

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SABRINA REQUIÃO PINTO

DURABILIDADE DE COMPÓSITOS COM CIMENTO SUPERSULFATADO E DE
CIMENTOS PORTLAND: ATAQUE POR SULFATOS, CARBONATAÇÃO E
PENETRAÇÃO DE CLORETOS

CURITIBA

2019

SABRINA REQUIÃO PINTO

DURABILIDADE DE MATRIZES CIMENTÍCIAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO
E DE CIMENTOS PORTLAND: ATAQUE POR SULFATOS, CARBONATAÇÃO E
PENETRAÇÃO DE CLORETOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros-Junior.

Coorientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz.

CURITIBA

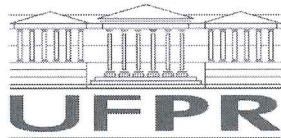
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- P659d Pinto, Sabrina Requião
Durabilidade de matrizes cimentícias de cimento supersulfatado e de cimentos portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos [recurso eletrônico] / Sabrina Requião Pinto – Curitiba, 2019.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil.
Orientador: Ronaldo Alves de Medeiros Junior.
Coorientadora: Caroline Angulski da Luz
1. Cimento Portland. 2. Cimento Supersulfatado. 3. Carbonatação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Medeiros Junior, Ronaldo Alves de. III. Luz, Caroline Angulski da. IV. Título.

CDD: 666.94

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL - 40001016049P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **SABRINA REQUIÃO PINTO** intitulada: **Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e cimentos Portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 18 de Março de 2019.

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MARIANA D OREY GAIVAO PORTELLA BRAGANÇA

Avaliador Interno

EDUARDO PEREIRA

Avaliador Externo (UEPG)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos diárias, por iluminar meu caminho e me dar forças para enfrentar qualquer desafio.

Aos meus pais, Maricelis e João Alceu, por todo o amor, incentivo, apoio e dedicação em todos os momentos da minha vida, buscando continuamente me proporcionar a melhor educação e os mais valiosos ensinamentos. Vocês são a fonte de toda a minha inspiração e o motivo pelo qual sempre busco ser uma pessoa melhor.

À minha irmã, Sara, pelo carinho, amor e por sempre acreditar e torcer por mim.

Ao Guilherme, pelo companherismo, amor, carinho, compreensão e por sempre estar ao meu lado e me incentivar na busca dos meus sonhos.

Ao meu orientador Prof. Ronaldo Alves de Medeiros-Junior e também à minha coorientadora Prof. Caroline Angulski da Luz, pelo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade e contribuições durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos professores Eduardo Pereira, Marcelo Medeiros e Mariana Bragança, por participarem da banca examinadora e pelas contribuições dadas à esse trabalho.

A todas as minhas amigas, Luiza, Thaisa, Vanessa, Valdirene, Gabriela, Celine, Paola, Taiane, Thaís e Thamires, pela amizade, apoio e por todos os momentos de alegria e descontração. Também ao meu amigo Diego, pela parceria e amizade.

Aos meus colegas e amigos do grupo de pesquisa, José Roberto, Ian, Alexandre, Felipe Gradin, Felipe Torres e Gabriel, pela inestimável ajuda e parceria ao longo de moldagens de corpos de prova e de diversos ensaios do programa experimental.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoa de Ensino Superior (CAPES), pelo apoio financeiro, em forma de bolsa, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária e ao Grupo de Pesquisa de Patologia e Reabilitação das Construções (UFPR) pela aquisição de equipamentos que foram utilizados no programa experimental.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC) e à Universidade Federal do Paraná (UFPR), por terem me ofertado a oportunidade de cursar mestrado numa instituição pública, gratuita e de qualidade.

Aos técnicos de laboratório, Ricardo e Janaíra, pelo auxílio no laboratório.

À Cia de Cimento Itambé pela doação de parte dos cimentos utilizados para a moldagem dos corpos de prova.

À Daher Tecnologia em Engenharia, por ter acreditado na relevância deste estudo e realizado o serviço de corte de corpos de prova desta pesquisa. Agradecimento especial à Eng. Luiza e ao técnico Adilson.

Ao Centro de Microscopia eletrônica (CME-UFPR), em especial aos técnicos Luis Gustavo, Deonir e Eduardo pelo auxílio prestado na preparação das amostras e realização das imagens. Da mesma forma, ao laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela realização dos ensaios de difração de raios X e ao laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pelos ensaios de fluorescência de raios X.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram ao longo desta caminhada.

Muito obrigada!

