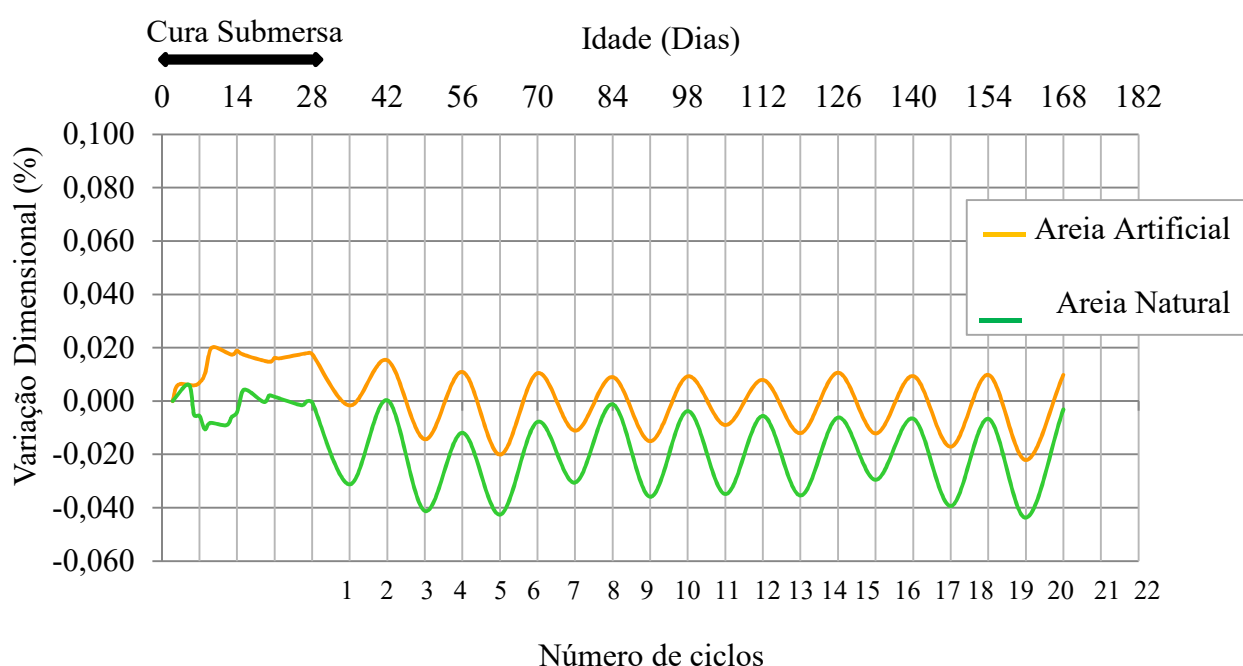


As argamassas apresentaram variações dimensionais bem menores do que as apresentadas pelas pastas. Essa diferença de comportamento decorre do consumo de cimento empregado, visto que as pastas apresentaram maior consumo do que as argamassas. A maior variação observada nas pastas foi próxima à -0,3 % (Figura 68), enquanto nas argamassas a maior variação foi de -0,044% (Figura 72), ambas para as séries referências.

No entanto, a tendência de comportamento foi semelhante ao apresentado pelas pastas, ou seja, o grupo referência (areia natural), nos primeiros dias de idade, apresentou uma variação dimensional decorrente da retração inicial. Isso ocorreu de forma menos acentuada do que na pasta e somente até o 8º dia de idade do material.

O grupo que continha agregado contaminado apresentou, até o décimo dia de idade, um processo de expansão, semelhante à série SO_3 (5,0%) das pastas, indicado a possível oxidação da pirita, como exposto anteriormente. Na Figura 72 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de variação dimensional das barras expostas ao ciclo de molhagem e secagem. Observa-se a oscilação dos valores após os 28 dias, consequente da alternância de condições de imersão e câmara seca.

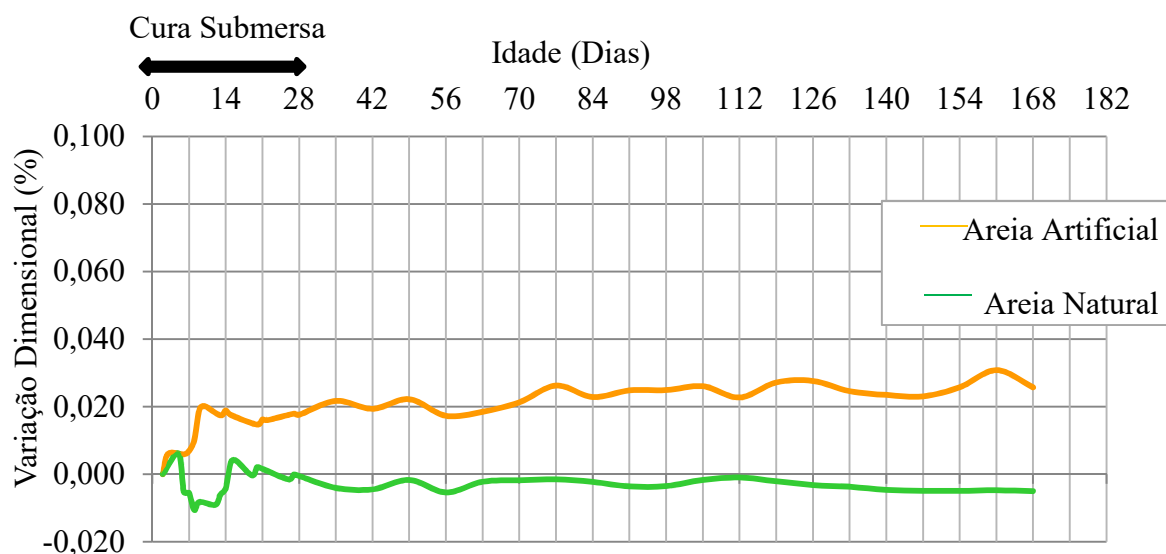
Figura 72. Variação dimensional dos corpos de prova de argamassas submetidos ao ciclo de molhagem e secagem a partir de 28 dias de idade.



Nas amostras expostas ao tanque aerado (Figura 73) observou-se um comportamento praticamente constante, havendo pequena flutuação após o período de hidratação inicial e estendendo-se até 168º dia de idade.

Tanto na exposição à imersão em tanque aerado, como no caso da ciclagem de molhagem e secagem, os resultados aos 168 dias indicam expansão para a areia artificial e retração para a areia natural (série de referência).

Figura 73. Variação dimensional dos corpos de prova de argamassas submetidos ao tanque aerado a partir de 28 dias de idade.

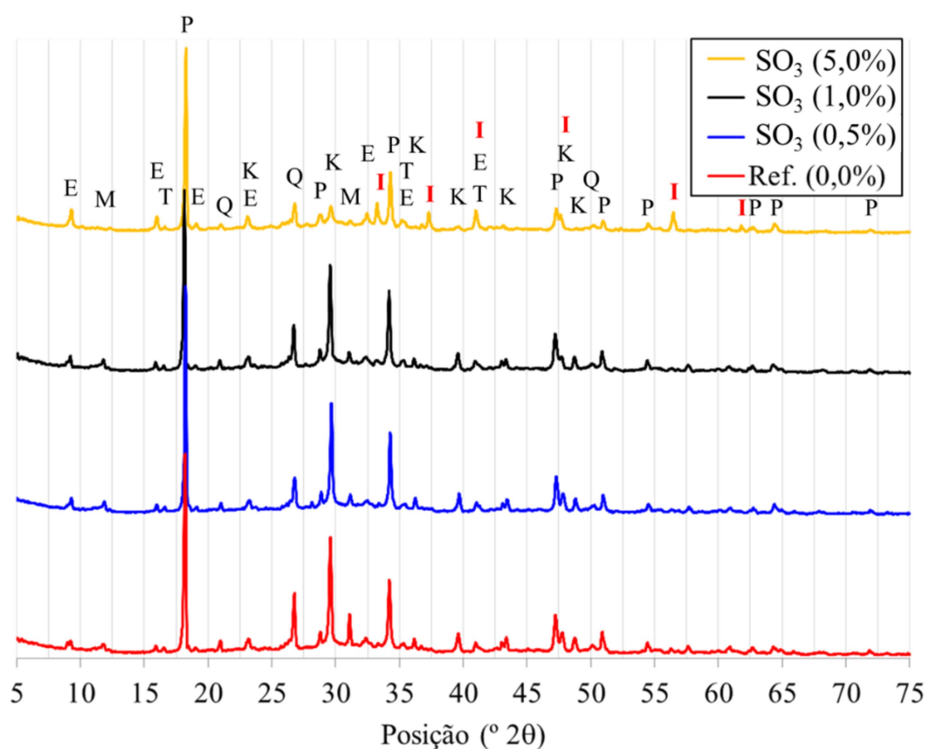


4.3.5. Difração de raios-X

Na Figura 74 estão apresentados os difratogramas das quatro composições em pastas cimentícias estudadas no 28º dia de idade. Analisando os difratogramas, pode-se afirmar que os produtos formados, independentemente da composição das diferentes pastas, foram os mesmos, com algumas diferenças no que se refere à calcita, à pirita e à etringita. A calcita (CaCO_3), constituinte do filer calcário, possui pico principal (de maior intensidade) na região de $29^\circ 20'$ e, desta forma, conforme este material é substituído pela pirita (FeS_2), passaram a destacar-se os picos principais da pirita, localizados em $(33, 37 \text{ e } 56)^\circ 20'$.

As fases identificadas nos difratogramas foram a mulita e o quartzo, oriundas da cinza volante utilizada na composição do cimento pozolânico empregado neste estudo; a calcita é proveniente do filer calcário e do material carbonático utilizado na produção do cimento Portland do tipo CP V – ARI; a etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) são decorrentes da hidratação do cimento Portland. Cabe enfatizar que o monocarboaluminato de cálcio hidratado foi identificado somente nas pastas onde havia a presença de filer calcário. Na pasta, onde houve a substituição total do filer calcário pelo material contaminado com pirita, foi observado resquícios desta fase hidratada, justificado pelo teor de material carbonático constituinte do cimento Portland utilizado na execução da pasta. Por fim foi identificada a pirita, principal constituinte do material contaminante utilizado neste estudo.

Figura 74. Difratogramas de raios-X das pastas aos 28 dias de idade. (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I – Pirita).



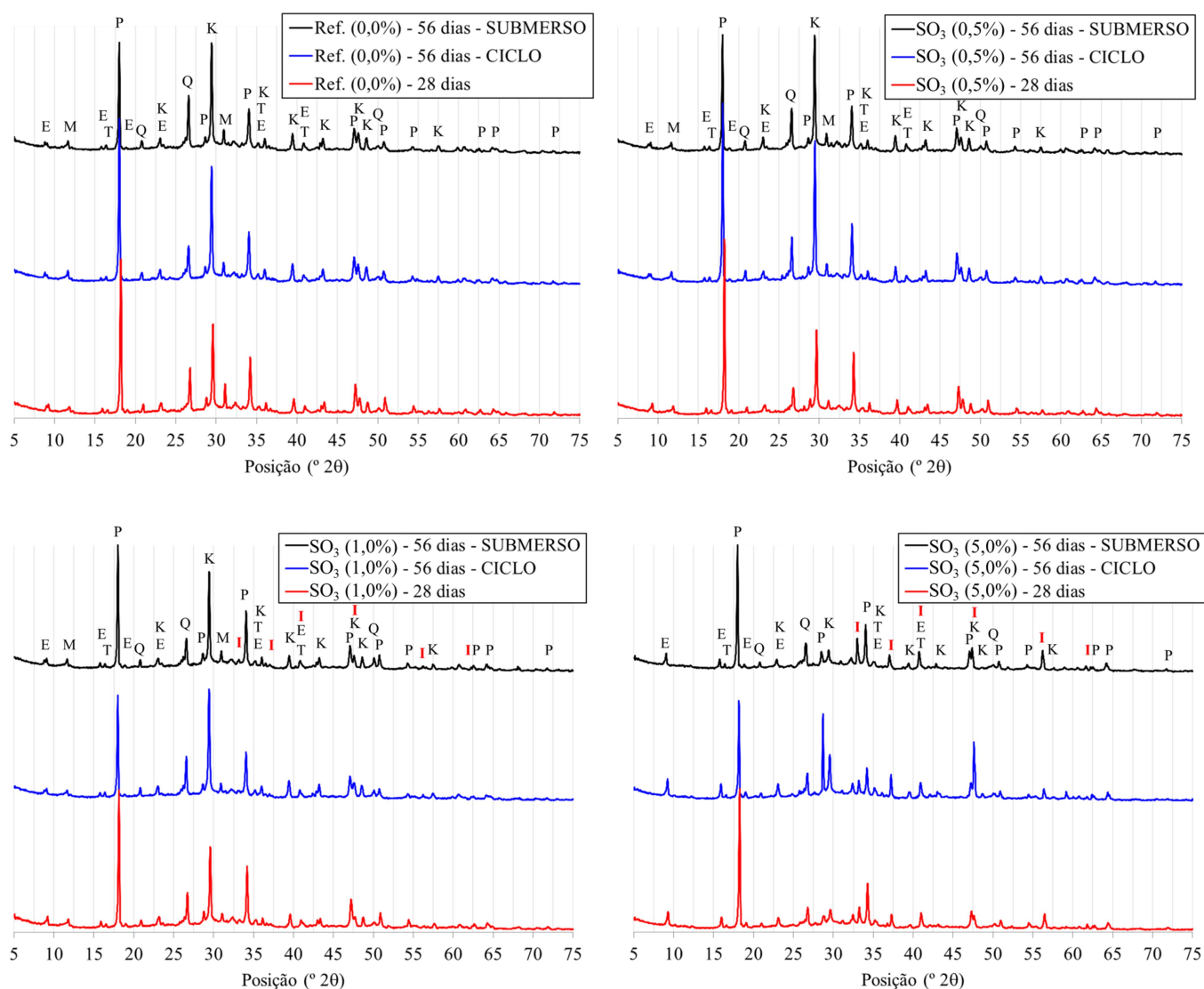
A etringita, com o pico característico de maior intensidade localizado na posição de $9,1^\circ 2\theta$, foi identificada em todas as pastas, porém com diferentes intensidades. Apesar da técnica de difratometria de raios-X ser qualitativa/comparativa, a variação na intensidade do pico característico pode indicar a presença desta fase em maior ou menor teor. A análise deste pico (Figura 74) evidencia que a contaminação da pasta com pirita intensificou a formação de etringita o que requer, obrigatoriamente, fonte extra de íons sulfato além daqueles disponibilizados pela gipsita constituinte do cimento Portland. Tal comportamento constitui indício de que a pirita contida nas pastas está participando das reações, ou seja, houve a oxidação do sulfeto de ferro para a formação de fases intermediárias. A pasta com teor de 5,0% de SO_3 apresentou pico de etringita mais pronunciado que as demais pastas. Este resultado está de acordo com o comportamento observado na variação dimensional das pastas na idade de 28 dias. A pasta com maior teor de contaminante (5,0% SO_3) apresentou maior variação dimensional relativa a série de referência, o que se justifica pela provável formação de maior teor de etringita, que é uma fase de caráter expansivo.

Além da variação do pico principal da etringita, foi possível perceber que, quanto maior o teor contaminante empregado, maior a redução do teor remanescente de portlandita ($34,2^\circ 2\theta$), indicando o consumo do composto.

Na Figura 75 estão apresentados os difratogramas das quatro composições cimentícias comparando as fases químicas formadas aos 28 dias de idade, após a cura submersa, com aquelas formadas aos 56 dias, para as duas condições de exposição (ciclo de molhagem e secagem e o tanque de água aerada).

Figura 75. Difratogramas de raios-X aos 56 dias para a análise da evolução da RSI comparando a cura de 28 dias e as alterações provenientes dos tipos de exposição (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K –

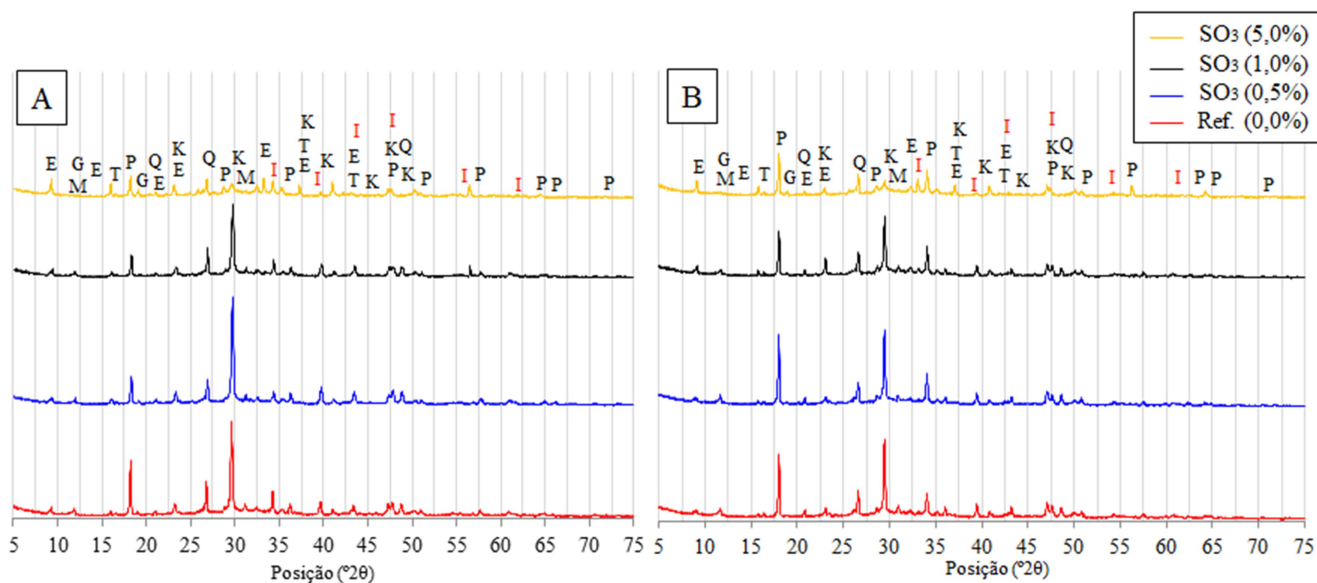
Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).



As fases identificadas foram as mesmas comentadas para a Figura 74, destacando-se a variação na intensidade do pico da etringita, mais pronunciado para a série SO₃ (5,0%).

Na Figura 76 estão apresentados os difratogramas das quatro composições cimentícias aos 168 dias de idade em ambas as condições de exposição estudadas, ciclo de molhagem e secagem (Figura 76 A) e tanque aerado (Figura 76 B).

Figura 76. Difratogramas de raios-X aos 168 dias das pastas. A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).