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Um considerável esforço tem sido realizado pela indústria de cimento para reduzir os impactos ambientais associados à sua produção. Entretanto, o cimento Portland ainda se mantém como um material com elevada taxa de emissão de CO₂. De forma paralela, houve o surgimento de um panorama de incentivo ao desenvolvimento tecnológico de alternativas mais sustentáveis ao cimento Portland, como o cimento supersulfatado. O cimento supersulfatado (CSS) é um aglomerante composto por alto teor de escória de alto forno ($\geq 75\%$), sulfato de cálcio (5-20%) e um ativador alcalino ($\leq 5\%$). Devido ao elevado consumo de subprodutos industriais, o CSS tem potencialidade de se apresentar como uma alternativa mais sustentável na produção de concretos. Entretanto, ainda há poucos estudos dedicados a essa tecnologia, principalmente nacionalmente. Diante disso, a presente pesquisa busca contribuir com o conhecimento sobre o CSS, sobretudo, em relação à durabilidade. Para isso, avaliou-se a durabilidade de compósitos cimentícios com CSS frente ao ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de íons cloreto. Como comparativo, também foram empregados no estudo os cimentos Portland CP V ARI e CP III RS, e diferentes relações água/cimento (0,40; 0,46 e 0,52). Para a realização dos ensaios foram confeccionadas amostras de concreto, argamassa e pasta. Também foram realizados ensaios de resistência à compressão, velocidade de propagação de pulso ultrassônico e absorção de água por imersão e por capilaridade. Para uma exploração mais ampla sobre a microestrutura das matrizes cimentícias, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Os resultados mostraram que o cimento supersulfatado apresentou penetrabilidade à íons cloreto muito baixa e excelente resistência ao ataque por sulfato de sódio, demonstrada pela estabilidade dimensional e de massa. Por outro lado, em relação ao sulfato de magnésio, mostrou-se menos resistente quando comparado com os cimentos Portland. Apesar de apresentar menores resistências à carbonatação e à compressão, para uma relação a/c igual a 0,40 o CSS atendeu os requisitos para uso estrutural e de desempenho, quanto à vida útil. Portanto, isso fornece um novo âmbito de estudo sobre a durabilidade do CSS e para o desenvolvimento de concretos adequados com CSS.

Palavras-chave: Cimento Supersulfatado. Cimento Portland. Durabilidade. Ataque por sulfatos. Carbonatação. Cloretos. Cimento sustentável.

ABSTRACT

A considerable effort has been made by the cement industry to reduce the environmental impacts associated with its production. Although, the Portland cement is still regarded a significant contributor to global CO₂ emissions. In this respect, there is a motivating outlook to technological development of eco-friendly alternatives for the conventional Portland cement, such as supersulfated cement. Supersulfated cement (SSC) is a binder comprised of blast furnace slag ($\geq 75\%$), calcium sulfate (5-20%) and an alkaline activator ($\leq 5\%$). Despite the high consumption of industrial by-products, SSC is a potential "low-CO₂" cement to use in concrete production. However, relatively few studies have focused on this technology, mainly nationally. In view of this, the aim of the present research is to contribute with knowledge about SSC, principally the durability performance. For this purpose, the durability of SSC cementitious composites was evaluated against sulfate attack, carbonation and chloride ingress. A comparative analysis was designed with Portland cement CP V ARI and CP III RS and different water/cement ratios (0.40, 0.46 and 0.52). The tests were conducted with concrete, mortar and paste samples. Moreover, compressive strength, ultrasonic pulse velocity and water absorption by immersion were also investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used for a more extensive investigation of the microstructure of the cementitious matrix. The results revealed that the supersulfated cement has a very low chloride ion penetrability and excellent performance against sodium sulfate attack due to dimensional and mass stability. Although in the magnesium sulfate SSC was poor resistant than Portland cements. A clear increase in carbonation and decrease in compressive strength was observed in SSC concrete. In spite of this, an adequate SCC concrete, from a strength class and service life point of view, was achieved with a water to cement ratio of 0.40. Therefore, this provides new scope for durability investigation of SSC, and for developing appropriate SSC concrete.

Keywords: Supersulfated cement. Portland cement. Durability. Sulfate attack. Carbonation. Chloride. Sustainable cement.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EMISSÃO DE CO ₂ EM FUNÇÃO DO TIPO DE CIMENTO	22
FIGURA 2 – IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO.....	23
FIGURA 3 – FOSFOGESSO <i>IN NATURA</i> E APÓS CALCINAÇÃO	29
FIGURA 4 – SEQUÊNCIA DE HIDRATAÇÃO DO CSS.....	31
FIGURA 5 – TAXA DE CALOR DE HIDRATAÇÃO EM FUNÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	32
FIGURA 6 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PASTAS PARA DIFERENTES FINURAS DE CIMENTOS.....	32
FIGURA 7 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM A INDICAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL (1).....	39
FIGURA 8 – CURVA DTA (E=ETRINGITA, MS=MONOSSULFATO, G=GIPSITA, FS=SAL DE FRIEDEL)	40
FIGURA 9 – TOTAL DE CARGA PASSANTE (C) PARA CONCRETOS COM 4 ANOS DE IDADE E TEORES DE 0 E 50 % DE ESCÓRIA.....	41
FIGURA 10 - TOTAL DE CARGA PASSANTE (C) PARA DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO.....	42
FIGURA 11 – TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA.....	43
FIGURA 12 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DE CLORETOS EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS.....	43
FIGURA 13 – FRAÇÃO CONVERTIDA DE HIDRATOS DEVIDO À CARBONATAÇÃO	46
FIGURA 14 – FORMAÇÃO TOTAL DE CARBONATOS PELA CARBONATAÇÃO DE PORTLANDITA E C-S-H EM PASTAS COM DIFERENTES TEORES DE ESCÓRIA E TEMPERATURA DE CURA	49
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DO PORO EM FUNÇÃO DA ZONA DA AMOSTRA.....	51
FIGURA 16 – PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TIPO DE FORMA	52

FIGURA 17 – EXPANSÃO LINEAR EM FUNÇÃO DO AUMENTO DE TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE SÓDIO E SULFATO DE MAGNÉSIO.....	56
FIGURA 18 – EXPANSÃO LINEAR PARA DIFERENTES CIMENTOS	58
FIGURA 19 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA DIFERENTES CIMENTOS	58
FIGURA 20 – ORGANOGRAMA DE ENSAIOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL.	65
FIGURA 21 – MATERIAIS CONSTITUINTES DO CIMENTO SUPERSULFATADO	66
FIGURA 22 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO	68
FIGURA 23 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COM COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (A) E 10.000 (B) VEZES.....	69
FIGURA 24 – CURVA GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	69
FIGURA 25 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO FOSFOGESSO CALCINADO À 650°C	71
FIGURA 26 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO MIÚDO (AREIA).....	73
FIGURA 27 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO GRAÚDO (BRITA Nº1)	74
FIGURA 28 – MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA. (A) MISTURA MECÂNICA. (B) ADENSAMENTO EM MESA VIBRATÓRIA. (C) CP’S COM FILME PLÁSTICO. (D) CURA EM CÂMARA ÚMIDA.....	77
FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ENSAIOS REALIZADOS A PARTIR DAS AMOSTRAS PERTENCENTES AOS GRUPOS A E B.....	78
FIGURA 30 – ENSAIO DE ESPALHAMENTO	79
FIGURA 31 – AMOSTRAS EM PASTA: (A) RECÉM MISTURADAS E (B) APÓS A DESMOLDAGEM	80
FIGURA 32 – CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CONCRETO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA	81
FIGURA 33 – ESQUEMA INDICATIVO DA POSIÇÃO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	83
FIGURA 34 – POSICIONAMENTO DO ELETRODO NAS MEIA CÉLULAS.....	85
FIGURA 35 – PROCEDIMENTO DE CORTE COM SERRA CIRCULAR DIAMANTADA.....	86

FIGURA 36 – ESQUEMA INDICATIVO DA POSIÇÃO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS	86
FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO EMPREGADO NO ENSAIO	87
FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEQUÊNCIA DE LEITURAS REALIZADAS PARA O ENSAIO DE CARBONATAÇÃO	89
FIGURA 39 – DISTRIBUIÇÃO DOS CP'S NO RECIPIENTE E ESTUFA	93
FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO DO PERÍODO DE AVALIAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS E TROCA DE SOLUÇÕES DE EXPOSIÇÃO	94
FIGURA 41 – ENSAIOS DO GRUPO A: (A) LEITURA DA DIMENSÃO LINEAR POR MEIO DE PÓRTICO COMPARADOR, (B) MEDIÇÃO DA MASSA EM BALANÇA E (C) INSPEÇÃO VISUAL	96
FIGURA 42 – ENSAIOS DO GRUPO B: (A) LEITURA DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA, (B) INSPEÇÃO VISUAL	96
FIGURA 43 – EXECUÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO À FLEXÃO E COMPRESSÃO	97
FIGURA 44 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 E 91 DIAS DE IDADE ...	100
FIGURA 45 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MESMO LOTE DE ESCÓRIA REALIZADOS EM MOMENTOS DIFERENTES. (A) ESTUDO DESENVOLVIDO POR RUBERT (2015). (B) PRESENTE ESTUDO.	102
FIGURA 46 – VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS	103
FIGURA 47 – MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO	105
FIGURA 48 – RELAÇÃO ENTRE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, AOS 28 E 91 DIAS.	106
FIGURA 49 – ANÁLISE VISUAL DE AMOSTRAS DA SÉRIE CSS52	107
FIGURA 50 – IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS CPV52, CPIII52 E CSS52	108
FIGURA 51 – ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO DOS CONCRETOS	112
FIGURA 52 – ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DOS CONCRETO ..	113
FIGURA 53 – TAXA DE ABSORTIVIDADE DOS CONCRETOS	114
FIGURA 54 – CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO E ABSORTIVIDADE	115
FIGURA 55 – CARGA PASSANTE TOTAL EM FUNÇÃO DO TIPO DE CIMENTO E RELAÇÃO A/C	116
FIGURA 56 – PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO EM FUNÇÃO DO TIPO DE CIMENTO E RELAÇÃO A/C	119