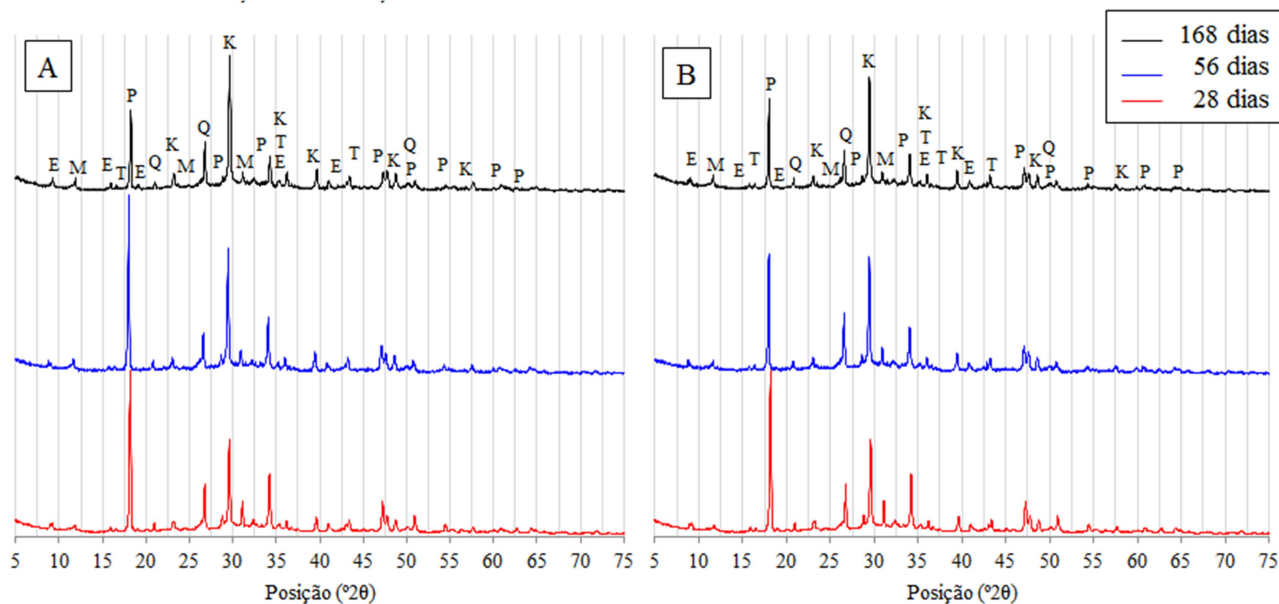


Nessa idade, além das fases identificadas nas idades anteriores (28 e 56 dias), foi possível a identificação, nas três séries contaminadas, de gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ou seja, de sílico-aluminato de cálcio hidratado. A presença desse composto está atrelada a disponibilidade de alumínio nas amostras.

Comparando as fases químicas formadas aos 168 com as formadas aos 28 e aos 56 dias de idade, foram notadas diferenças nas intensidades de picos de alguns produtos específicos.

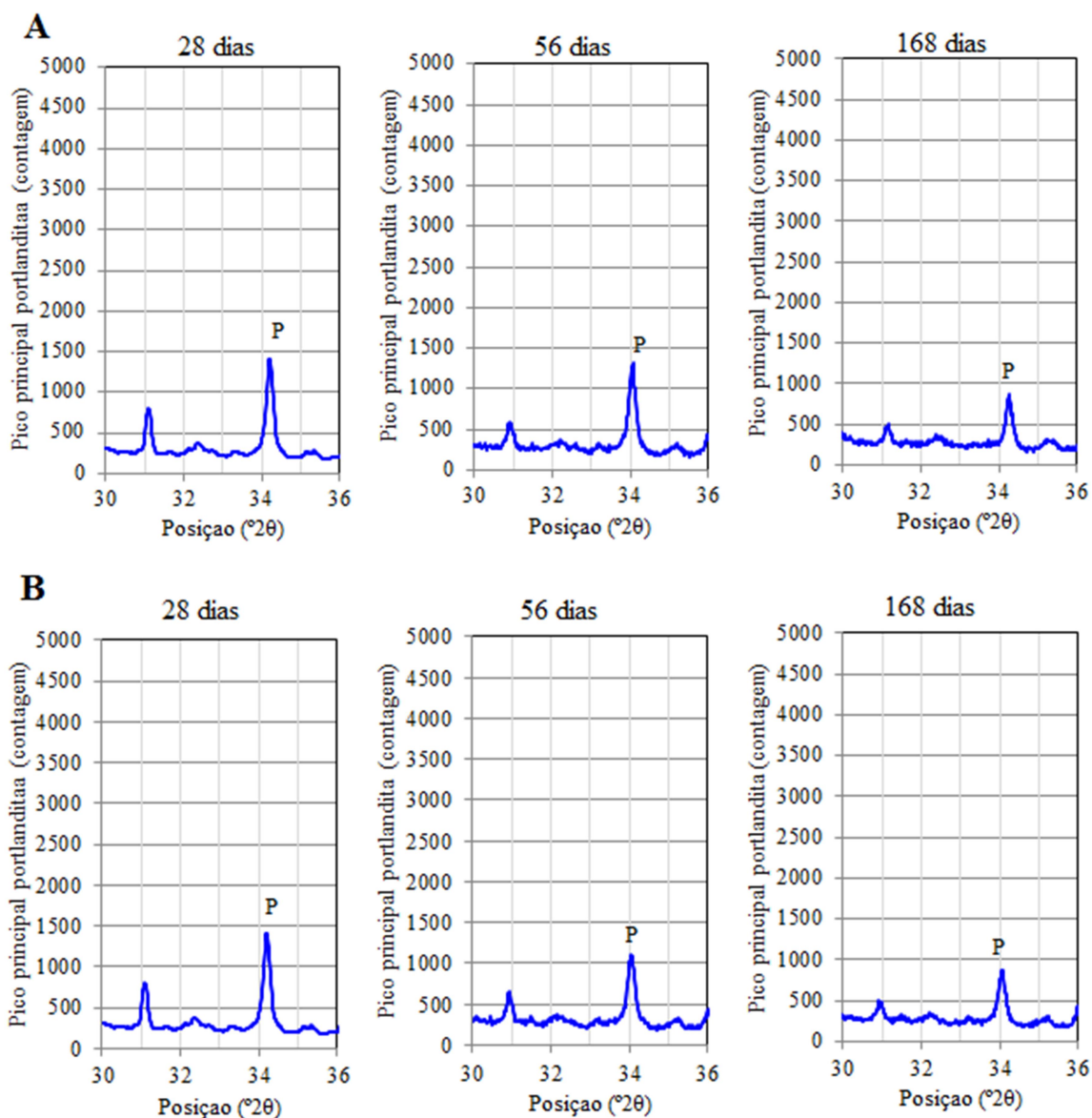
Nas Figuras 77 A e B estão apresentadas as comparações dos perfis obtidos para a série Ref. (0,0%), nas três idades estudadas, de acordo com as condições de exposição (ciclo de molhagem e secagem e o tanque de água aerada).

Figura 77. Difrátogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série Ref. (0,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).



Na série referência foi notada diferença na intensidade do pico principal de portlandita ($34,2^\circ 2\theta$), indicando uma pequena redução. Nota-se na Figura 78 A, condição de molhagem e secagem, que aos 28 e 56 dias a intensidade foi próxima, diferentemente dos 168 dias, quando o valor encontrado foi inferior aos anteriores. Na Figura 78 B, tanque aerado, é notada uma pequena diferença já entre os 28 e os 56 dias, que continuou a existir entre as duas últimas idades.

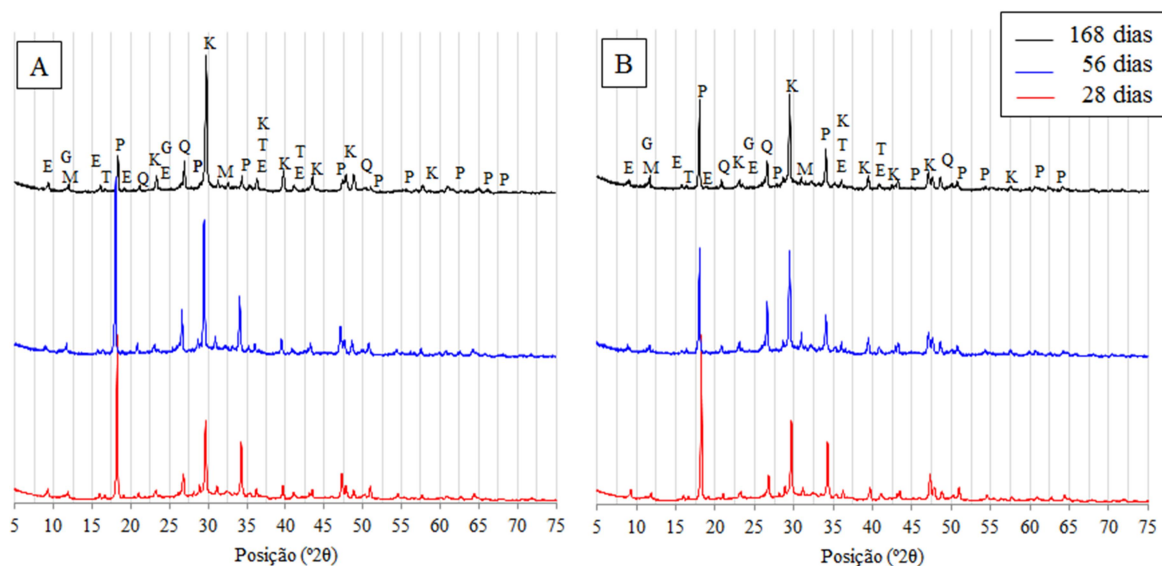
Figura 78. Análise do pico principal de portlandita ($34,2^\circ 2\theta$) na pasta referência. A – ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado.



A diminuição do pico indica lixiviação de hidróxido de cálcio da amostra ensaiada, que pode ser explicada pela diferença osmótica do composto, do interior da amostra, para a água do tanque aerado.

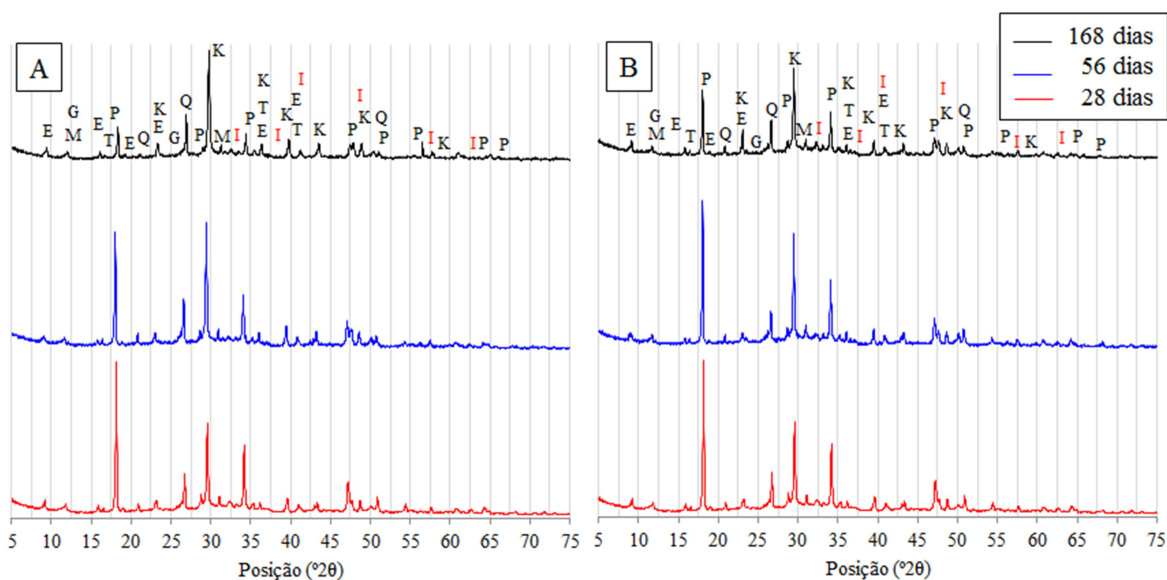
A série SO_3 (0,5%) apresentou comportamento semelhante ao da Ref. (0,0%), com exceção da presença de gismondina, comentada anteriormente. Na Figura 79 está apresentada a comparação entre as três idades ensaiadas, para a série SO_3 (0,5%), novamente houve uma pequena redução no pico de portlandita, sendo mais acentuada na condição de molhagem e secagem, o que é observado na região de $34,2^\circ 2\theta$.

Figura 79. Difrátogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO₃ (0,5%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).



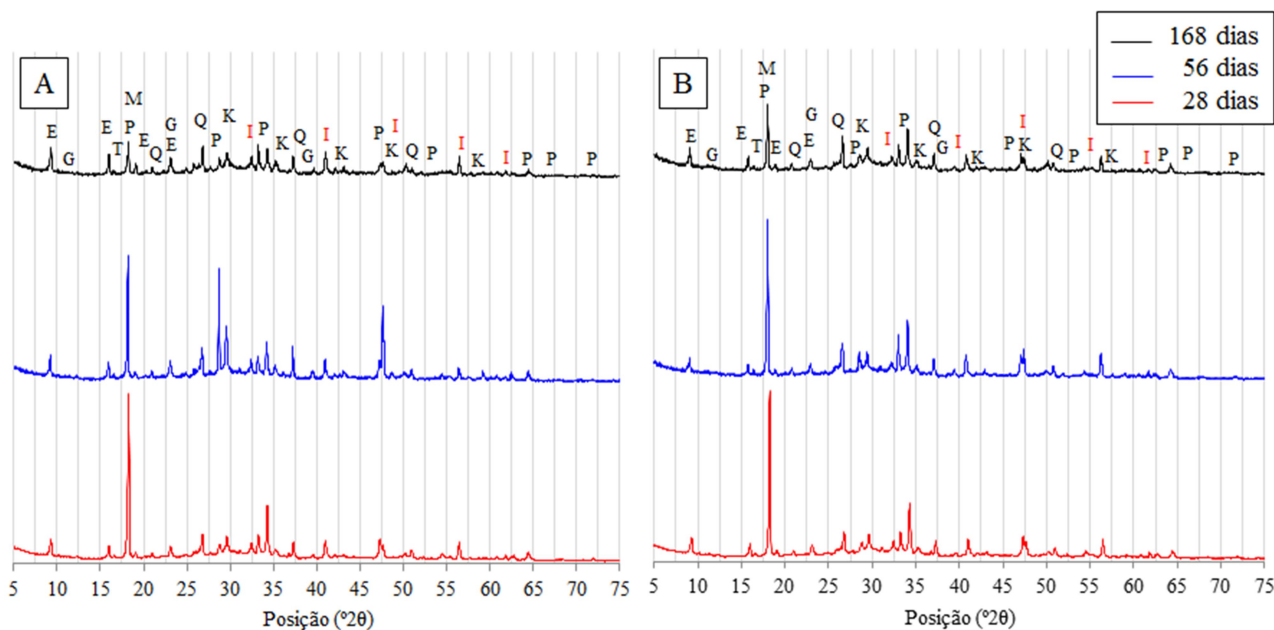
Na série SO₃ (1,0%), como aos 28 e aos 56 dias, foi possível a identificação da presença do sulfeto mineral. O pico principal de portlandita apresentou redução semelhante a das séries anteriores, como pode ser observado na Figura 80.

Figura 80. Difrátogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO₃ (1,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).



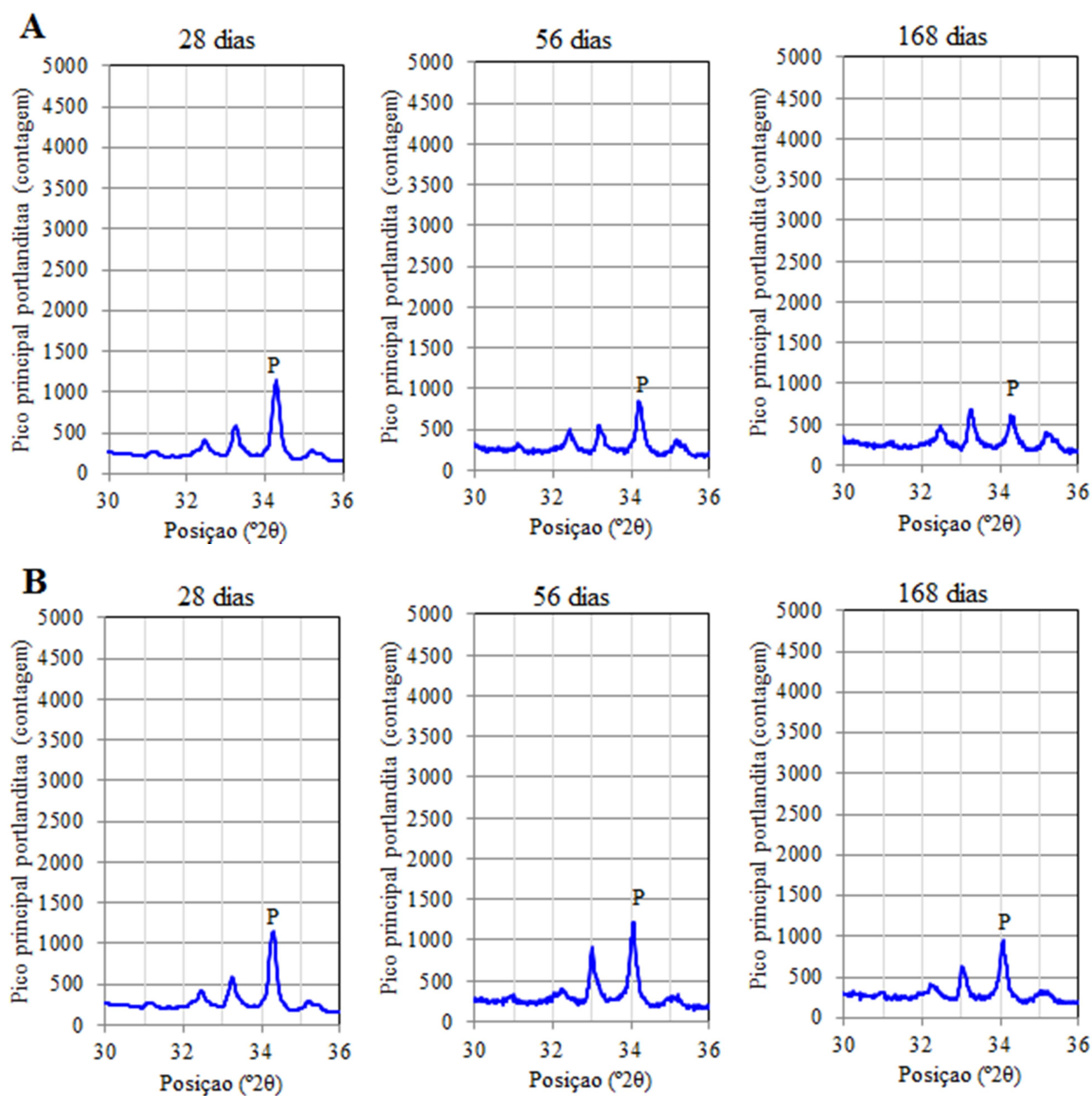
Nas Figuras 81 A e B estão apresentadas as comparações feitas entre a série SO₃ (5,0%) e as idades estudadas.

Figura 81. Difratogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando as idades estudadas e as alterações provenientes dos tipos de exposição para a série SO₃ (5,0%). A- ciclo de molhagem e secagem; B – tanque aerado. (T – Mulita; G – Gismondina; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).



A série apresentou a mesma redução do pico de portlandita das séries anteriores, e novamente a queda mais acentuada ocorreu na condição de molhagem e secagem, conforme pode ser observado nas Figuras 82 A e B.

Figura 82. Análise do pico principal de portlandita ($34,2^\circ 2\theta$) na pasta SO_3 (5,0%). A – molhagem e secagem; B – tanque aerado.



A principal diferença notada, entre as idades e séries estudadas, foi a variação da intensidade do pico principal de etringita, de acordo com o teor contaminante empregado.

Na Figura 83 está apresentada a variação da intensidade do principal pico ($9,1^\circ 2\theta$) da etringita em função do teor de contaminante contido na pasta e dos diferentes tipos de exposição. Na pasta de referência, independentemente do tipo de exposição após a cura submersa em água saturada de cal, houve redução na intensidade do pico principal da etringita, comportamento este

considerado plausível, em virtude da conversão parcial desta fase em monossulfoaluminato de cálcio hidratado (METHA e MONTEIRO, 2008).