FIGURA 57 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS SÉRIES ESTUDADAS	120
FIGURA 58 – ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL PARA DIFERENTES COBRIMENTO E RESPECTIVO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS SÉRIES ESTUDADAS	122
FIGURA 59 – COMPARATIVO DE FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL. (A) e (B) FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL EM AMOSTRA CSS52. (C) FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL IDENTIFICADO POR TALERIO (2012).....	123
FIGURA 60 – EVOLUÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	125
FIGURA 61 – ANÁLISE COMPARATIVA DO PICO PRINCIPAL DA PORTLANDITA (34,1°2θ) EM AMOSTRAS NÃO CARBONATADAS (REFERÊNCIA) E CARBONATADAS.....	127
FIGURA 62 – ASPECTO VISUAL ANTES DA ASPERSÃO DE FENOLFTALEÍNA EM CORPO DE PROVA COM CIMENTO SUPERSULFATADO EXPOSTO À CARBONATAÇÃO POR 28 DIAS	130
FIGURA 63 – ASPECTO VISUAL ANTES E DEPOIS DA ASPERSÃO DE FENOLFTALEÍNA EM CORPO DE PROVA COM CSS EXPOSTO À CARBONATAÇÃO POR 28 DIAS	130
FIGURA 64 – FRENTE DE CARBONATAÇÃO VERIFICADA POR ASPERSÃO DE SOLUÇÃO DE FENOLFTALEÍNA APÓS 56 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	131
FIGURA 65 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS NÃO CARBONATADAS E CARBONATADAS APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	133
FIGURA 66 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AMOSTRAS EM CONCRETO NÃO CARBONATADA E CARBONATADAS	135
FIGURA 67 – IMAGEM DE MEV: AMOSTRA CSS52 CARBONATADA	137
FIGURA 68 – PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	138
FIGURA 69 – ESTIMATIVA DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 50 ANOS DE EXPOSIÇÃO À CARBONAÇÃO NATURAL EM AMBIENTE RURAL, URBANO E INDUSTRIAL	140
FIGURA 70 – VARIAÇÃO LINEAR RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ E MgSO ₄ AO LONGO DA EXPOSIÇÃO DURANTE 6 SEMANAS (NBR 13583/2014).....	142

FIGURA 71 – EXPANSÃO RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	143
FIGURA 72 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE Na ₂ SO ₄	145
FIGURA 73 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CP V ARI EXPOSTA À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	146
FIGURA 74 – ESTIMATIVA DO TEOR DE ALUMINA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA EMPREGADO EM DIFERENTES CIMENTOS CP III RS.	148
FIGURA 75 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE Na ₂ SO ₄	149
FIGURA 76 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CSS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE Na ₂ SO ₄	150
FIGURA 77 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE MgSO ₄	151
FIGURA 78 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ E MgSO ₄	152
FIGURA 79 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE MgSO ₄	153
FIGURA 80 – FORMAÇÃO DE BRUCITA SOBRE A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA CP V ARI EXPOSTA A SOLUÇÃO DE MgSO ₄	154
FIGURA 81 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE MgSO ₄	155
FIGURA 82 – ASPECTO VISUAL DE AMOSTRAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO EXPOSTAS À DIFERENTES SOLUÇÕES	156
FIGURA 83 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CSS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE MgSO ₄	157
FIGURA 84 – VARIAÇÃO DE MASSA RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	158
FIGURA 85 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	159
FIGURA 86 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	160
FIGURA 87 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTOS PORTLAND CP V ARI E CP III RS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	161

FIGURA 88 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CSS EXPOSTA A SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄	162
FIGURA 89 – VARIAÇÃO DE MASSA RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE MgSO ₄	163
FIGURA 90 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS APÓS 18 e 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO	164
FIGURA 91 – VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA AO LONGO DO PERÍODO DE EXPOSIÇÃO DE 12 SEMANAS EM FUNÇÃO DA SOLUÇÃO DE EXPOSIÇÃO	165
FIGURA 92 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CP VARI EXPOSTA À SOLUÇÃO DE MgSO ₄	167
FIGURA 93 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CP III RS EXPOSTA À SOLUÇÃO DE MgSO ₄	168
FIGURA 94 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CSS EXPOSTA À SOLUÇÃO DE MgSO ₄	169
FIGURA 95 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO ANTES DE DEPOIS DA EXPOSIÇÃO ÀS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na ₂ SO ₄ E MgSO ₄	169
FIGURA 96 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO ÀS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na ₂ SO ₄ E MgSO ₄	171

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO CIMENTO SUPERSULFATADO	25
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TEÓRICA DA GIPSITA.....	28
TABELA 3 – TIPOS DE ATIVADORES APLICADOS NA LITERATURA.	29
TABELA 4 – DADOS DAS PRINCIPAIS PESQUISAS SOBRE DURABILIDADE DE MATRIZES COM CIMENTO SUPERSULFATADO.....	36
TABELA 5 – RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO.....	44
TABELA 6 – ESTABILIDADE DAS FASES HIDRATADAS EM FUNÇÃO DO PH	46
TABELA 7 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS 1 ANO EM DIFERENTES SOLUÇÕES	61
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO	67
TABELA 9 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS CP V ARI E CP III RS	72
TABELA 10 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CIMENTOS CP V ARI E CP III RS	72
TABELA 11 – CONJUNTO DE NORMAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS	73
TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO DA AREIA NATURAL E DO AGREGADO GRAÚDO.....	73
TABELA 13 – NOMENCLATURA PARA REFERÊNCIA ÀS MISTURAS PRODUZIDAS	76
TABELA 14 – PROPRIEDADES DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO.....	77
TABELA 15 – CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS	80
TABELA 16 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO À CAPACIDADE DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO	87
TABELA 17 – CLASSIFICAÇÃO DOS GRUPOS DE AMOSTRAS E AVALIAÇÕES REALIZADAS.....	92
TABELA 18 – COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	93
TABELA 19 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 91 DIAS	103
TABELA 20 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO AOS 91 DIAS.....	104

TABELA 21 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE CARGA TOTAL PASSANTE	117
TABELA 22 – COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) ENTRE OS RESULTADOS DE CARGA PASSANTE TOTAL E OUTRAS PROPRIEDADES DO ESTUDO	124
TABELA 23 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO_2	126
TABELA 24 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	135
TABELA 25 – COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO DAS SÉRIES AVALIADAS ($mm.semana^{-0.5}$)	138
TABELA 26 – COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) ENTRE OS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO (84 DIAS) E OUTRAS PROPRIEDADES DO ESTUDO	141
TABELA 27 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (Na_2SO_4)	143
TABELA 28 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO ($MgSO_4$)	151
TABELA 29 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (Na_2SO_4).....	158
TABELA 30 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO ($MgSO_4$).....	163
TABELA 31 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE ULTRASSÔNICA APÓS EXPOSIÇÃO AO LONGO DE 12 SEMANAS	166
TABELA 32 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS EXPOSIÇÃO NAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na_2SO_4 E $MgSO_4$	170
TABELA 33 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO APÓS EXPOSIÇÃO NAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na_2SO_4 E $MgSO_4$	171
TABELA 34 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS	196
TABELA 35 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 91 DIAS	196

TABELA 36 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS AOS 28 DIAS	196
TABELA 37 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS AOS 91 DIAS	196
TABELA 38 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 42 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS).....	197
TABELA 39 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 120 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS).....	197
TABELA 40 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA RESULTANTE APÓS 120 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS).....	197
TABELA 41 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE ULTRASSÔNICA APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS).	197
TABELA 42 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)...	197
TABELA 43 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)	197
TABELA 44 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 28 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	198
TABELA 45 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 56 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	198
TABELA 46 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO ₂	198
TABELA 47 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AMOSTRAS CARBONATADAS E NÃO CARBONATADAS ..	198
TABELA 48 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE CARGA TOTAL PASSANTE	198

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVO.....	21
1.2	JUSTIFICATIVAS	21
2	CIMENTO SUPERSULFATADO.....	24
2.1	COMPONENTES.....	25
2.1.1	Escória de alto forno.....	25
2.1.2	Sulfato de cálcio	28
2.1.3	Ativador alcalino	29
2.2	MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIAS INICIAIS	30
3	DURABILIDADE DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS.....	35
3.1	PENETRAÇÃO DE CLORETOS	37
3.2	CARBONATAÇÃO.....	44
3.3	ATAQUE POR SULFATOS	52
3.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	63
4.1	MATERIAIS	66
4.1.1	Cimento supersulfatado.....	66
4.1.1.1	Escória de alto forno.....	67
4.1.1.2	Sulfato de cálcio	69
4.1.1.3	Ativador alcalino - Cimento Portland de alta resistência inicial.....	71
4.1.2	Cimentos Portland	71
4.1.3	Agregados	72
4.1.4	Água	74
4.2	PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	75
4.2.1	Concreto	75
4.2.2	Argamassa	78
4.2.3	Pasta	80
4.3	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO	80
4.3.1	Resistência à compressão.....	81
4.3.2	Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.....	81
4.3.3	Microscopia eletrônica por varredura.....	82