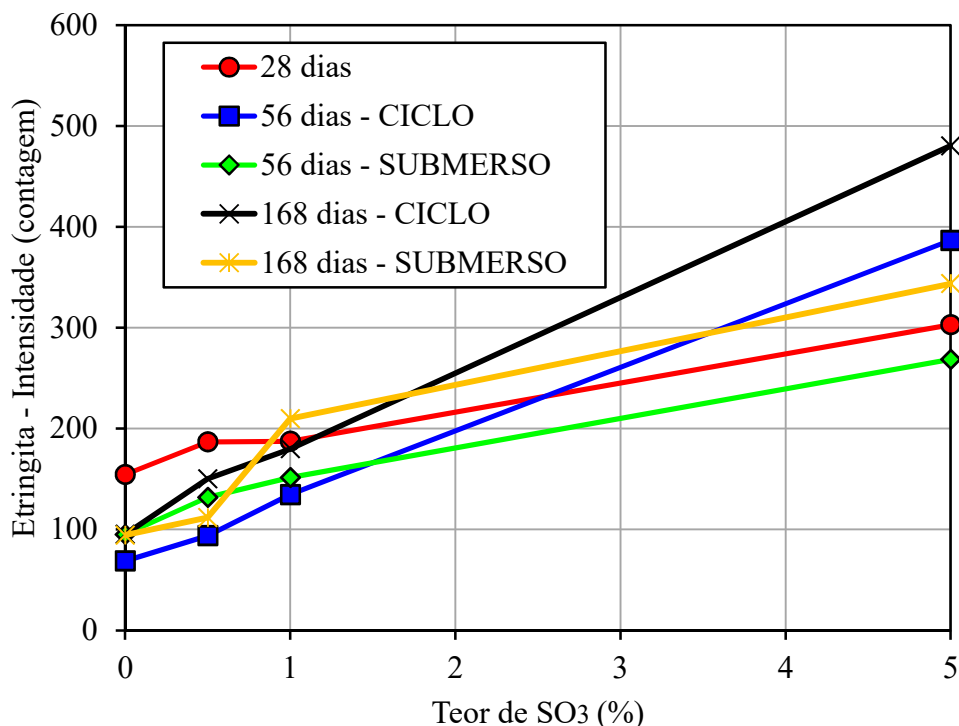
Nas pastas contaminadas com 0,5% e 1,0% de SO_3 , aos 28 dias, a intensidade observada no pico da etringita foi superior à da pasta de referência e, aos 56 dias, após a exposição às diferentes condições, também foi observado redução na intensidade de pico remanescente, comportamento similar ao da série de referência. Aos 168 dias observou-se o mesmo comportamento de redução para a série com 0,5% de contaminação, entretanto, a série SO_3 (1,0%) apresentou, no mesmo período, aumento do pico na condição submersa, indicando mudança de comportamento.

O comportamento apresentado pela pasta contaminada com 5,0% de SO_3 foi diferente do observado nas demais no que tange a exposição aos ciclos alternados de secagem e molhagem, apresentando considerável aumento. A exposição ao tanque de água aerada seguiu a tendência comportamental apresentada pelas demais pastas.

A análise da variação dimensional evidenciou que a exposição cíclica de secagem e molhagem tende a potencializar a expansão da pasta, de forma a compensar totalmente a retração oriunda das reações de hidratação do cimento. Para tanto, o teor de etringita formado deve ser mesmo superior ao observado na pasta submetida ao tanque de água aerada. Este comportamento foi observado na intensidade do principal pico da etringita, conforme apresentado na Figura 83. Portanto, o comportamento na variação dimensional está de acordo com os resultados obtidos por difratometria de raios-X, de forma que a formação da etringita por ataque interno de sulfatos justifica a compensação parcial ou total da retração química do cimento, propiciando, inclusive, expansão da argamassa quando da contaminação em alto teor (5,0% SO_3).

A maior formação da etringita na condição de ciclagem indica maior disponibilidade de sulfato nesta condição, o qual provém da pirita. Este é um indício que o ciclo favorece a oxidação do sulfeto e, conseqüentemente, potencializa a formação de ácido sulfúrico, o qual passa a disponibilizar sulfato para a interação com a matriz hidratada. Isto ocasiona a formação de etringita secundária e etringita a partir do consumo de hidróxido de cálcio e de alumina, proveniente da solubilização da matriz vítrea da cinza volante.

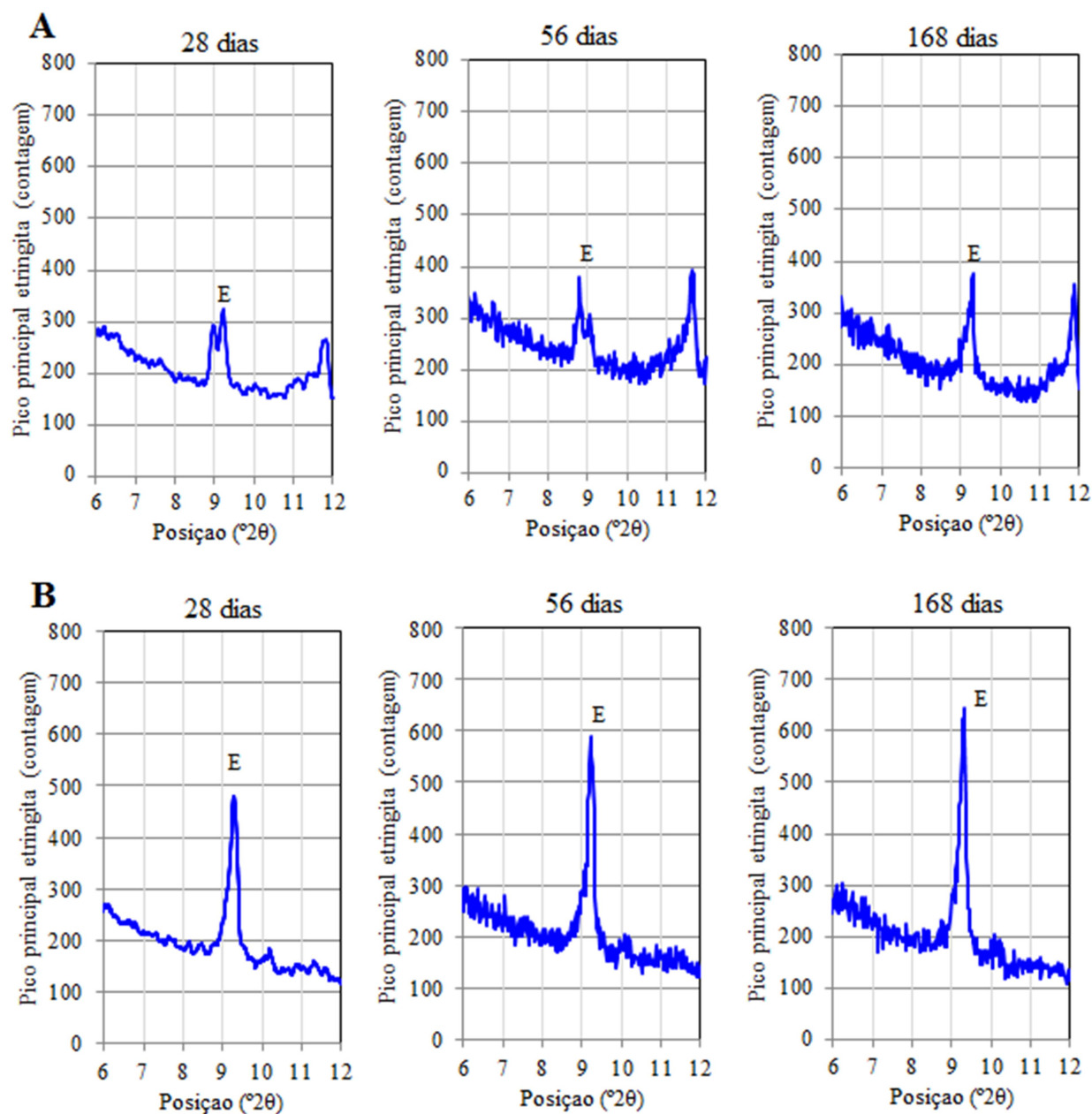
Figura 83. Intensidade do principal pico da etringita, localizado em $9,1^{\circ} 2\theta$, aos 28,56 e 168 dias para as séries das pastas.



Na Figura 84 está apresentada uma análise comparativa do pico principal de etringita, nas diferentes idades estudadas, para os grupos de menor e maior contaminação, Ref. (0,0%) e SO₃ 5,0%, respectivamente.

Na Figura 84 A é apresentada a pequena variação existente dos 28 aos 168 dias da pasta referência. Já a Figura 84 B apresenta a evolução da série SO₃ (5,0%), neste caso observa a diferença existente entre as idades, sendo o menor pico aos 28 dias e o maior aos 168. O estudo foi realizado na condição de molhagem e secagem, por este proporcionar condições favoráveis a formação do cristal de etringita, como apresentado anteriormente.

Figura 84. Análise comparativa do pico principal da etringita ($9,1^\circ 2\theta$) para as séries Ref. (0,0%) e SO_3 (5,0%) na condição de ciclo de molhagem e secagem. A – Série referência; B – Série de maior contaminação (5,0%).



4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com EDS

As imagens obtidas para a série SO_3 (5,0%), aos 28 dias de idade, evidenciaram a presença de pirita na microestrutura das pastas, o que já era esperado pela adição do material na pasta.

A identificação da pirita, dispersa na pasta, foi realizada visualmente e confirmada pelo mapeamento químico do EDS. Na Figura 85 é apresentado o grão de pirita identificado no ensaio e na Figura 86 é apresentado o escaneamento realizado na imagem.

Figura 85. Imagem de MEV indicando um grão de pirita disperso na pasta da série SO₃ (5,0%).

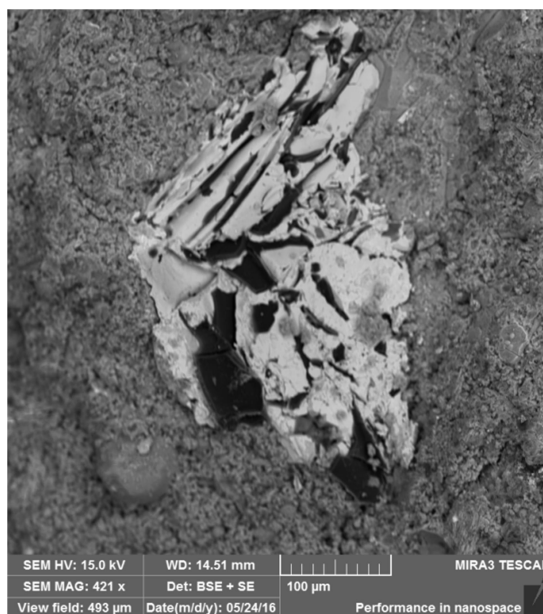
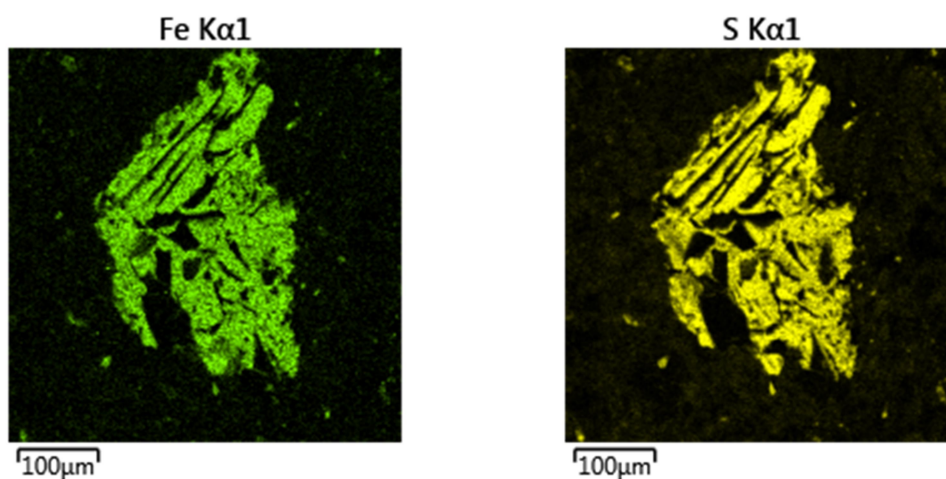


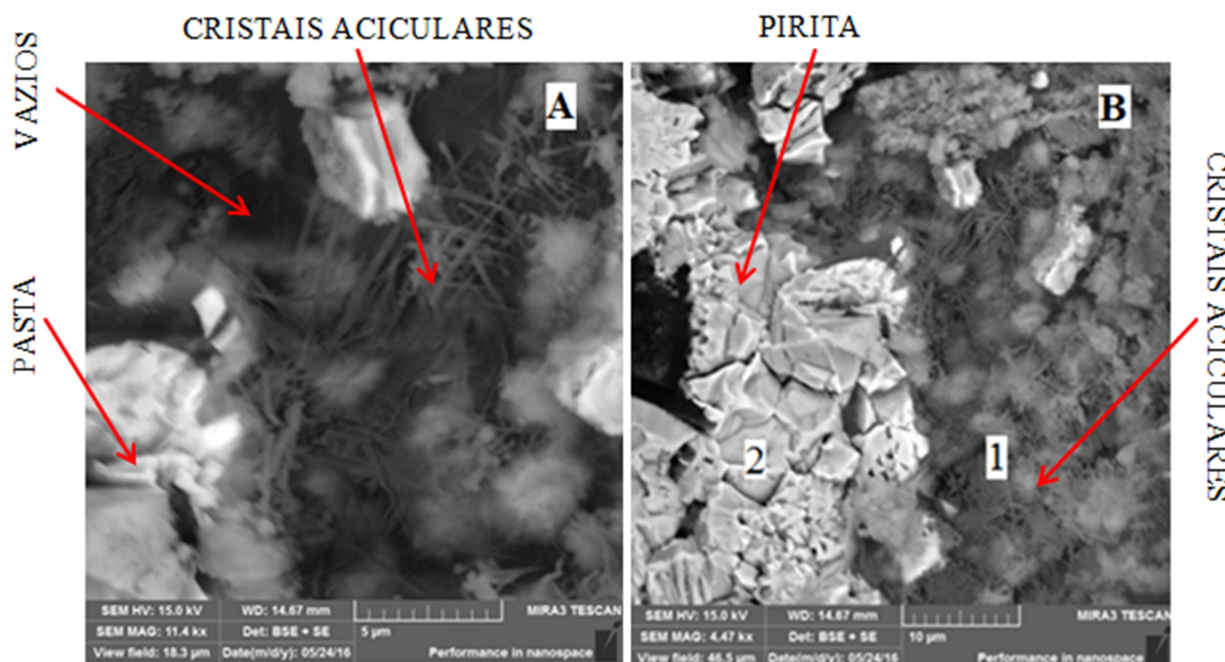
Figura 86. Mapeamento químico do grão de pirita por EDS.



Ainda nesta idade, por meio das imagens obtidas no MEV, percebeu-se a presença de cristais com aspecto acicular, dispersos na pasta, preenchendo os vazios, e principalmente ao redor dos grãos de pirita. Com as informações existentes sobre o formato do cristal (Metha e Monteiro, 2008) nota-se a semelhança de morfologia com a etringita. As Figuras 87 A e B apresentam,

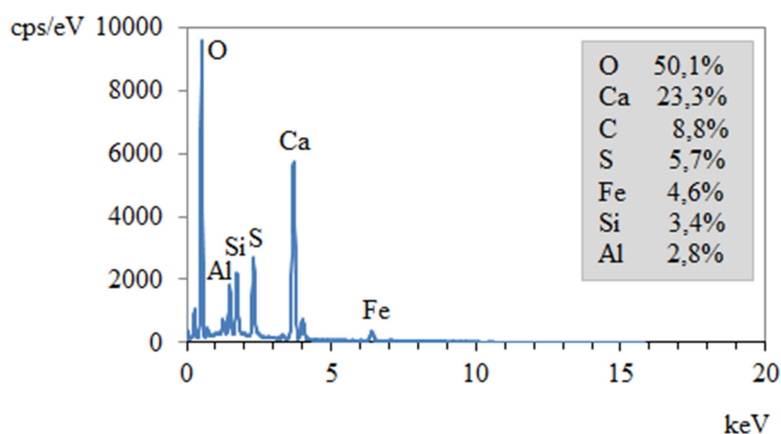
respectivamente, a situação de dispersão dos cristais na pasta e do acúmulo dos mesmos ao redor dos grãos do sulfeto mineral.

Figura 87. Presença de cristais de etringita na pasta SO_3 (5,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa (A-dispersa na pasta; B- interface pirita/pasta).



A análise por EDS corroborou com as imagens do MEV, indicando a presença de ferro e enxofre na região correspondente à presença da pirita e de cálcio, alumínio e enxofre na região onde há dispersão dos cristais aciculares. Nas Figuras 88 e 89 estão apresentados os espectros obtidos nas regiões 1 e 2 da Figura 87 B. Nota-se a tendência da presença da pirita e dos cristais de etringita.

Figura 88. Espectro de EDS dos cristais com morfologia semelhante a da etringita (ponto 1 na Figura 87 B) - na pasta SO_3 (5,0%) aos 28 dias.

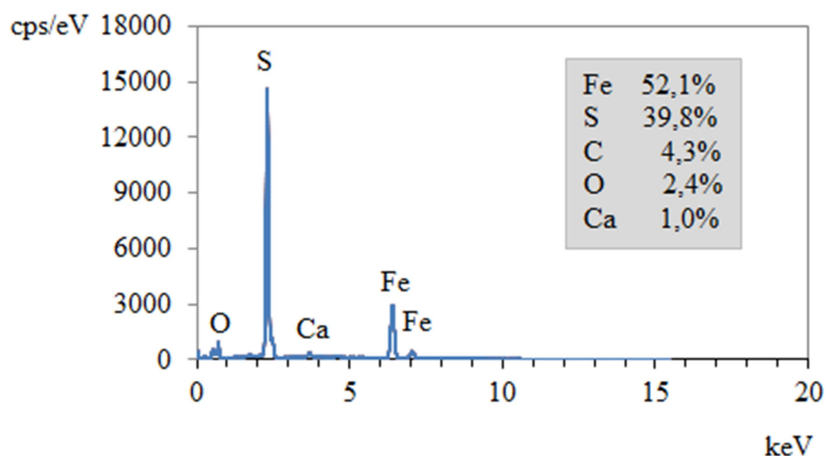


Analisando a proporção dos elementos no composto formado percebe-se semelhança com os percentuais disponibilizados pelo EDS (Tabela 27). Por mais que os valores sejam ligeiramente menores, isso não descaracteriza a presença de etringita e sim, indica a presença desse cristal e de mais algum composto conjuntamente. Isso ocorre pelo chamado efeito de borda do EDS, pois por mais que o feixe seja dirigido a um ponto, a captação dos elétrons pode ser feita também de regiões próximas, existindo então a possibilidade de reflexos de outros compostos.

Tabela 27. Proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre oxigênio e hidrogênio na etringita.

Elementos	Percentual teórico dos elementos na etringita	EDS	Normalização EDS (etringita)	Diferença
Ca	19,13%	23,30%	12,50%	10,80%
Al	4,30%	2,80%	2,80%	0,00%
S	7,67%	5,70%	5,00%	0,70%
O	63,74%	50,10%	41,50%	8,60%
H	5,14%	-	-	-

Figura 89. Espectro de EDS do sulfeto mineral (região 2 - Figura 87 B) - na pasta SO₃ (5,0%) aos 28 dias.



Fazendo uma análise semelhante a anterior, pode-se, através das proporções constituintes da pirita (Tabela 28), constatar que os percentuais obtidos pelo EDS estão um pouco diferentes do esperado, indicando como principal componente o ferro e depois disso o enxofre. Comparando os percentuais nota-se então uma redução do elemento enxofre, o que leva a entender que está tendo algum processo químico de liberação de enxofre e fixação desse em outro composto.

Tabela 28. Proporção dos elementos ferro e enxofre na pirita.

Elementos	Percentual teórico dos elementos na pirita	EDS	Normalização EDS (pirita)	Diferença
Fe	46,55%	52,10%	33,92%	12,63%
S	53,45%	39,80%	39,80%	0,00%

Considerando a morfologia e a composição química analisados pelo MEV e pela espectrometria de EDS, a maior probabilidade é de que os cristais evidenciados nas imagens sejam de etringita.

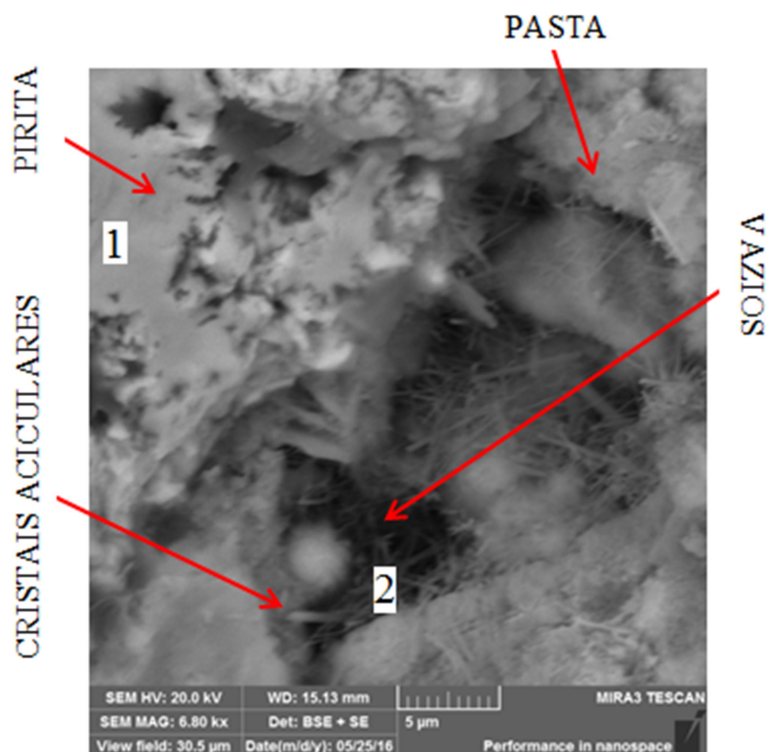
A presença de etringita ao redor do sulfeto mineral, somada ao efeito de borda observado nos grãos de pirita, indica a oxidação do sulfeto mineral já aos 28 dias de cura submersa.

A formação deste cristal nos vazios e poros da pasta corrobora com as informações existentes no meio técnico (Duart, 2011) e com os resultados obtidos nos ensaios de compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico, uma vez que houve de fato a colmatação desses espaços. Evidências da formação desse cristal também foram obtidas no ensaio de difração de raios-X nesta mesma idade.

As imagens obtidas para o grupo SO_3 (1,0%) também permitiram a identificação de grãos com semelhança com os de pirita e da formação de cristais aciculares na face pirita/pasta, Figura 90.

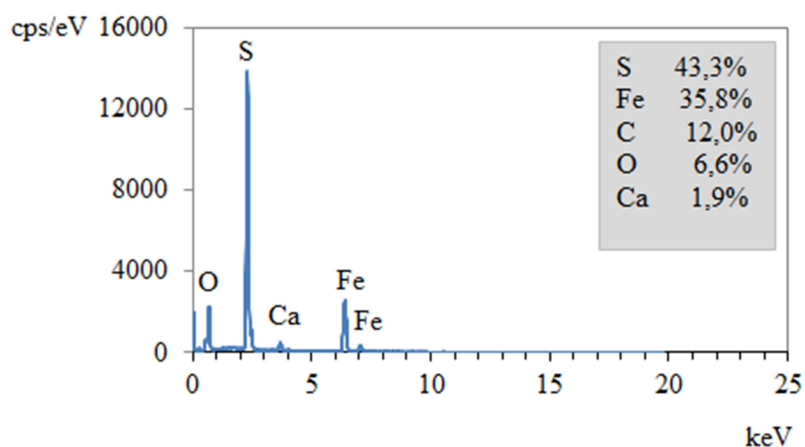
Na região 2 da Figura 90 está ilustrado um exemplo de cristais aciculares de etringita se formando em um espaço de poros da pasta, sendo este caracterizado como o estágio inicial do ataque por sulfato interno, como também foi evidenciado no trabalho de Chinchón-Payá et al. (2012).

Figura 90. Presença de cristais de aciculares na pasta SO_3 (1,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.



Nas Figuras 91 e 92 estão apresentados os espectros obtidos para as duas regiões indicadas na Figura 90. Na região número 1 nota-se a presença de pirita, pela composição do composto (ferro e enxofre), e na região número 2 percebe-se a tendência de formação de cristais de etringita.

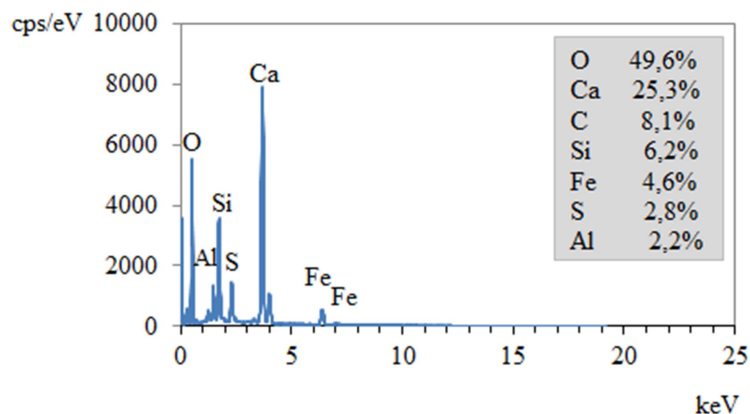
Figura 91. Espectro de EDS obtido da região 1 da Figura 90 - pasta SO_3 (1,0%) aos 28 dias.



Realizando a análise comparativa das proporções teóricas com as obtidas no EDS percebeu-se, em ambos os casos, a indicação do elemento enxofre como principal constituinte.

Entretanto os valores obtidos no ensaio foram menores do que os teóricos, indicando mais uma vez a presença de outros constituintes no arredor.

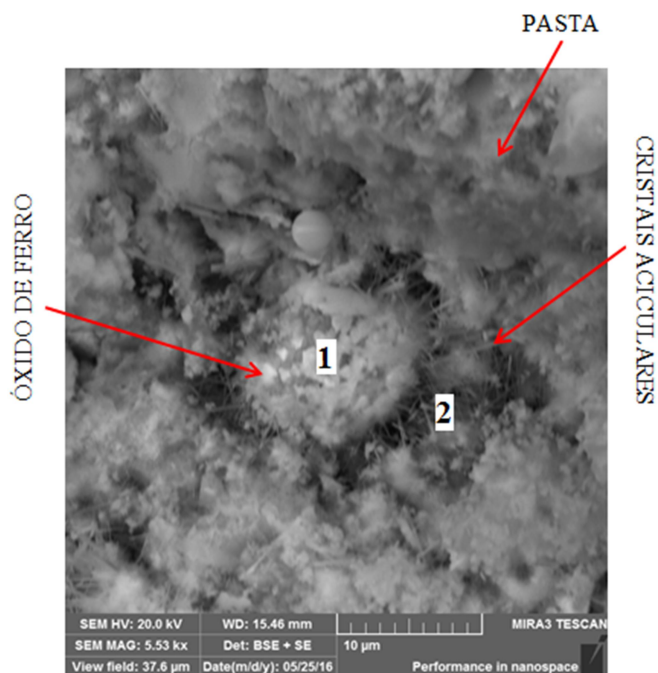
Figura 92. Espectro de EDS obtido da região 2 da Figura 90 - na pasta SO₃ (1,0%) aos 28 dias.



Analisando os percentuais obtidos para a região 2 da Figura 90 nota-se um resultado semelhante ao da série SO₃ (5,0%). Os valores estão um pouco abaixo da proporção teórica, indicando a coexistência de outros compostos na região.

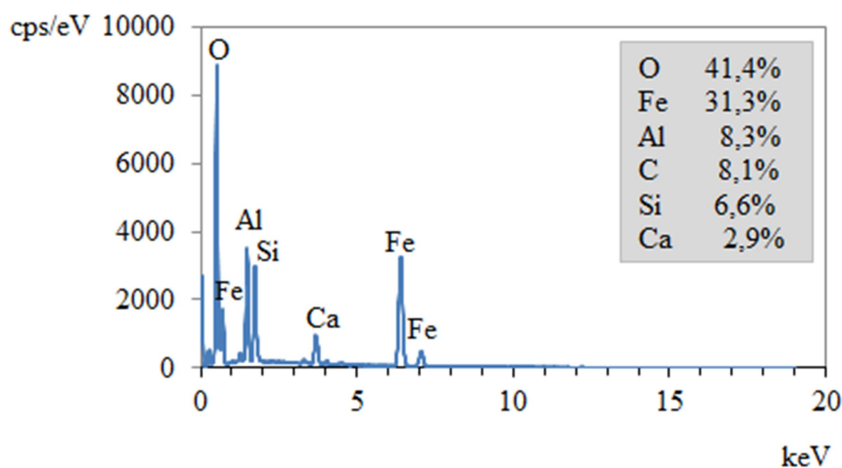
Na série SO₃ (0,5%) não foi possível à identificação de grãos com morfologia semelhante a da pirita e notou-se maior dificuldade na identificação de cristais aciculares. Esses, quando identificados, estavam nas proximidades dos cristais com aspecto circular, Figura 93.

Figura 93. Presença de cristais de etringita na pasta SO₃ (0,5%) aos 28 dias, condição de cura submersa.



Nas Figuras 94 e 95 estão apresentados os espectros de EDS obtidos para as duas regiões indicadas na Figura 93. Na primeira delas é apresentando o espectro evidenciando a presença de ferro e oxigênio, e com isso indicando uma possível presença de óxido de ferro, produto oriundo da oxidação da pirita e também constituinte da adição utilizada no cimento, cinza volante. Na sequência é apresentado o espectro indicando a presença de cálcio, alumínio e enxofre na região 2.

Figura 94. Espectro de EDS da região 1 da Figura 93 - na pasta SO₃ (0,5%) aos 28 dias.

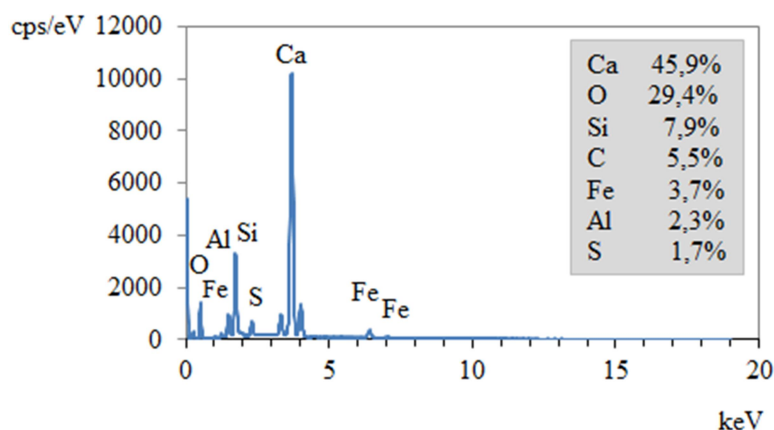


Comparando as proporções teóricas com as obtidas (Tabela 29), nota-se a tendência de formação de óxido de ferro, mas também de outras fases, indicadas pelo baixo teor de ferro e presença de alumínio, silício e cálcio.

Tabela 29. Proporção dos elementos ferro e oxigênio no óxido de ferro.

Elementos	Percentual dos elementos no óxido de ferro	EDS	Normalização EDS (óxido de ferro)	Diferença
Fe	69,93%	41,40%	72,79%	-2,86%
O	30,07%	31,30%	31,30%	0,00%

Figura 95. Espectro de EDS da região 2 da Figura 93 - na pasta SO₃ (0,5%) aos 28 dias.



As proporções indicadas na Figura 95 distam das proporções teóricas da etringita. Por mais que os elementos constituintes tenham sido identificados, a porcentagem nesse caso foi bem menor (2,3% para o alumínio e 1,7% para o enxofre enquanto era esperado 4,3% para o alumínio e 7,67% para o enxofre). Em contrapartida, o cálcio foi identificado como principal constituinte (45,9%) evidenciando, mais uma vez, a presença de outros compostos, como o hidróxido de cálcio nesse caso.

Na série Ref. (0,0%) foram encontrados cristais aciculares (Figura 96), também em menores proporções, dispersos na pasta. Ainda, na mesma amostra, foi possível a identificação de placas com morfologia semelhante às de portlandita (Figura 97).

Figura 96. Presença de cristais de etringita na pasta Ref. (0,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.

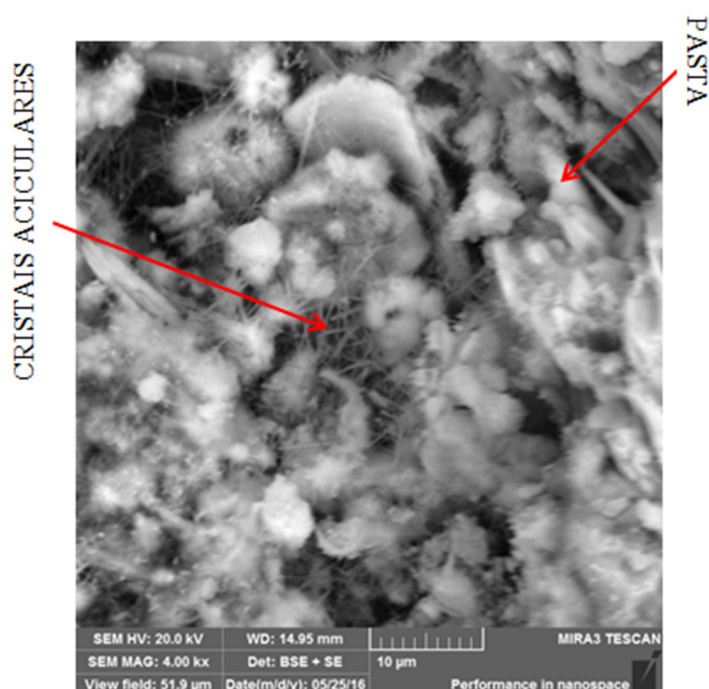
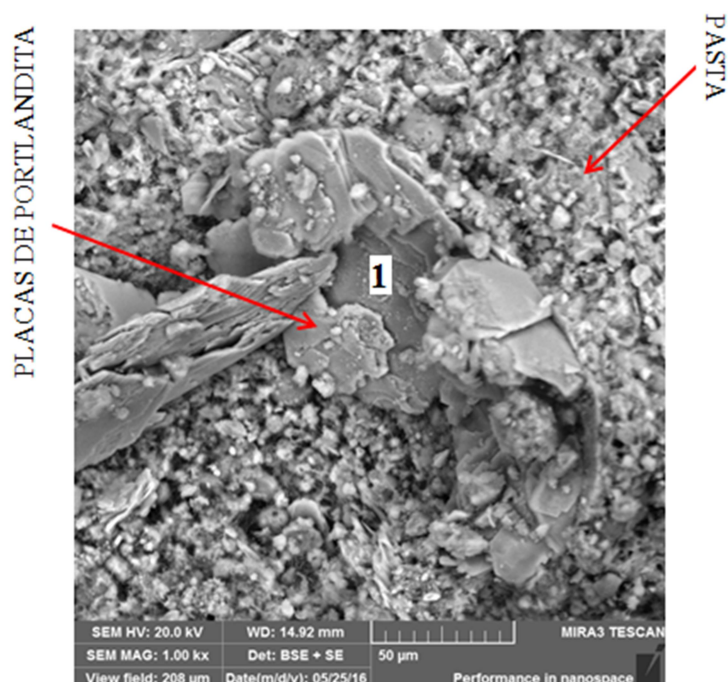
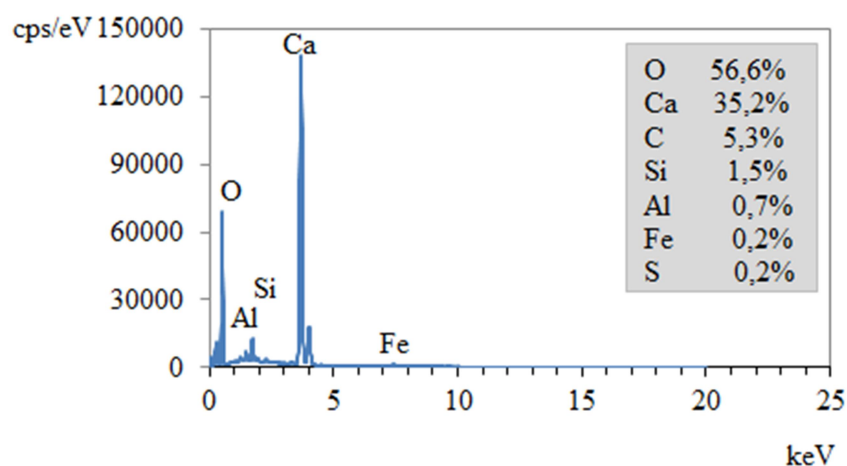


Figura 97. Presença de placas de portlandita na pasta Ref. (0,0%) aos 28 dias, condição de cura submersa.



O espectro obtido para a região 1 da Figura 97 está apresentado na Figura 98, nele podem ser observados picos acentuados de oxigênio e cálcio, indicando a presença de hidróxido de cálcio.

Figura 98. Espectro de EDS da região 1 da Figura 97 - na pasta SO₃ (0,0%) aos 28 dias.



A análise comparativa das proporções teóricas com as obtidas no ensaio (Tabela 30) mostra a tendência de formação do composto portlandita, porém, como em outros casos, as porcentagens estão abaixo do esperado, existindo então, a presença de outras fases.

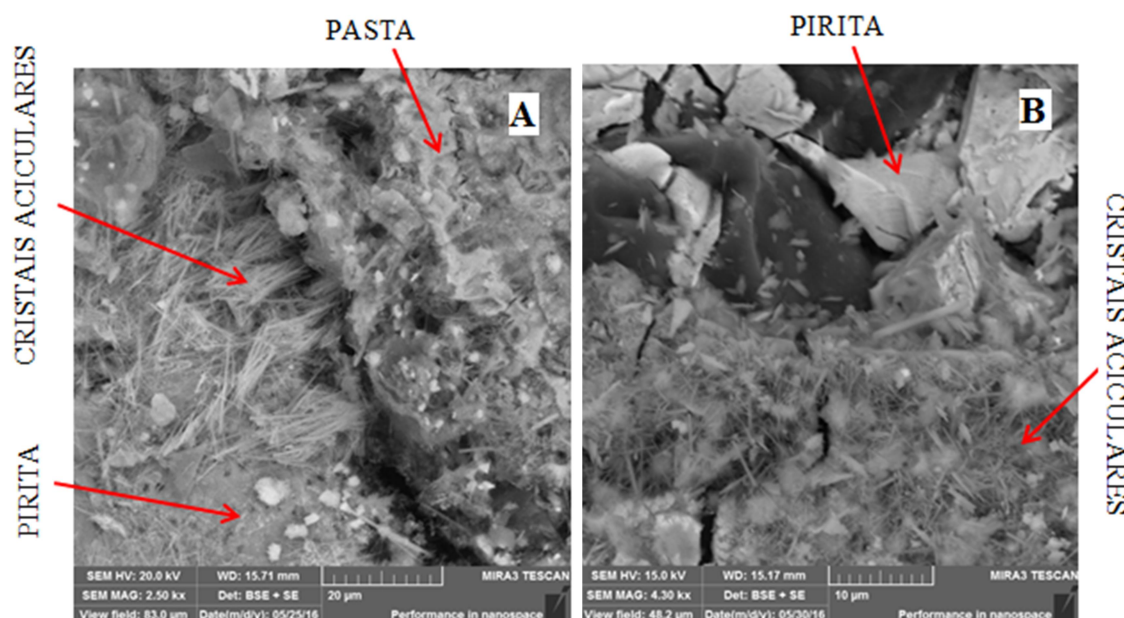
Tabela 30. Proporção dos elementos cálcio, oxigênio e hidrogênio no hidróxido de cálcio.