4.4	ENSAIOS DE DURABILIDADE	83
4.4.1	Absorção de água por imersão e por capilaridade	83
4.4.2	Penetração de cloretos	85
4.4.3	Carbonatação	88
4.4.4	Ataque por sulfatos	91
4.5	MÉTODO DE ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	98
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO	100
5.1.1	Resistência à compressão.....	100
5.1.2	Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.....	103
5.1.3	Microscopia eletrônica por varredura.....	107
5.1.4	Síntese dos resultados	110
5.2	DURABILIDADE	111
5.2.1	Absorção de água por imersão e por capilaridade	111
5.2.2	Penetração cloretos.....	116
5.2.3	Carbonatação	125
5.2.4	Ataque por sulfatos (sódio e magnésio)	141
5.2.5	Síntese dos resultados	172
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	175
6.1	CONCLUSÕES.....	175
6.2	PRODUÇÕES CIENTÍFICAS PUBLICADAS OU EM ANDAMENTO	176
6.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	177
	REFERÊNCIAS	179
	ANEXO A	196

1 INTRODUÇÃO

A busca pela inovação sempre esteve presente no desenvolvimento do concreto, material amplamente empregado na construção civil, e do seu principal componente, o cimento Portland. Atualmente, esse processo atrela-se aos desafios energéticos constituídos pela ampliação do consumo de recursos naturais e pela necessidade de limitar a emissão de poluentes.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), para se alcançar a sustentabilidade na indústria do cimento e do concreto é necessário seguir os seguintes processos: a redução do consumo de cimento Portland no concreto, a redução do concreto nas estruturas e a redução do teor de clínquer no cimento.

Nesse contexto, há também a possibilidade de busca de novos materiais que possam substituir o cimento Portland como, por exemplo, o cimento supersulfatado (CSS), que se mostra uma alternativa promissora de baixa produção de CO₂. O CSS consiste em um aglomerante livre ou com baixos teores de cimento Portland, o qual é composto por escória de alto forno ($\geq 75\%$), sulfato de cálcio (5 a 20%) e um ativador alcalino (0 a 5%) (EN, 2010; JUENGER *et al.*, 2011). Entretanto, é notável na indústria da construção civil a existência de dificuldades na plena aceitação de novos materiais, tanto por parte dos profissionais atuantes na área, quanto por seus consumidores finais. Além disso, a questão da ausência ou incompatibilidade de normas técnicas para o estudo e certificação de novos materiais torna-se outro obstáculo nesse cenário.

Diante dessa perspectiva, o estudo da durabilidade de concretos produzidos com cimento supersulfatado apresenta-se como uma perspectiva de colaboração no processo de afirmação da sua viabilidade técnica. Portanto, mesmo que haja um fator relevante de redução das emissões de CO₂, é importante validar se as propriedades no estado fresco e endurecido, sobretudo acerca do seu desempenho ao longo da sua vida útil, também se apresentam dentro dos parâmetros de uso aceitáveis.

A durabilidade de um material pode ser definida em função da sua interação com o meio ao qual está inserido. Segundo Roque e Moreno Junior (2005), o conhecimento a partir do uso de materiais e componentes tradicionais permite a obtenção de dados para a sua estimativa de vida útil. Contudo, no caso de materiais e componentes de características novas, é necessário recorrer a métodos de ensaio que simulem o seu emprego em obra. A compreensão científica é uma das etapas

necessárias para confirmar a viabilidade da produção de novos materiais em escala industrial.

Desse modo, o principal questionamento a orientar o presente estudo refere-se à capacidade do cimento supersulfatado de produzir compósitos cimentícios com durabilidade em níveis adequados tal como o cimento Portland.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a durabilidade de matrizes cimentícias confeccionadas com cimento supersulfatado e cimentos Portland convencionais, para efeito comparativo.