Elementos	Percentual dos elementos no hidróxido de cálcio	EDS	Normalização EDS (hidróxido de cálcio)	Diferença
Ca	53,99%	35,20%	35,20%	0,00%
O	43,19%	56,60%	28,16%	15,03%
H	2,82%	-	-	-

Aos 168 dias, em ambas as condições estudadas, foi identificada a presença de cristais aciculares ao redor dos grãos de pirita nas séries SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%). Ainda nessa idade não foi possível à identificação de cristais com semelhança aos de gipsita, entretanto, nos espectros obtidos foi notada a presença de enxofre nas proximidades dos cristais de portlandita, indicando uma possível tendência de formação futura.

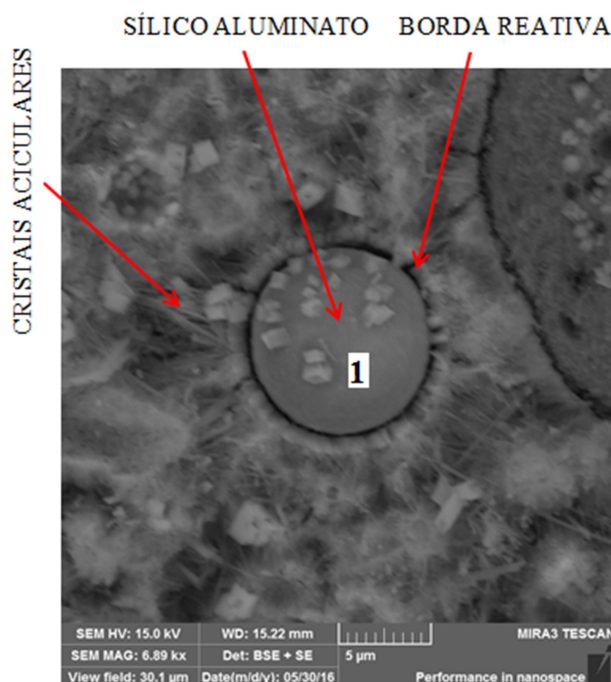
Na Figura 99 estão apresentadas as imagens obtidas para a série SO₃ (5,0%), aos 168 dias, nas duas condições de exposição, ciclo de molhagem e secagem (Figura 99 – A) e tanque aerado (Figura 99 – B).

Figura 99. Presença de etringita ao redor dos grãos de pirita aos 168 dias na série SO₃ (5,0%) (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).



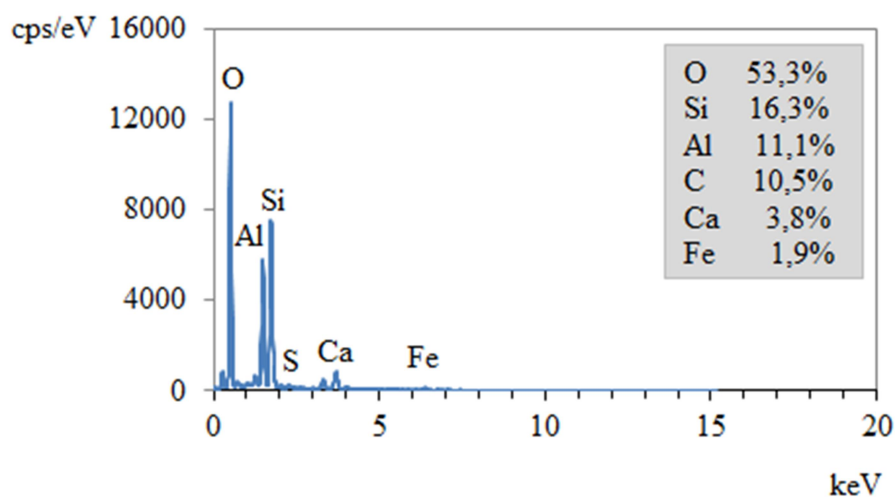
Ainda para a série SO₃ (5,0%) foi notada a presença de alguns grãos com contornos muito bem definidos (Figura 100), indicando, em alguns casos, pontos de baixa hidratação do cimento. A hidratação tardia do material pode ser explicada pela substituição de parte de CPV-ARI por cinza volante.

Figura 100. Grão com baixo grau de hidratação para a série SO_3 (5,0%), aos 168 dias, na condição de tanque aerado.



Ao redor do grão é possível a visualização de uma borda reativa, com presença de gel e etringita. Na Figura 101 está apresentado o espectro obtido na região 1 da Figura 100.

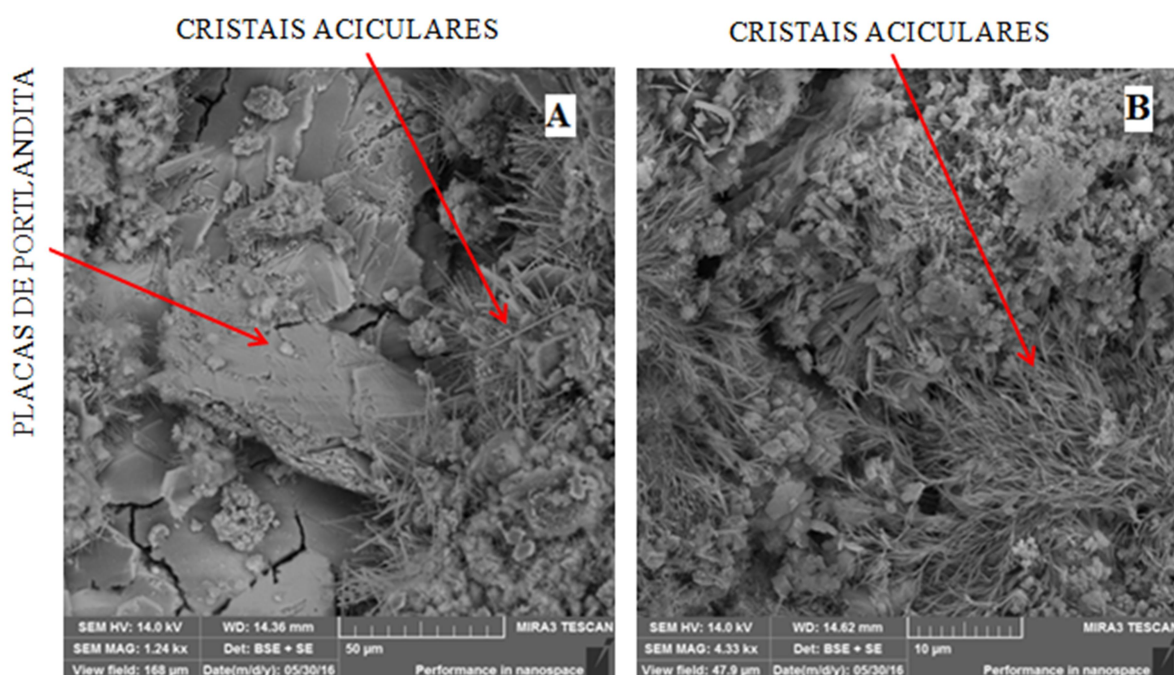
Figura 101. Espectro de EDS da região 1 da Figura 100 – pasta com SO_3 (5,0%), aos 168 dias.



As proporções apresentadas, bem como as imagens obtidas, mostram a tendência de formação de algum sílico aluminato, comprovando o retardo na hidratação do material.

Na Figura 102 estão apresentadas as imagens obtidas para a série SO_3 (1,0%), aos 168 dias, nas duas condições de exposição, ciclo de molhagem e secagem (Figura 102 – A) e tanque aerado (Figura 102 – B).

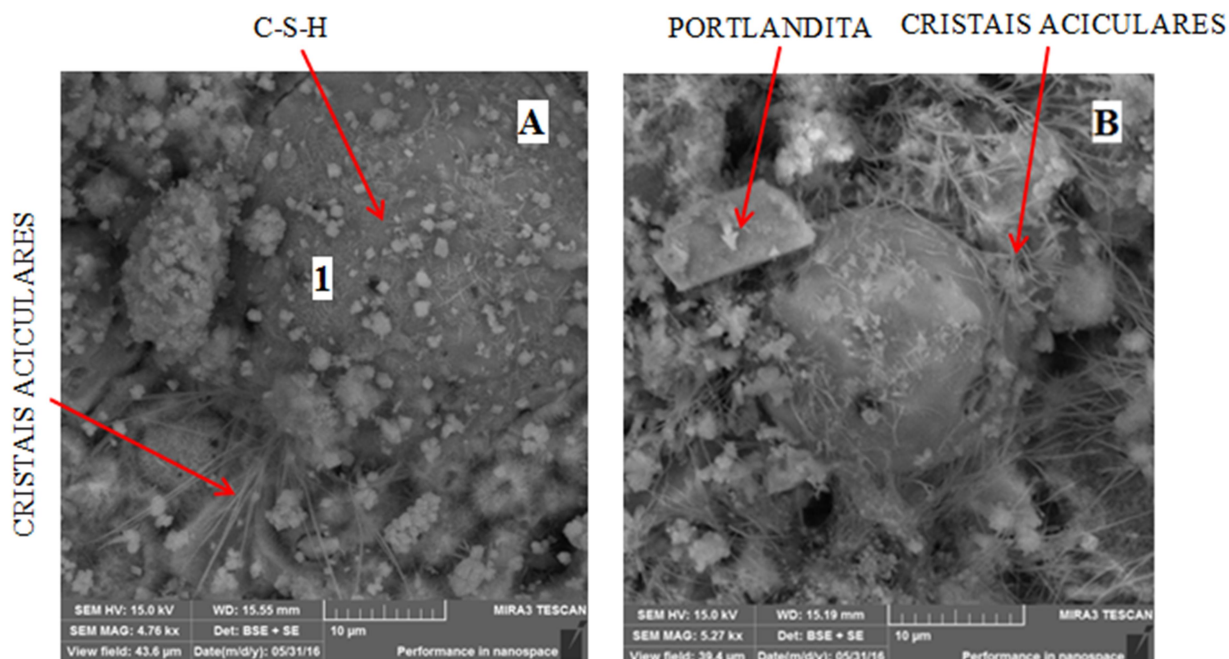
Figura 102. Presença de cristais aciculares nas pastas SO_3 (1,0%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).



Percebeu-se nessa série que, ainda na idade de 168 dias, há presença de cristais aciculares dispersos na pasta. Não foi evidenciada diferença entre as condições de exposição, sendo os compostos visualizados os mesmos nas duas condições.

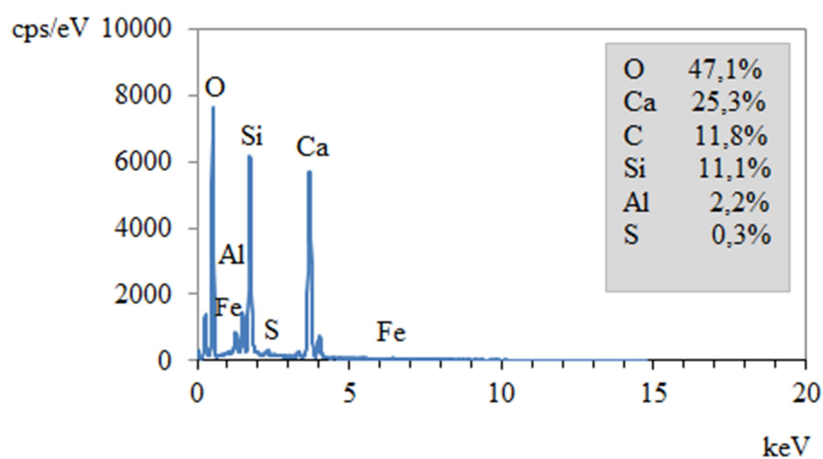
Para a série SO_3 (0,5%) aos 168 dias, em ambas as condições estudadas, foram obtidas imagens semelhantes às obtidas aos 28 dias. Novamente não foi possível à identificação de grãos bem definidos de pirita e os cristais de etringita apareceram dispersos na pasta. Nas Figuras 103 A e B, estão apresentadas as imagens obtidas na condição de ciclo de molhagem e secagem e tanque continuamente aerado, respectivamente.

Figura 103. Presença de etringita nas pastas SO₃ (0,5%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).



Na Figura 104 está apresentado o espectro obtido para região 1 da Figura 103 A. Os três componentes principais identificados na análise de EDS foram o cálcio, oxigênio e o silício, indicando uma possível presença de C-S-H.

Figura 104. Espectro de EDS obtido para a região 1 da Figura 103 A - pastas SO₃ (0,5%) aos 168 dias.



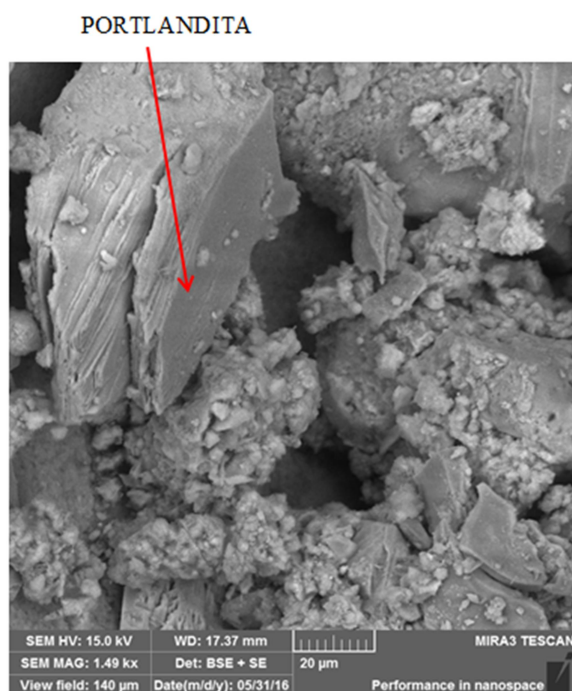
De forma semelhante ao observado na série SO₃ (0,5%), a série Ref. (0,0%) apresentou, nas duas condições estudadas, configurações bem parecidas, cristais aciculares e finos com aparência de etringita, na proximidade das placas com formato de portlandita. Nas Figuras 105 A e B, estão apresentadas as imagens obtidas na condição de ciclo de molhagem e secagem e tanque continuamente aerado, respectivamente.

Figura 105. Presença de etringita nas pastas Ref. (0,0%) aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).



Na série de argamassa com areia natural não foi possível à identificação de cristais aciculares aos 28 dias de idade. Na Figura 106 estão ilustradas as placas, com semelhança aos de hidróxido de cálcio, identificados no material nesta idade.

Figura 106. Placas de portlandita observadas na argamassa com areia natural aos 28 dias de idade (condição de cura saturada).



Já para a série de argamassa com areia artificial foi notada a presença de cristais aciculares dispersos na pasta e, de forma mais intensa, nas proximidades das placas semelhantes à portlandita (Figura 107). Para essa série não foi possível à identificação de grãos definidos de pirita nesta idade.

Figura 107. Presença de cristais de aciculares na proximidade das placas de portlandita na série de areia artificial das argamassas aos 28 dias de idade (condição de cura submersa).

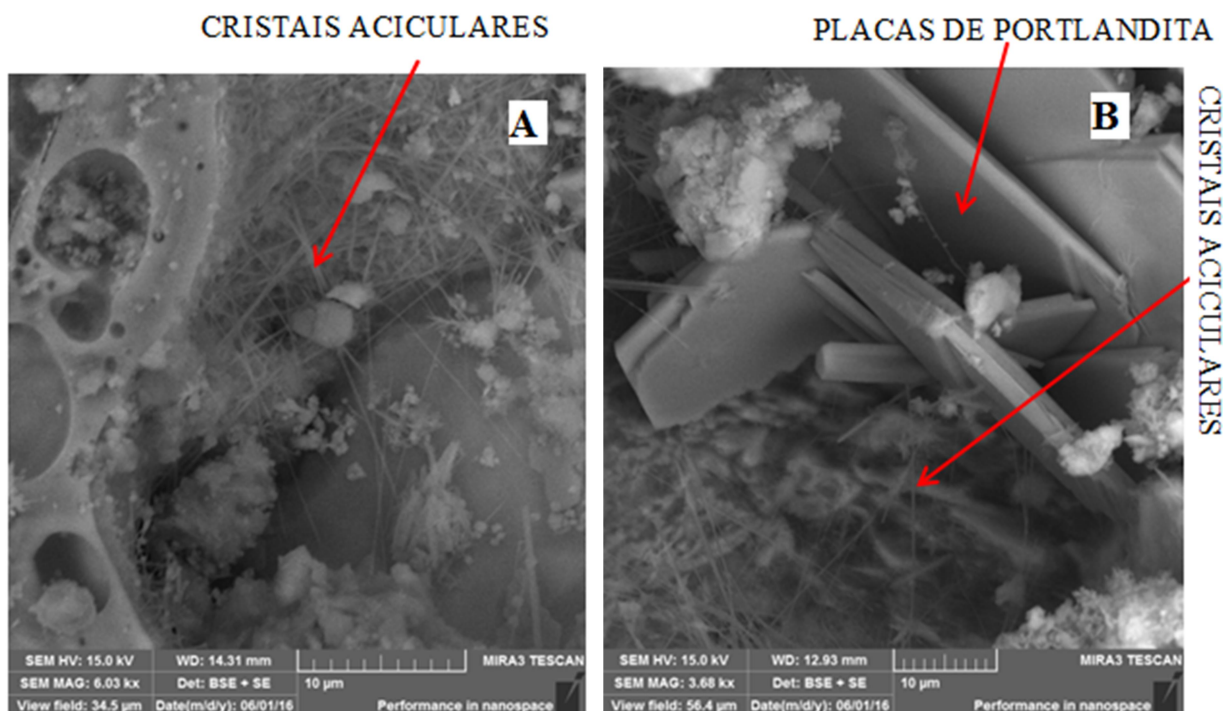


Nos 168 dias de idade da argamassa com areia natural, em ambas as condições estudadas, houve mudança na identificação dos compostos químicos formados. Foram notados cristais aciculares que puderam ser confirmados pela análise de EDS como etringita.

Não houve distinção dos produtos encontrados nas duas condições de exposição estudadas. As amostras submetidas ao ciclo de molhagem e secagem apresentaram configurações muito parecidas às submetidas ao tanque continuamente aerado. Os cristais aciculares puderam ser identificados nas proximidades das placas de portlandita, de forma semelhante ao observado para a série com areia artificial aos 28 dias.

Na Figura 108 estão apresentadas as imagens obtidas nas duas condições estudadas, ciclo de molhagem e secagem (A) e tanque aerado (B).

Figura 108. Presença de cristais aciculares nas argamassas com areia natural aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).

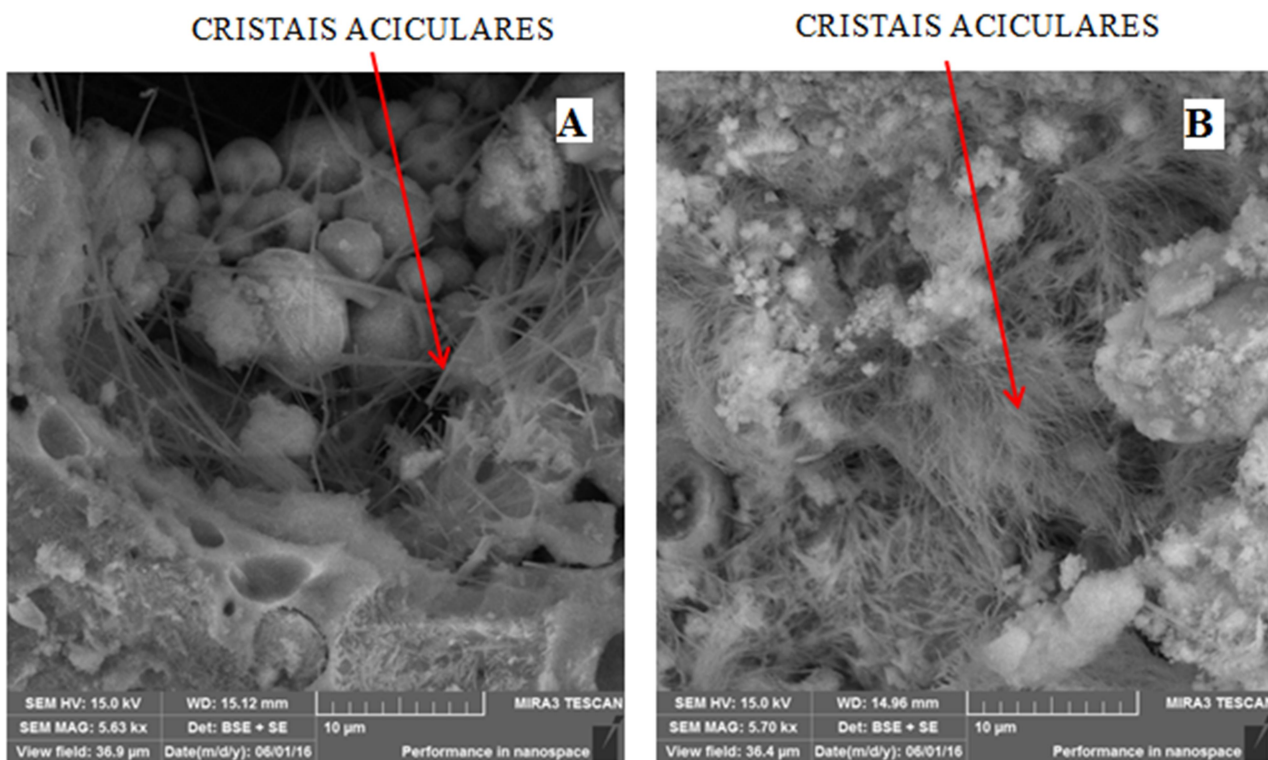


Por fim, nas amostras de argamassa com areia artificial, analisadas aos 168 dias, notou-se um comportamento semelhante ao observado aos 28 dias, em ambas as condições de exposição, no que diz respeito a localização dos cristais aciculares. Os mesmos foram localizados de forma mais intensa nos arredores das placas de portlandita, entretanto, nesta idade, a disponibilidade desse cristal foi maior do que aos 28 dias. Na Figura 109 estão apresentadas as imagens obtidas para as duas condições de exposição estudadas.

Nota-se na Figura 109 A, amostra submetida à ciclagem de molhagem e secagem, a presença de um gel nas proximidades dos cristais aciculares. A análise por EDS identificou os constituintes como sendo, em grande maioria, cálcio e oxigênio, havendo uma tendência da presença de hidróxido de cálcio.

Na Figura 109 B é notada a disponibilidade do cristal acicular, que se assemelha a etringita, nota-se a grande quantidade dispersa na argamassa.

Figura 109. Presença de cristais de etringita nas argamassas com areia artificial aos 168 dias (A- ciclo de molhagem e secagem e B – tanque aerado).



Resumindo as observações realizadas com imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e com a identificação dos compostos por espectroscopia de energia dispersiva foi possível a análise comparativa entre as séries estudadas. Desse modo, pode-se afirmar:

- Nas pastas com maiores níveis de contaminação, SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%), a presença de cristais com formato compatível com os de etringita foi maior ao redor dos grãos de pirita, explicada pela disponibilidade de enxofre na região.
- As pastas Ref. (0,0%) e SO_3 (0,5%) não apresentaram diferenças significativas entre as imagens obtidas. Em ambos os casos não foram encontrados os grãos de pirita, o que já se esperava na pasta Ref. (0,0%) por ela não possuir contaminação, e os cristais aciculares, quando encontrados, estavam nas proximidades das placas de portlandita.
- Quanto às condições de exposição não foi possível à identificação de uma delas como sendo a mais agressiva. Os compostos identificados foram os mesmos, dentro de uma mesma série, nas duas condições estudadas.

- Até a idade estudada, 168 dias, não foi possível a identificação de cristais de gipsita, produto também consequente do ataque interno de sulfatos.
- Nas argamassas notaram-se diferenças entre as séries estudadas. Na série com areia natural, aos 28 dias de idade, não foi possível a identificação de cristais aciculares indicativos de etringita. O mesmo não aconteceu com a série com areia artificial, que apresentou cristais de etringita nessa idade.
- Aos 168 dias, apesar de ser notada a presença de cristais com formato de etringita na série com areia natural, foi percebida uma grande disponibilidade do cristal para a série com areia artificial.
- Novamente, com as imagens obtidas, não foi possível a identificação de diferenças entre as condições de exposição empregadas para as argamassas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de todos os ensaios empregados nesse estudo auxiliaram no processo de entendimento do mecanismo de degradação do ataque interno por sulfatos. Percebeu-se que são muitas as variáveis envolvidas neste tipo de mecanismo de degradação e que o tempo de ocorrência do ataque é um fator determinante e no caso deste trabalho de pesquisa ficou limitado a 168 dias de idades dos compósitos de cimento Portland.

Este capítulo apresenta as conclusões geradas no experimento deste trabalho, assim como um resumo da atividade desta mestranda no campo da elaboração de artigos até o presente momento e a indicação de trabalhos futuros sugeridos para o avanço na fronteira do conhecimento sobre o ataque por sulfato interno com origem nos agregados contaminados por sulfetos minerais.

5.1 CONCLUSÕES

O experimento realizado neste trabalho experimental permitiu realizar as afirmações listadas a seguir:

Sobre o ensaio de oxidação do agregado:

- A areia de britagem (proveniente de Telêmaco Borba) apresentou leituras de pH semelhantes aos do agregado natural (série de referência), com valores próximos de 8,0 e maiores do que os valores apresentados pelo agregado com a menor contaminação (0,5% de SO_3), corroborando com a presença de um baixo teor de pirita na areia de britagem.
- Quanto maior o teor de contaminação por pirita, menor foi o pH da solução do ensaio.
- Os resultados indicam que o monitoramento da condutividade elétrica e o teor de sólidos dissolvidos provenientes da interação da amostra de agregado com a água é apropriada para detectar a contaminação do agregado por pirita, mesmo com baixos teores em um período de 30 dias.
- Pode-se afirmar que o comportamento do agregado de britagem de rocha foi coerente em ambos os ensaios, apresentando características similares ao agregado com 0,5% de contaminação de SO_3 . No experimento realizado ainda foi possível diferenciar os distintos teores de contaminação por pirita.
- Foi comprovada uma correlação elevada entre a condutividade elétrica e o teor de sólidos dissolvidos, sendo um indício de que a água em contato com agregados

sulfetados dissolve íons sulfatos no sistema aquoso, resultando na elevação da condutividade elétrica.

Sobre os ensaios em pastas e argamassas:

- A análise das propriedades mecânicas do material, por meio da resistência à compressão axial e à tração na flexão e do módulo de elasticidade dinâmico, mostrou-se uma ferramenta satisfatória, mas precisaria ser realizada em idades mais avançadas do material, para que se possa fazer uma análise quanto à durabilidade do mesmo ao longo de sua vida útil. Entretanto, o que se pode perceber no período estudado, foi que as séries com maiores contaminações das pastas (SO_3 - 1,0% e SO_3 - 5,0%) e a série contaminada das argamassas, obtiveram resultados iguais ou superiores aos das referências. O aumento de resistência à compressão e do módulo de elasticidade das séries com contaminação por pirita, em idades iniciais, é explicado pelo preenchimento dos poros no interior do compósito de cimento Portland.
- O monitoramento da variação dimensional das barras prismáticas de pasta e de argamassa indicou uma diferença comportamental provocada pela contaminação por pirita já nas primeiras idades, sendo que a pasta com contaminante no teor de 5,0% de SO_3 foi a que apresentou a maior expansão, compensando completamente a retração química do cimento Portland.
- A análise das fases químicas por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) evidenciou que a contaminação da pasta por pirita potencializou a formação de etringita, fase hidratada responsável pela expansão da matriz hidratada.
- A técnica de DRX apresentou aumento da intensidade de pico principal de etringita (picos localizados em $9,1^\circ 2\theta$ nos difratogramas) ao longo do tempo de exposição empregado no programa experimental deste trabalho (168 dias de idade).
- O ensaio de MEV mostrou-se uma ferramenta interessante de análise, mesmo em pequenas idades. Já nos 28 dias de idade foi observada a formação de cristais de etringita prejudiciais à integridade física das pastas e argamassas contaminadas, que colaborou no entendimento dos resultados de outros ensaios.
- Quanto às condições de exposição estudadas, não houve um consenso sobre qual contribuiu mais para a ocorrência da RSI, uma vez que em muitos ensaios a

condição de exposição não foi notada como uma variável significativa. Entretanto, nas situações em que se pode fazer distinção entre elas, resistência à tração nas pastas, módulo de elasticidade dinâmico das argamassas e variação dimensional, o ciclo de molhagem e secagem apresentou os piores resultados.

- Por fim, sob as condições definidas neste trabalho, conclui-se que os ensaios empregados apresentaram satisfatoriamente os resultados relacionados ao comportamento dos compósitos de cimento Portland com diferentes teores de contaminação por pirita. Porém, deve-se destacar que, para o entendimento do processo de RSI, o estudo deve ser realizado por um período maior do que 168 dias de idade.

5.2 ARTIGOS TÉCNICOS PUBLICADOS OU EM SUBMISSÃO

Ao longo do desenvolvimento do mestrado no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), esta mestranda esteve envolvida no desenvolvimento das publicações indicadas na Tabela 31.

Tabela 31. Artigos publicados e em andamento para aceitação.

Artigos em Revista			
Título	Local de publicação	Autores	Condição
Avaliação da oxidação de agregados sulfetados: influência da granulometria, pH do meio e nível de contaminação	Journal of Building Pathology and Rehabilitation	Hudson Goto, Vinicius da S. Braga, Ana Paula Brandão Capraro, Marcelo H. F. de Medeiros, Mariana O. G. P. Bragança, Kleber F. Portella, Isabela C. de Oliveira	Em avaliação
Avaliação do ataque interno por sulfatos em pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de sulfetos	Journal of Building Pathology and Rehabilitation	Ana Paula Brandão Capraro, Marcelo H. F. de Medeiros, Vinicius da S. Braga, Juarez Hoppe Filho, Mariana O. G. P. Bragança, Kleber F. Portella, Isabela C. de Oliveira	Em avaliação
Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: Comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato	Revista ALCONPAT	Ana Paula Brandão Capraro, Marcelo H. F. de Medeiros, Juarez Hoppe Filho, Mariana O. G. P. Bragança, Kleber F. Portella, Isabela C. de Oliveira	Em avaliação
Análise da corrosão de barras de aço em função da variação do pH do meio	Revista ALCONPAT	Gustavo Macioski, Diego Jesus de Souza, Ana Paula Brandão Capraro, Marcelo H. F. de Medeiros	Em avaliação

Resistência à compressão em testemunho de concreto: influência do fator de esbeltes e diâmetro da amostra.	Revista Eletrônica de Engenharia Civil	Marcelo H. F. de Medeiros, Ana Paula Brandão Capraro, Giovana Costa Réus, Marcel L. Escobedo	Em avaliação
Artigos em Congresso			
Título	Local de publicação	Autores	Condição
Avaliação do ataque interno por sulfatos em pastas dosadas com diferentes teores de pirita	Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções (CBPAT)	Ana Paula Brandão Capraro, Vinícius Braga, Marcelo H. F. de Medeiros, Juarez Hoppe Filho, Isabela Oliveira	Publicado
Inspeção em uma estrutura de concreto armado usando potencial de corrosão, profundidade de carbonatação e resistividade elétrica: estudo de caso	Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções (CBPAT)	Ana Paula Brandão Capraro, Marcela D. Horteiga, Dayane de Cristo Miranda, Stephanie Silva Zau, Marcelo H. F. de Medeiros	Publicado
Estudo de caso de uma estrutura de concreto armado por meio da aplicação do mapa de danos	Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções (CBPAT)	Isabela Bonatto, Ana Paula Brandão Capraro, Nadine Zem, Giovana Costa Réus, Marcelo H. F. de Medeiros	Publicado
Avaliação dos mecanismos de corrosão de concretos contaminados com diferentes teores de pirita (FeS ₂)	Anais do 58º Congresso Brasileiro de concreto (IBRACON)	Ana Paula Brandão Capraro, Sabrina Paola B Gervasio, Marcelo H. F. Medeiros, Juarez Hoppe Filho, Marina O. G. P. Bragança, Isabela Oliveira	Em avaliação
Alteração das propriedades mecânicas de pastas e concretos submetidos ao ataque por sulfato interno	Anais do 58º Congresso Brasileiro de concreto (IBRACON)	Ana Paula Brandão Capraro, Marcelo H. F. Medeiros, Juarez Hoppe Filho, Kleber Franke Portella, Isabela Oliveira	Em avaliação

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com este trabalho de dissertação, recomenda-se o desenvolvimento de outros trabalhos de modo a complementar algumas dúvidas existentes neste campo de pesquisa, tais como:

- Estudo do efeito da contaminação por sulfeto mineral em compósitos de cimento Portland em idades avançadas com monitoramentos com tempo da ordem de 2 a 5 anos, ou até mais;
- Investigação da evolução do efeito de colmatação dos poros usando as técnicas de porosimetria por intrusão de mercúrio e microtomografia para explicar a evidencia de elevação de resistência no estágio inicial do ataque por sulfato interno;
- Estudar o efeito do ataque por sulfato interno na corrosão de armaduras;

- Desenvolvimento de um método de detecção da contaminação de agregados por sulfeto mineral e sua classificação quanto a agressividade ao concreto;
- Desenvolvimento de métodos de inspeção e diagnóstico de estruturas potencialmente em processo de degradação por reação sulfática interna (RSI);
- Desenvolvimento de métodos de tratamento prévio de agregados contaminados por sulfatos para sua habilitação para produção de concreto;
- Estudo de mudanças na dosagem do concreto de modo a mitigar a RSI;
- Investigar alternativas de recuperação de estruturas de concreto em processo de degradação por RSI.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M.F.; SALLA, J.M. Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón. Madrid, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 1996.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Guide to Durable Concrete**. Detroit – USA, 1991. (ACI 201)

AMIROM, F. **Durabilidade, vida útil, e principais causadores da degradação das estruturas de concreto**. IX CONGIC – Congresso de Iniciação Científica do IFRN. Rio Grande do Norte, 2013.

AMORIM, A. A. **Durabilidade das estruturas de concreto armado aparentes**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

ANDRADE, T. **Tópicos Sobre Durabilidade do Concreto**. (Ed) Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: Editora Ibracon, 2005. V1. Cap. 25, p. 753-754, 761,762.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1999.

_____. **NBR NM 30**: Agregado miúdo – Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. 2001.

_____. **NBR NM 46**: Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 53**: Agregado Graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13276:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13279:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR NM 45:** Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 7211:** Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 9917:** Agregados para concreto – Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 15575:** Edificações habitacionais – Desempenho. Rio de Janeiro, 2013.

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

_____. **NBR 6118:** Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. XP P18-540. **Granulats – Définitions, conformité, spécifications.** Paris, 1997.

ARAÚJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno em presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis.** Tesis Doctoral Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2008.

BATISTA, D. G. **Investigação da deterioração de concretos de UHEs por reações com agregados.** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2013.

BICZOK, I. **Concrete Corrosion and Concrete Protection.** Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1972.

BRITISH STANDARD. **BS 203: Testing concrete. Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete.** 1986.

BROMLEY, A. **A compendium of concrete aggregates used in Southwest England.** Petrolab. <https://projects.exeter.ac.uk/geomincentre/09Mundic%20Block%202.pdf> – Acesso em 06/05/2015.

CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; VÁZQUEZ, E. Physico-chemical analysis of expansive phenomena in concrete dams. **Dam Engineering**. Vol 07. p. 249-270. 1996.

CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L. Aggregate Expansivity due to sulfite oxidation. Physico-chemical modeling of sulfate attack. **Cement and Concrete Research**. Vol 27. Nº 11. p.1627-1632. 1997.

CAVALCANTI FILHO, A. N. Concreto massa e controle do calor de hidratação. **Edificar**. 2013.

CEMIG. **Comportamento dos Concretos e das Caldas de Injeção em presença de Rochas Sulfetadas**. Projeto de Pesquisa P&E0122. UHE Irapé. 2007.

CENTURIONE, S. L.; KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F. Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. João Pessoa, 2003.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. **Engineering Geology**. Vol 127. p 75-80. 2012.

COMITÉS TÉCNICOS DE NORMALIZACIÓN. UNE-EM 1744-1. **Determinación del contenido total de azufre expresado em SO₃ y determinación del contenido de húmus**. Norma Española-Norma Europea. (1999).

CORRÊA, A. F.; VIANA, M.; CORRÊA, M. F. Recuperação da Barragem do Rio Descoberto. **Revista PINI WEB**. (2003).

COUTINHO, J.S. **Ataque por Sulfatos**. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal, 2001.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite formonf sulfte attack in the UK. **Cement end concrete composites**. Vol 25. p. 809-818. 2003.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C. The implications of diagenetic history and weathering on the engineering behavior of mudrocks. **The Geological Society of London**. Nº 118 - 2006.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza volante de casca de arroz residual sem beneficiamento**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

ELETOBRÁS. **Diretrizes para estudos e Projetos de Pequenas Centrais Hidrelétricas**. Centrais Elétricas Brasileiras S.A. Ministério das Minas e Energia, 2000.

ELETROBRÁS. **Critérios de Projeto Civil de Usinas Hidrelétricas**. Centrais Elétricas Brasileiras S.A. ELETROBRÁS, 2003.

FAQUINELLI, C. R. **Estudo da reatividade de agregados contendo sulfetos em concretos e argamassas**. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

FIORUCCI, A. R. BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquático. **Revista química nova na escola**. Vol. 25. Novembro, 2005.

FU, Y.; DING, J.; BEAUDOIN, J. J. Expansion of Portland cement mortar due to internal sulfate attack. **Cement and Concrete Research**. Vol 27. Nº 9. p.1299-1306. 1997.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. **Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto**. Seminário Nacional de Grandes Barragens, Comitê Brasileiro de Barragens. Goiânia, 2005.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. **Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos**. IV Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Florianópolis, Brasil, 2007.

GOMIDES, M. J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009

HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ARMELIN, J. L.; NASCIMENTO, J. F. F.; SANTOS, M. C.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P.; CARASEK, H.; CASCUDO, O; MINICUCCI, L. **Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto**. 44º Congresso Brasileiro de Concreto. IBRACON. Belo Horizonte, 2002.

HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ANDRADE, M. A. S.; GOMIDES, M. J.; BITTENCOURT, R. M.; CARASEK, H. **A deterioração de estruturas de concreto contendo agregados com sulfetos**. Simpósio Epusp sobre Estruturas de Concreto. (2003)

HASPARYK, N. P.; GOMIDES, M. J.; SIGNINI, R.; SILVA, H. H. A. B.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. **Metodologias empregadas na investigação do teor de sulfetos**. III Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Florianópolis, Brasil, 2005. (a)

HASPARYK, N. P.; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P. **Estudos de laboratório com concreto contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos**. 47º IBRACON – Congresso Brasileiro do concreto. Olinda, Brasil, 2005.