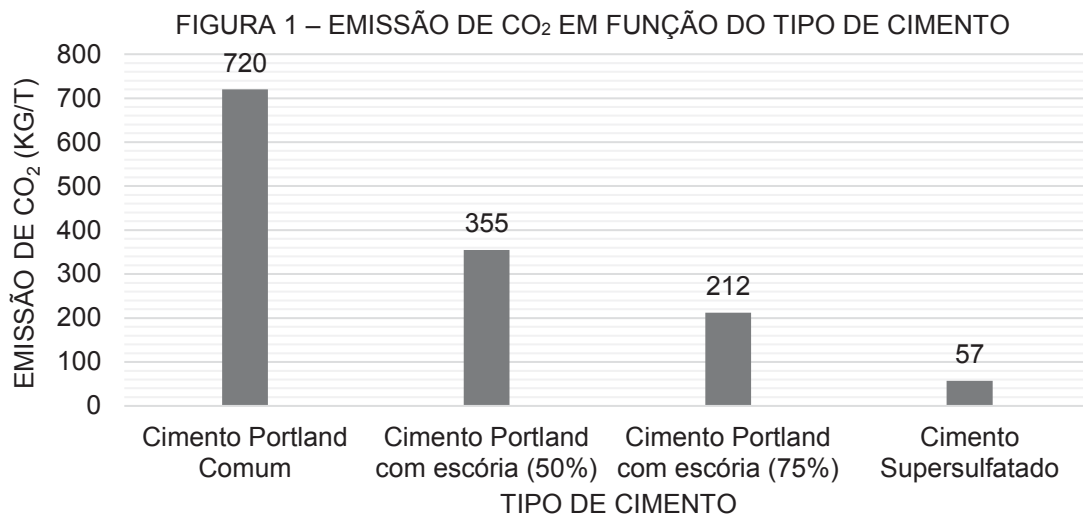
Para se alcançar o objetivo geral, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os concretos produzidos por meio do estudo de propriedades físico-mecânicas (resistência à compressão e velocidade de propagação ultrassônica);
- Avaliar a durabilidade frente a diferentes mecanismos de agressividade como: ataque por sulfatos, carbonatação, penetração de íons cloreto. De forma complementar, avaliar a absorção de água por imersão e por capilaridade.
- Avaliar o efeito da variação da relação água/cimento (a/c) nos concretos compostos com diferentes cimentos;
- Verificar o desenvolvimento da microestrutura e a sua relação com as propriedades físico-mecânicas e de durabilidade.

1.2 JUSTIFICATIVAS

Com base nos estudos elaborados por Angulski da Luz e Hooton (2015), Gracioli *et al.* (2017), Rubert *et al.* (2018) e Homrich *et al.* (2018), identifica-se a necessidade de uma contribuição para o conhecimento da durabilidade de matrizes cimentícias com cimento supersulfatado. Os estudos supracitados foram desenvolvidos na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Pato Branco. Este trabalho justifica-se primeiramente como um incentivo ao desenvolvimento tecnológico do cimento supersulfatado, sobretudo no âmbito nacional.

Em 2013, o consumo per capita de cimento no Brasil alcançou 353 kg/hab.ano, o maior valor registrado desde o início da série histórica, em 1965 (SNIC, 2014). De acordo com a base de dados do *Getting the Numbers Right* (GNR) (2015), para cada t de cimento produzido, estima-se que foram emitidos 595 kg de gás carbônico (CO₂), no ano de 2014. Estima-se que a produção do cimento supersulfatado (0 a 5% de clínquer) promova reduções de emissão de CO₂ de 92%, 84% e 73%, quando comparado aos cimentos Portland comum (90% de clínquer), cimento Portland com escória (50% de escória e 40% de clínquer) e cimento Portland de escória (75% de escória e 20% de clínquer), respectivamente (FIGURA 1) (NOVAK, SCHNEIDER e LANG, 2005).



FONTE: adaptado de Novak, Schneider e Lang (2005).

Além de demandar baixa quantidade de clínquer, o CSS emprega, em geral, subprodutos e resíduos industriais em sua composição, como a escória de alto forno e o fosfogesso (fonte de sulfato de cálcio). Segundo o Instituto Aço Brasil (2017), em 2016, cerca de 99% da produção de escória de alto forno teve como destino a produção de cimento. Nesse mesmo ano, também foi registrado a geração de 18,3 milhões t coprodutos e resíduos diretos oriundos do setor siderúrgico, sendo 41,9% de escória de alto forno. Em relação ao fosfogesso, estima-se que no Brasil sejam produzidas cerca de 5,6 milhões t a cada ano (SILVA e GIULIETTI, 2010); entretanto, o seu reaproveitamento ainda é considerado baixo. De acordo com Silva e Giulietti (2010), reaproveita-se no Brasil apenas 50% do fosfogesso produzido, sendo que o restante acaba por demandar áreas para disposição em pilhas muitas vezes sem tratamento adequado.