(b)

HAWKINS, A. B. **Implications of Pirite oxidation for Engineering Works**. Springer International Publishing. Switzerland, 2014.

HURLBUT, C. S.; KLEIN, C. **Manual de Mineralogia**. 20 ed. John Wiley and Sons. p 285-286. , New York, 1985.

IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V. T.; MENENDEZ, G. Cementos con Material Calcáreo: Formación de Thaumasita por Ataque de Sulfatos. **Revista de la Construcción**. Vol 9, nº1. 2010.

ITAMBE. Treinamento de mão-de-obra para construção civil. Curitiba, 2008.

JANZEN, M. P., NICHOLSON, R. V.; SCHARER, J. N. Pyrrhotite reactions kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 64, p. 1511-1522, 2000.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**. Vol 25. 2011.

KANTRO, D. L. Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes - A miniaature slump test. **Cement Concrete Aggregates**, 1980.

KATSIADRAMIS, N. J.; SOTIROPOULOU, A. B.; PANDERMARAKIS, Z .G. Rheological and mechanical response modifications for a self-leveling mortar. **14th International Conference on Experimental Mechanics**. France, 2010.

KHELIL, N.; AUBERT, J. E.; ESCADEILLAS, G. **Development of an accelerated test for Internal Sulfate Attack study**. Université de Toulouse. France, 2014.

KULISCH, D. **Ataque por sulfatos em estruturas de concreto**. Trabalho de final de curso apresentado a Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

LIMA, A. L. C. **Influência da Presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais.** Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

MARTIN, J. F. M. **Aditivos para Concreto.** Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: Editora Ibracon. V1. Cap. 13, p. 381-406 (2005).

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. **Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto.** Concreto: Ciência e Tecnologia – IBRACON. 2011.

MELO, S. K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Goiania, 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** IBRACON. São Paulo, 2008.

NEVILLE A. M. Consideration of Durability of concrete structures: past, present and future. **Materials and Structures.** Vol. 34, n.236, p.114-118, 2001.

OLIVEIRA, I. C. **Análises de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição de CCR.** Dissertação mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

OUYANG, W.; CHEN, J.; JIANG, M. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. **Construction and Building Materials,** Vol. 53, p. 419 – 424, 2014.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; GODKE, B.; PORTELLA, K.F. **Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura.** 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções. Foz do Iguaçu, Paraná. 2014.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; PORTELLA, K.F.; OCHILISKI, L. M.; GODKE, B. Efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de ataque por sulfatos conforme ABNT NBR 13583:2014. Congresso internacional em reabilitação de construções. Lisboa, 2015.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PRADO, P. F.; SOARES, A. B.; SOUZA, V. P.; SOARES, P. S. M. Determinação da taxa de oxidação intrínseca da pirita em rejeitos de carvão. **Congresso brasileiro de carvão mineral**. Gramado, 2011.

ROQUE, J. A.; MORENO JUNIOR, A. L. Considerações sobre vida útil do concreto. **Encontro nacional de pesquisa-projeto-produção em concreto pré-moldado**. São Carlos, 2005.

SERNA, H. A. L.; REZENDE, M. M. **Agregados para a Construção Civil**. 30ª Edição do Sumário Mineral. p. 602-635. São Paulo, 2009.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate Attack on Concrete**. Spon Press. p. 43 - 50. London, 2002.

VÁZQUEZ, E. Informe sobre la influencia dela presencia de pirita y de sus procesos degradativos em los materiales de construcción. **Relatório Técnico de Consultoria**, 1999.

VEIGA, K. K. **Desempenho do cimento Portland branco com escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2011.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**. Vol. 31, p. 683-693, 2001.

APÊNDICE A

Neste apêndice estão apresentadas as informações obtidas por meio da aplicação do teste estatístico de Tukey, com 95% de confiança.

O teste foi aplicado a fim de verificar as diferenças entre as séries estudadas de pastas e argamassas e entre as próprias séries em diferentes idades e diferentes condições de exposição ambientais.

Os resultados obtidos foram validados pelo Software ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) desenvolvido pelo Professor Francisco Silva da Universidade Federal de Campina Grande.

No Quadro A1 estão apresentados os valores de $q_{\alpha}(k, T - k)$, necessários ao cálculo da diferença máxima significativa (DMS), Equação A1.

$$DMS = q_{\alpha}(k, T - k) \times \sqrt{\frac{QME}{n}} \quad \text{Equação 1A}$$

Sendo:

$q_{\alpha}(n, T - n)$ é o valor tabelado correspondente a amplitude total estudentizada em função do número de medições independentes (k), do número total de medições (T) e do grau de significância α ;

QME é o quadrado médio do resíduo do conjunto;

n é o número de repetições do tratamento.

A análise estatística tem por objetivo comparar a diferença das médias avaliadas com a diferença máxima significativa. Se a diferença entre as médias for maior, em módulo, à DMS, diz-se que as médias são estatisticamente diferentes, caso o contrário as médias podem ser consideradas estatisticamente equivalentes.

Quadro A1. Valores de q empregados para o teste estatístico de Tukey.

v (gl erro)	α	t (número de tratamentos)								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,05	3,64	4,6	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,8	6,99
	0,01	5,7	6,98	7,8	8,42	8,91	9,32	9,67	9,97	10,24
6	0,05	3,46	4,34	4,9	5,3	5,63	5,9	6,12	6,32	6,49
	0,01	5,24	6,33	7,03	7,56	7,97	8,32	8,61	8,87	9,1
7	0,05	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6	6,16
	0,01	4,95	5,92	6,54	7,01	7,37	7,68	7,94	8,17	8,37
8	0,05	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,4	5,6	5,77	5,92
	0,01	4,75	5,64	6,2	6,62	6,96	7,24	7,47	7,68	7,86
9	0,05	3,2	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
	0,01	4,6	5,43	5,96	6,35	6,66	6,91	7,13	7,33	7,49
10	0,05	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,3	5,46	5,6
	0,01	4,48	5,27	5,77	6,14	6,43	6,67	6,87	7,05	7,21
11	0,05	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,2	5,35	5,49
	0,01	4,39	5,15	5,62	5,97	6,25	6,48	6,67	6,84	6,99
12	0,05	3,08	3,77	4,2	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
	0,01	4,32	5,05	5,5	5,84	6,1	6,32	6,51	6,67	6,81
13	0,05	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
	0,01	4,26	4,96	5,4	5,73	5,98	6,19	6,37	6,53	6,67
14	0,05	3,03	3,7	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
	0,01	4,21	4,89	5,32	5,63	5,88	6,08	6,26	6,41	6,54
15	0,05	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,2
	0,01	4,17	4,84	5,25	5,56	5,8	5,99	6,16	6,31	6,44
16	0,05	3	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,9	5,03	5,15
	0,01	4,13	4,79	5,19	5,49	5,72	5,92	6,08	6,22	6,35
17	0,05	2,98	3,63	4,02	4,3	4,52	4,7	4,86	4,99	5,11
	0,01	4,1	4,74	5,14	5,43	5,66	5,85	6,01	6,15	6,27
18	0,05	2,97	3,61	4	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
	0,01	4,07	4,7	5,09	5,38	5,6	5,79	5,94	6,08	6,2
19	0,05	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
	0,01	4,05	4,67	5,05	5,33	5,55	5,73	5,89	6,02	6,14
20	0,05	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,9	5,01
	0,01	4,02	4,64	5,02	5,29	5,51	5,69	5,84	5,97	6,09
24	0,05	2,92	3,53	3,9	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
	0,01	3,96	4,55	4,91	5,17	5,37	5,54	5,69	5,81	5,92
30	0,05	2,89	3,49	3,85	4,1	4,3	4,46	4,6	4,72	4,82
	0,01	3,89	4,45	4,8	5,05	5,24	5,4	5,54	5,65	5,76
40	0,05	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
	0,01	3,82	4,37	4,7	4,93	5,11	5,26	5,39	5,5	5,6
60	0,05	2,83	3,4	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
	0,01	3,76	4,28	4,59	4,82	4,99	5,13	5,25	5,36	5,45
120	0,05	2,8	3,36	3,68	3,92	4,1	4,24	4,36	4,47	4,56
	0,01	3,7	4,2	4,5	4,71	4,87	5,01	5,12	5,21	5,3
∞	0,05	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
	0,01	3,64	4,12	4,4	4,6	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16

O Teste Tukey foi aplicado sobre os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão axial, tração na flexão e módulo de elasticidade de pastas e argamassas.

Ao longo deste capítulo estão dispostas as análises realizadas para os dois materiais.

I. Análise dos valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão axial e tração na flexão das pastas

Nos Quadros A1 e A2 estão apresentadas as análises dos resultados de resistência à compressão axial, para as pastas, realizadas dentro de um mesmo grupo, para a avaliação das diferentes idades e condições de exposição estudadas.

Quadro A1. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de compressão axial obtidos para as séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) das pastas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

Ref. (0,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 19,34	med2= 32,72	DIF= 13,37	med1= 19,34	med2= 31,06	DIF= 11,72
	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 32,72	med2= 31,06	-DIF= 1,65	med1= 32,72	med2= 33,96	DIF= 1,25
	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 19,34	med2= 33,96	DIF= 14,62	med1= 19,34	med2= 36,58	DIF= 17,24
	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 31,06	med2= 36,58	DIF= 5,52	med1= 33,96	med2= 36,58	DIF= 2,62
QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31	QME= 6,73	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,31	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			
SO ₃ (0,5%)	28x84C			28x84T		
	med1= 20,40	med2= 32,52	DIF= 12,13	med1= 20,40	med2= 33,40	DIF= 13,00
	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 32,52	med2= 33,40	DIF= 0,88	med1= 32,52	med2= 36,62	DIF= 4,10
	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 20,40	med2= 36,62	DIF= 16,23	med1= 20,40	med2= 38,21	DIF= 17,81
	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 33,40	med2= 38,21	DIF= 4,81	med1= 36,62	med2= 38,21	DIF= 1,59
QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35	QME= 3,40	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,35	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			

Quadro A2. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de compressão axial obtidos para as séries SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%) das pastas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

SO ₃ (1,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 26,82	med2= 38,08	DIF= 11,26	med1= 26,82	med2= 40,14	DIF= 13,32
	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 38,08	med2= 40,14	DIF= 2,06	med1= 38,08	med2= 40,64	DIF= 2,56
	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 26,82	med2= 40,64	DIF= 13,82	med1= 26,82	med2= 42,16	DIF= 15,34
	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 40,14	med2= 42,16	DIF= 2,02	med1= 40,64	med2= 42,16	DIF= 1,52
QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17	QME= 6,20	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,17	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			
SO ₃ (5,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 25,14	med2= 34,58	DIF= 9,44	med1= 25,14	med2= 33,83	DIF= 8,69
	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 34,58	med2= 33,83	-DIF= 0,75	med1= 34,58	med2= 41,13	DIF= 6,54
	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 25,14	med2= 41,13	DIF= 15,99	med1= 25,14	med2= 38,37	DIF= 13,23
	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 33,83	med2= 38,37	DIF= 4,54	med1= 41,13	med2= 38,37	-DIF= 2,76
QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91	QME= 2,25	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,91	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			

Os mesmos valores de resistência à compressão das pastas foram analisados comparativamente entre as séries estudadas, para identificação das diferenças existentes. No Quadro A3 está apresentada a análise realizada para as idades de 28, 84 e 168 dias.

Quadro A3. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de compressão axial obtidos para as idades 28,84 e 168 dias nas pastas (comparação entre as quatro séries).

28	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,34	med2= 20,40	DIF= 1,06	med1= 19,34	med2= 26,82	DIF= 7,48	med1= 19,34	med2= 25,14	DIF= 5,80
	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 20,40	med2= 26,82	DIF= 6,43	med1= 20,40	med2= 25,14	DIF= 4,74	med1= 26,82	med2= 25,14	-DIF= 1,68
	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36	QME= 1,27	q(4,36)= 3,81	DMS= 1,36
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			
84C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 32,72	med2= 32,52	-DIF= 0,19	med1= 32,72	med2= 38,08	DIF= 5,37	med1= 32,72	med2= 34,58	DIF= 1,87
	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 32,52	med2= 38,08	DIF= 5,56	med1= 32,52	med2= 34,58	DIF= 2,06	med1= 38,08	med2= 34,58	-DIF= 3,50
	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60	QME= 4,65	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,60
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
84T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 31,06	med2= 33,40	DIF= 2,34	med1= 31,06	med2= 40,14	DIF= 9,08	med1= 31,06	med2= 33,83	DIF= 2,77
	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 33,40	med2= 40,14	DIF= 6,74	med1= 33,40	med2= 33,83	DIF= 0,43	med1= 40,14	med2= 33,83	-DIF= 6,31
	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62	QME= 4,72	q(4,36)= 3,81	DMS= 2,62
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
168C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 33,96	med2= 36,62	DIF= 2,66	med1= 33,96	med2= 40,64	DIF= 6,68	med1= 33,96	med2= 41,13	DIF= 7,16
	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 36,62	med2= 40,64	DIF= 4,02	med1= 36,62	med2= 41,13	DIF= 4,50	med1= 40,64	med2= 41,13	DIF= 0,48
	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03	QME= 6,33	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,03
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			
168T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 36,58	med2= 38,21	DIF= 1,63	med1= 36,58	med2= 42,16	DIF= 5,58	med1= 36,58	med2= 38,37	DIF= 1,79
	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 38,21	med2= 42,16	DIF= 3,95	med1= 38,21	med2= 38,37	DIF= 0,16	med1= 42,16	med2= 38,37	-DIF= 3,79
	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04	QME= 6,35	q(4,36)= 3,81	DMS= 3,04
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			

Os mesmos testes foram aplicados para as resistências obtidas no ensaio de tração na flexão das pastas. Nos Quadros A4, A5 e A6 estão apresentadas as análises.

Quadro A4. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de tração na flexão obtidos para as séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) das pastas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

Ref. (0,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 5,22	med2= 5,90	DIF= 0,68	med1= 5,22	med2= 7,06	DIF= 1,85
	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168T			28x168C		
	med1= 5,22	med2= 6,87	DIF= 1,65	med1= 5,22	med2= 4,37	-DIF= 0,84
	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Tx168T			84Cx168C		
	med1= 7,06	med2= 6,87	-DIF= 0,20	med1= 5,90	med2= 4,37	-DIF= 1,53
	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,15
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			168Cx168T		
	med1= 5,90	med2= 7,06	DIF= 1,17	med1= 4,37	med2= 6,87	DIF= 2,49
QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,52	QME= 1,29	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,52	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
SO ₃ (0,5%)	28x84C			28x84T		
	med1= 5,23	med2= 6,01	DIF= 0,78	med1= 5,23	med2= 7,18	DIF= 1,95
	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 5,23	med2= 4,93	-DIF= 0,30	med1= 5,23	med2= 7,76	DIF= 2,53
	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 6,01	med2= 4,93	-DIF= 1,08	med1= 7,18	med2= 7,76	DIF= 0,58
	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 2,02
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			168Cx168T		
	med1= 6,01	med2= 7,18	DIF= 1,17	med1= 4,93	med2= 7,76	DIF= 2,83
QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,43	QME= 1,14	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,43	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			

Quadro A5. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de tração na flexão obtidos para as séries SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%) das pastas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

SO ₃ (1,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 5,96	med2= 5,53	-DIF= 0,42	med1= 5,96	med2= 7,50	DIF= 1,54
	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 5,96	med2= 5,01	-DIF= 0,95	med1= 5,96	med2= 7,84	DIF= 1,88
	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 5,53	med2= 5,01	-DIF= 0,53	med1= 7,50	med2= 7,84	DIF= 0,34
	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,89
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			168Cx168T		
	med1= 5,53	med2= 7,50	DIF= 1,97	med1= 5,01	med2= 7,84	DIF= 2,83
QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,34	QME= 1,00	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,34	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			
SO ₃ (5,0%)	28x84C			28x84T		
	med1= 5,11	med2= 5,90	DIF= 0,79	med1= 5,11	med2= 6,49	DIF= 1,38
	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 5,11	med2= 4,02	-DIF= 1,09	med1= 5,11	med2= 6,89	DIF= 1,78
	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 5,90	med2= 4,02	-DIF= 1,88	med1= 6,49	med2= 6,89	DIF= 0,40
	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,47
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			168Cx168T		
	med1= 5,90	med2= 6,49	DIF= 0,59	med1= 4,02	med2= 6,89	DIF= 2,87
QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,04	QME= 0,60	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,04	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			

Quadro A6. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de tração na flexão obtidos para as idades 28,84 e 168 dias nas pastas (comparação entre as quatro séries).

28 DIAS	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 5,22	med2= 5,23	DIF= 0,02	med1= 5,22	med2= 5,96	DIF= 0,74	med1= 5,22	med2= 5,11	-DIF= 0,11
	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,97	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,97	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,97
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 5,23	med2= 5,96	DIF= 0,72	med1= 5,23	med2= 5,11	-DIF= 0,12	med1= 5,96	med2= 5,11	-DIF= 0,85
	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,97	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,69	QME= 0,29	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,97
84C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 5,90	med2= 6,01	DIF= 0,11	med1= 5,90	med2= 5,53	-DIF= 0,37	med1= 5,90	med2= 5,90	DIF= 0,00
	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,58	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,58	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,58
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 6,01	med2= 5,53	-DIF= 0,48	med1= 6,01	med2= 5,90	-DIF= 0,11	med1= 5,53	med2= 5,90	DIF= 0,37
	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,58	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,82	QME= 2,02	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,58
84T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 7,06	med2= 7,18	DIF= 0,12	med1= 7,06	med2= 7,50	DIF= 0,44	med1= 7,06	med2= 6,49	-DIF= 0,58
	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,40	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,40	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,40
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 7,18	med2= 7,50	DIF= 0,32	med1= 7,18	med2= 6,49	-DIF= 0,69	med1= 7,50	med2= 6,49	-DIF= 1,01
	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,40	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,99	QME= 0,60	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,40
168C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 4,37	med2= 4,93	DIF= 0,56	med1= 4,37	med2= 5,01	DIF= 0,63	med1= 4,37	med2= 4,02	-DIF= 0,35
	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,31	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,31	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,31
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 4,93	med2= 5,01	DIF= 0,07	med1= 4,93	med2= 4,02	-DIF= 0,91	med1= 5,01	med2= 4,02	-DIF= 0,99
	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,31	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,63	QME= 1,63	q(4,16)= 4,05	DMS= 2,31
168T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 6,87	med2= 7,76	DIF= 0,90	med1= 6,87	med2= 7,84	DIF= 0,97	med1= 6,87	med2= 6,89	DIF= 0,02
	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,28	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,28	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,28
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 7,76	med2= 7,84	DIF= 0,08	med1= 7,76	med2= 6,89	-DIF= 0,87	med1= 7,84	med2= 6,89	-DIF= 0,95
	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,28	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,91	QME= 0,50	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,28

II. Análise dos valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão axial e tração na flexão das argamassas

Para as duas séries de argamassas foram feitas as mesmas análises, para a resistência à compressão axial, comparando as séries com elas mesmas nas diferentes situações (Quadro A7) e comparando uma série com a outra (Quadro A8).

Quadro A7. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de compressão axial obtidos para as séries de areia natural e areia artificial das argamassas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

Areia Natural	28x84C			28x84T		
	med1= 29,85	med2= 39,03	DIF= 9,17	med1= 29,85	med2= 40,02	DIF= 10,17
	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 39,03	med2= 40,02	DIF= 0,99	med1= 39,03	med2= 44,15	DIF= 5,12
	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 29,85	med2= 44,15	DIF= 14,29	med1= 29,85	med2= 44,64	DIF= 14,79
	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
84Tx168T			168Cx168T			
med1= 40,02	med2= 44,64	DIF= 4,62	med1= 44,15	med2= 44,64	DIF= 0,50	
QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05	QME= 2,59	q(5,45)= 4,03	DMS= 2,05	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			
Areia Artificial	28x84C			28x84T		
	med1= 35,31	med2= 48,47	DIF= 13,16	med1= 35,31	med2= 47,96	DIF= 12,65
	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 1,52
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 48,47	med2= 47,96	-DIF= 0,51	med1= 48,47	med2= 54,98	DIF= 6,51
	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 35,31	med2= 54,98	DIF= 19,67	med1= 35,31	med2= 54,36	DIF= 19,05
	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
84Tx168T			168Cx168T			
med1= 47,96	med2= 54,36	DIF= 6,39	med1= 54,98	med2= 54,36	-DIF= 0,63	
QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06	QME= 5,76	q(5,45)= 4,03	DMS= 3,06	
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			

Quadro A8. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de compressão axial obtidos para as idades 28,84 e 168 dias nas argamassas (comparação entre as duas séries).

28 DIAS	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 29,85	med2= 35,31	DIF= 5,46
	QME= 2,02	q(2,18)= 2,97	DMS= 1,34
Estatisticamente diferentes			
84C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 39,03	med2= 48,47	DIF= 9,45
	QME= 2,18	q(2,18)= 2,97	DMS= 1,39
Estatisticamente diferentes			
84T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 40,02	med2= 47,96	DIF= 7,94
	QME= 2,98	q(2,18)= 2,97	DMS= 1,62
Estatisticamente diferentes			
168C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 44,15	med2= 54,98	DIF= 10,84
	QME= 5,86	q(2,18)= 2,97	DMS= 2,27
Estatisticamente diferentes			
168T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 44,64	med2= 54,36	DIF= 9,71
	QME= 7,83	q(2,18)= 2,97	DMS= 2,63
Estatisticamente diferentes			

As análises dos valores de resistência à tração na flexão das argamassas estão dispostas nos Quadros A9 e A10.

Quadro A9. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de tração na flexão obtidos para as séries de areia natural e areia artificial das argamassas (comparação da série com ela mesma, nas diversas idades e condições de exposição).

Areia Natural	28x84C			28x84T		
	med1= 6,55	med2= 8,20	DIF= 1,65	med1= 6,55	med2= 8,67	DIF= 2,12
	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 6,55	med2= 7,76	DIF= 1,21	med1= 6,55	med2= 8,76	DIF= 2,21
	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 8,20	med2= 8,67	DIF= 0,47	med1= 8,20	med2= 7,76	-DIF= 0,45
	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 0,96	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 8,67	med2= 8,76	DIF= 0,08	med1= 7,76	med2= 8,76	DIF= 1,00
QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,35	QME= 0,51	q(5,20)= 4,23	DMS= 0,96	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
Areia Artificial	28x84C			28x84T		
	med1= 6,03	med2= 8,47	DIF= 2,44	med1= 6,03	med2= 8,72	DIF= 2,69
	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168C			28x168T		
	med1= 6,03	med2= 9,71	DIF= 3,69	med1= 6,03	med2= 9,54	DIF= 3,51
	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C		
	med1= 8,47	med2= 8,72	DIF= 0,25	med1= 8,47	med2= 9,71	DIF= 1,25
	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 0,86	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Tx168T			168Cx168T		
	med1= 8,72	med2= 9,54	DIF= 0,82	med1= 9,71	med2= 9,54	-DIF= 0,18
QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 1,22	QME= 0,41	q(5,20)= 4,23	DMS= 0,86	
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			

Quadro A10. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de tração na flexão obtidos para as idades 28,84 e 168 dias nas argamassas (comparação entre as duas séries).

28 DIAS	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 6,55	med2= 6,03	-DIF= 0,52
	QME= 0,24	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,72
	Estatisticamente equivalentes		
84C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 8,20	med2= 8,47	DIF= 0,26
	QME= 0,09	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,43
	Estatisticamente equivalentes		
84T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 8,67	med2= 8,72	DIF= 0,04
	QME= 1,02	q(2,8)= 3,26	DMS= 1,47
	Estatisticamente equivalentes		
168C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 7,76	med2= 9,71	DIF= 1,96
	QME= 0,27	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,76
	Estatisticamente diferentes		
168T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 8,76	med2= 9,54	DIF= 0,78
	QME= 0,70	q(2,8)= 3,26	DMS= 1,22
	Estatisticamente equivalentes		

III. Análise dos valores obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmicos das pastas

Nos Quadros A11, A12, A13 e A14 estão apresentados os testes realizados comparando as séries das pastas com elas mesmas.

Quadro A11. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série Ref. (0,0%) das pastas (comparação com ela mesma).

Ref. (0,0%)	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 7,50	med2= 15,32	DIF= 7,82	med1= 7,50	med2= 17,88	DIF= 10,38	med1= 7,50	med2= 18,92	DIF= 11,42
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 7,50	med2= 17,78	DIF= 10,28	med1= 7,50	med2= 17,90	DIF= 10,40	med1= 7,50	med2= 18,29	DIF= 10,79
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 7,50	med2= 19,61	DIF= 12,11	med1= 15,32	med2= 17,88	DIF= 2,57	med1= 15,32	med2= 18,92	DIF= 3,60
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 15,32	med2= 17,78	DIF= 2,46	med1= 15,32	med2= 17,90	DIF= 2,58	med1= 15,32	med2= 18,29	DIF= 2,97
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 15,32	med2= 19,61	DIF= 4,29	med1= 17,88	med2= 18,92	DIF= 1,03	med1= 17,88	med2= 17,78	-DIF= 0,11
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 17,88	med2= 18,29	DIF= 0,40	med1= 18,92	med2= 17,90	-DIF= 1,02	med1= 18,92	med2= 19,61	DIF= 0,69
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 17,78	med2= 17,90	DIF= 0,12	med1= 17,78	med2= 18,29	DIF= 0,51	med1= 17,90	med2= 19,61	DIF= 1,71
	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03	QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
168Cx168T									
med1= 18,29	med2= 19,61	DIF= 1,32							
QME= 0,25	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,03							
Estatisticamente diferentes									

Quadro A12. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série SO₃ (0,5%) das pastas (comparação com ela mesma).

SO ₃ (0,5%)	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 7,65	med2= 16,93	DIF= 9,28	med1= 7,65	med2= 17,47	DIF= 9,81	med1= 7,65	med2= 18,85	DIF= 11,20
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 7,65	med2= 19,14	DIF= 11,48	med1= 7,65	med2= 19,26	DIF= 11,61	med1= 7,65	med2= 19,43	DIF= 11,77
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 7,65	med2= 19,74	DIF= 12,08	med1= 16,93	med2= 17,47	DIF= 0,54	med1= 16,93	med2= 18,85	DIF= 1,92
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 16,93	med2= 19,14	DIF= 2,21	med1= 16,93	med2= 19,26	DIF= 2,33	med1= 16,93	med2= 19,43	DIF= 2,49
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 16,93	med2= 19,74	DIF= 2,81	med1= 17,47	med2= 18,85	DIF= 1,38	med1= 17,47	med2= 19,14	DIF= 1,67
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 17,47	med2= 19,43	DIF= 1,96	med1= 18,85	med2= 19,26	DIF= 0,41	med1= 18,85	med2= 19,74	DIF= 0,89
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 19,14	med2= 19,26	DIF= 0,12	med1= 19,14	med2= 19,43	DIF= 0,29	med1= 19,26	med2= 19,74	DIF= 0,48
	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84	QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			
168Cx168T									
med1= 19,43	med2= 19,74	DIF= 0,31							
QME= 0,17	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,84							
Estatisticamente equivalentes									

Quadro A13. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série SO₃ (1,0%) das pastas (comparação com ela mesma).

SO ₃ (1,0%)	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 8,23	med2= 18,64	DIF= 10,41	med1= 8,23	med2= 19,30	DIF= 11,07	med1= 8,23	med2= 20,57	DIF= 12,34
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 8,23	med2= 20,21	DIF= 11,98	med1= 8,23	med2= 20,87	DIF= 12,64	med1= 8,23	med2= 21,35	DIF= 13,12
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 8,23	med2= 20,94	DIF= 12,71	med1= 18,64	med2= 19,30	DIF= 0,65	med1= 18,64	med2= 20,57	DIF= 1,93
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 18,64	med2= 20,21	DIF= 1,57	med1= 18,64	med2= 20,87	DIF= 2,23	med1= 18,64	med2= 21,35	DIF= 2,71
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 18,64	med2= 20,94	DIF= 2,29	med1= 19,30	med2= 20,57	DIF= 1,27	med1= 19,30	med2= 20,21	DIF= 0,92
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 19,30	med2= 21,35	DIF= 2,05	med1= 20,57	med2= 20,87	DIF= 0,30	med1= 20,57	med2= 20,94	DIF= 0,37
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 20,21	med2= 20,87	DIF= 0,66	med1= 20,21	med2= 21,35	DIF= 1,14	med1= 20,87	med2= 20,94	DIF= 0,07
	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88	QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			
168Cx168T									
med1= 21,35	med2= 20,94	-DIF= 0,42							
QME= 0,18	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,88							
Estatisticamente equivalentes									

Quadro A14. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série SO₃ (5,0%) das pastas (comparação com ela mesma).

SO ₃ (5,0%)	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 6,09	med2= 17,60	DIF= 11,51	med1= 6,09	med2= 18,00	DIF= 11,90	med1= 6,09	med2= 17,72	DIF= 11,63
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 6,09	med2= 19,46	DIF= 13,37	med1= 6,09	med2= 19,72	DIF= 13,63	med1= 6,09	med2= 20,17	DIF= 14,08
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 6,09	med2= 20,23	DIF= 14,13	med1= 17,60	med2= 18,00	DIF= 0,39	med1= 17,60	med2= 17,72	DIF= 0,12
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 17,60	med2= 19,46	DIF= 1,85	med1= 17,60	med2= 19,72	DIF= 2,11	med1= 17,60	med2= 20,17	DIF= 2,57
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 17,60	med2= 20,23	DIF= 2,62	med1= 18,00	med2= 17,72	-DIF= 0,28	med1= 18,00	med2= 19,46	DIF= 1,46
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 18,00	med2= 20,17	DIF= 2,17	med1= 17,72	med2= 19,72	DIF= 2,00	med1= 17,72	med2= 20,23	DIF= 2,51
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 19,46	med2= 19,72	DIF= 0,26	med1= 19,46	med2= 20,17	DIF= 0,71	med1= 19,72	med2= 20,23	DIF= 0,51
	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78	QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			
168Cx168T									
med1= 20,17	med2= 20,23	DIF= 0,06							
QME= 0,15	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,78							
Estatisticamente equivalentes									

As análises comparativas entre as séries, em todas as idades de realização do ensaio, estão apresentadas nos Quadros A15 e A16.

Quadro A15. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para as idades 1,28 e 56 dias nas pastas (comparação entre as quatro séries).

1	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 7,50	med2= 7,65	DIF= 0,15	med1= 7,50	med2= 8,23	DIF= 0,73	med1= 7,50	med2= 6,09	-DIF= 1,41
	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 7,65	med2= 8,23	DIF= 0,58	med1= 7,65	med2= 6,09	-DIF= 1,56	med1= 8,23	med2= 6,09	-DIF= 2,14
	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,20	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			
28	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 15,32	med2= 16,93	DIF= 1,61	med1= 15,32	med2= 18,64	DIF= 3,33	med1= 15,32	med2= 17,60	DIF= 2,28
	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,94	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,66	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,66
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 16,93	med2= 18,64	DIF= 1,71	med1= 16,93	med2= 17,60	DIF= 0,67	med1= 18,64	med2= 17,60	-DIF= 1,04
	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,94	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,94	QME= 0,27	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,94
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
56C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 17,88	med2= 17,47	-DIF= 0,42	med1= 17,88	med2= 19,30	DIF= 1,41	med1= 17,88	med2= 18,00	DIF= 0,11
	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 17,47	med2= 19,30	DIF= 1,83	med1= 17,47	med2= 18,00	DIF= 0,53	med1= 19,30	med2= 18,00	-DIF= 1,30
	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06	QME= 0,34	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,06
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
56T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 18,92	med2= 18,85	-DIF= 0,07	med1= 18,92	med2= 20,57	DIF= 1,65	med1= 18,92	med2= 17,72	-DIF= 1,20
	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 18,85	med2= 20,57	DIF= 1,72	med1= 18,85	med2= 17,72	-DIF= 1,13	med1= 20,57	med2= 17,72	-DIF= 2,85
	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88	QME= 18,92	q(4,16)= 4,05	DMS= 7,88
Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			

Quadro A16. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para as idades 84 e 168 dias nas pastas (comparação entre as quatro séries).

84C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 17,78	med2= 19,14	DIF= 1,36	med1= 17,78	med2= 20,21	DIF= 2,44	med1= 17,78	med2= 19,46	DIF= 1,68
	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,14	med2= 20,21	DIF= 1,08	med1= 19,14	med2= 19,46	DIF= 0,32	med1= 20,21	med2= 19,46	-DIF= 0,76
	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80	QME= 0,19	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,80
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			
84T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 17,90	med2= 19,26	DIF= 1,36	med1= 17,90	med2= 20,87	DIF= 2,97	med1= 17,90	med2= 19,72	DIF= 1,82
	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,26	med2= 20,87	DIF= 1,61	med1= 19,26	med2= 19,72	DIF= 0,46	med1= 20,87	med2= 19,72	-DIF= 1,15
	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57	QME= 0,10	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,57
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
168C	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 18,29	med2= 19,43	DIF= 1,14	med1= 18,29	med2= 21,35	DIF= 3,07	med1= 18,29	med2= 20,17	DIF= 1,88
	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,43	med2= 21,35	DIF= 1,93	med1= 19,43	med2= 20,17	DIF= 0,74	med1= 21,35	med2= 20,17	-DIF= 1,18
	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02	QME= 0,31	q(4,16)= 4,05	DMS= 1,02
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			
168T	Ref.(0,0%) x SO ₃ (0,5%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (1,0%)			Ref.(0,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,61	med2= 19,74	DIF= 0,13	med1= 19,61	med2= 20,94	DIF= 1,33	med1= 19,61	med2= 20,23	DIF= 0,62
	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (1,0%)			SO ₃ (0,5%) x SO ₃ (5,0%)			SO ₃ (1,0%) x SO ₃ (5,0%)		
	med1= 19,74	med2= 20,94	DIF= 1,20	med1= 19,74	med2= 20,23	DIF= 0,49	med1= 20,94	med2= 20,23	-DIF= 0,71
	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64	QME= 0,13	q(4,16)= 4,05	DMS= 0,64
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes			

IV. Análise dos valores obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmicos das argamassas

Nos Quadros A17 e A18, estão apresentados os testes realizados comparando as séries das argamassas com elas mesmas nas diferentes idades e diferentes condições de exposição.

Quadro A17. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série de areia natural das argamassas (comparação com ela mesma).

Areia Natural	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 16,83	med2= 28,17	DIF= 11,34	med1= 16,83	med2= 29,12	DIF= 12,29	med1= 16,83	med2= 30,34	DIF= 13,51
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 16,83	med2= 29,87	DIF= 13,04	med1= 16,83	med2= 30,64	DIF= 13,81	med1= 16,83	med2= 30,82	DIF= 13,99
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 16,83	med2= 32,37	DIF= 15,54	med1= 28,17	med2= 29,12	DIF= 0,95	med1= 28,17	med2= 30,34	DIF= 2,18
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 28,17	med2= 29,87	DIF= 1,71	med1= 28,17	med2= 30,64	DIF= 2,48	med1= 28,17	med2= 30,82	DIF= 2,65
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 28,17	med2= 32,37	DIF= 4,21	med1= 29,12	med2= 30,34	DIF= 1,22	med1= 29,12	med2= 29,87	DIF= 0,75
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 29,12	med2= 30,82	DIF= 1,69	med1= 30,34	med2= 30,64	DIF= 0,30	med1= 30,34	med2= 32,37	DIF= 2,03
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 29,87	med2= 30,64	DIF= 0,77	med1= 29,87	med2= 30,82	DIF= 0,94	med1= 30,64	med2= 32,37	DIF= 1,73
	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97	QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97
	Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente diferentes		
	168Cx168T								
	med1= 30,82	med2= 32,37	DIF= 1,56						
QME= 0,22	q(8,32)= 4,59	DMS= 0,97							
Estatisticamente diferentes									

Quadro A18. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para a série de areia artificial das argamassas (comparação com ela mesma).

Areia Artificial	1x28			1x56C			1x56T		
	med1= 18,14	med2= 33,31	DIF= 15,17	med1= 18,14	med2= 35,30	DIF= 17,16	med1= 18,14	med2= 35,33	DIF= 17,19
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x84C			1x84T			1x168C		
	med1= 18,14	med2= 35,86	DIF= 17,72	med1= 18,14	med2= 36,94	DIF= 18,81	med1= 18,14	med2= 37,06	DIF= 18,93
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	1x168T			28x56C			28x56T		
	med1= 18,14	med2= 38,54	DIF= 20,40	med1= 33,31	med2= 35,30	DIF= 1,99	med1= 33,31	med2= 35,33	DIF= 2,02
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x84C			28x84T			28x168C		
	med1= 33,31	med2= 35,86	DIF= 2,55	med1= 33,31	med2= 36,94	DIF= 3,63	med1= 33,31	med2= 37,06	DIF= 3,75
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	28x168T			56Cx56T			56Cx84C		
	med1= 33,31	med2= 38,54	DIF= 5,23	med1= 35,30	med2= 35,33	DIF= 0,03	med1= 35,30	med2= 35,86	DIF= 0,56
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente equivalentes			Estatisticamente equivalentes		
	56Cx168C			56Tx84T			56Tx168T		
	med1= 35,30	med2= 37,06	DIF= 1,76	med1= 35,33	med2= 36,94	DIF= 1,62	med1= 35,33	med2= 38,54	DIF= 3,21
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes		
	84Cx84T			84Cx168C			84Tx168T		
	med1= 35,86	med2= 36,94	DIF= 1,08	med1= 35,86	med2= 37,06	DIF= 1,20	med1= 36,94	med2= 38,54	DIF= 1,60
	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01	QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01
Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			Estatisticamente diferentes			
168Cx168T									
med1= 37,06	med2= 38,54	DIF= 1,48							
QME= 0,24	q(8,32)= 4,59	DMS= 1,01							
Estatisticamente diferentes									

Por fim, no Quadro 19 estão dispostos os testes realizados entre as séries de argamassas em todas as idades estudadas.

Quadro A19. Teste estatístico Tukey para análise dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico para as idades 1,28,56, 84 e 168 dias nas argamassas (comparação entre as duas séries).

1	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 16,83	med2= 18,14	DIF= 1,31
	QME= 0,37	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,88
	Estatisticamente diferentes		
28	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 28,17	med2= 33,31	DIF= 5,14
	QME= 0,18	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,62
	Estatisticamente diferentes		
56C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 29,12	med2= 35,30	DIF= 6,18
	QME= 0,24	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,72
	Estatisticamente diferentes		
56T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 30,34	med2= 35,33	DIF= 4,98
	QME= 0,86	q(2,8)= 3,26	DMS= 1,35
	Estatisticamente diferentes		
84C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 29,87	med2= 35,86	DIF= 5,99
	QME= 0,48	q(2,8)= 3,26	DMS= 1,01
	Estatisticamente diferentes		
84T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 30,64	med2= 36,94	DIF= 6,30
	QME= 0,42	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,94
	Estatisticamente diferentes		
168C	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 30,82	med2= 37,06	DIF= 6,25
	QME= 0,17	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,60
	Estatisticamente diferentes		
168T	Areia Natural x Areia Artificial		
	med1= 32,37	med2= 38,54	DIF= 6,17
	QME= 0,32	q(2,8)= 3,26	DMS= 0,82
	Estatisticamente diferentes		