O desenvolvimento tecnológico também se associa à economia de um país. Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) (2014), no ano de 2013 foram produzidas cerca de 70 milhões t cimento, das quais somente 22 mil t foram destinadas à exportação, e foram importadas mais de 1 milhão t. A FIGURA 2 apresenta os dados de importação e exportação no período de 2007 a 2013.



FONTE: adaptado de SNIC (2014).

A partir dos dados apresentados, identifica-se uma oportunidade a longo prazo de oferta de novas tecnologias cimentícias, como o cimento supersulfatado, visando tanto o atendimento da demanda nacional, quanto uma maior inserção no mercado internacional, principalmente da América Latina. Diante desse contexto, conclui-se que o presente estudo é justificado pela necessidade de busca e afirmação de novos materiais que aliem soluções ambientalmente responsáveis ao desenvolvimento econômico e social do país.

2 CIMENTO SUPERSULFATADO

O cimento supersulfatado (CSS) foi desenvolvido e, posteriormente, patenteado em 1908 pelo químico alemão Hans Kühl. As primeiras produções ocorreram em 1914, na Alemanha, e em 1932, na França e Bélgica (AÏTCIN, 2008). O desenvolvimento do CSS baseou-se na descoberta de que as propriedades hidráulicas das escórias de alto-forno solidificadas em estado vítreo poderiam ser ativadas tanto por materiais básicos, tal como o hidróxido de cálcio, como também por materiais sulfáticos, como a gipsita (WOLTRON, 2009). Após a Segunda Guerra mundial, houve um aumento em sua aplicação devido à escassez de clínquer de cimento Portland (JUENGER *et al.*, 2011). Entretanto, na década de 1970, registrou-se o seu desaparecimento no mercado, motivado a princípio pela alteração da composição química da escória, especificamente dos teores de Al_2O_3 , ocasionada pela mudança das matérias primas empregadas nos processos siderúrgicos (NOVAK, SCHNEIDER e LANG, 2005; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008). A demanda por cimentos que apresentassem tempo de pega mais curto e permitissem, assim, a antecipação da desforma, também é indicada como um fator que desfavoreceu o uso do CSS (EN, 2010).

Atualmente há registros em alguns países da produção de cimento supersulfatado em escala industrial. Um exemplo vêm da empresa austríaca *WopFinger Baustoffindustries*, que após um longo período de estudos tecnológicos, desenvolveu e patenteou seu produto em mais de 50 países, conhecido comercialmente por SLAGSTAR® (NOVAK, SCHNEIDER e LANG, 2005).

Em virtude da reduzida emissão de gases poluentes na etapa de produção, o cimento supersulfatado ganhou nova atenção, demonstrada na Europa pela publicação da EN 15743 (EN, 2010) que aborda aspectos de composição, especificações e critérios de conformidade. A elaboração da referida norma orientou-se na norma francesa NF P15-313. Uma das mudanças identificada foi o aumento da relação água/cimento especificada para o ensaio de resistência mecânica de 0,40 para 0,50 (PHELIPOT-MARDELÉ *et al.*, 2015). Na Índia, a IS 6909 (2016) é a responsável pelas diretrizes e requisitos de composição, produção e ensaios.

A seguir são apresentados alguns aspectos principais sobre o cimento supersulfatado.

2.1 COMPONENTES

O cimento supersulfatado é obtido pela mistura de um teor superior a 75% de escória granulada de alto forno, 5 a 20% de sulfato de cálcio e cerca de 5% de ativador alcalino (EN, 2010; JUENGER *et al.*, 2011). Em geral, apresenta finura de 400 a 500 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ (NEVILLE, 2015), enquanto que nos cimentos Portland, essa finura é da ordem de 280-550 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ (OLIVEIRA e BARBOSA, 2006). A norma europeia EN 15743 (EN, 2010) estabelece os teores para os componentes principais e complementares do cimento supersulfatado, conforme TABELA 1. Neste caso, a norma especifica o cimento Portland como o ativador alcalino.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO CIMENTO SUPERSULFATADO

Constituintes Principais		Constituintes Adicionais	
Escória de Alto Forno	Sulfato de cálcio	Cimento Portland	Outros ⁽¹⁾
> 75%	5 < sc < 20%	0 < K < 5%	3 < A < 5%

⁽¹⁾ Minerais inorgânicos de origem natural ou inorgânicos derivados do processo de produção de cimento.
 FONTE: EN 15743 (2010).

Na sequência, são detalhados os materiais que constituem o CSS.

2.1.1 Escória de alto forno

Segundo definição presente na norma NBR 5019 (ABNT, 2001), escória é um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, que em geral contém sílica e se torna sólido à temperatura ambiente. A escória de alto forno é um subproduto obtido a partir da fabricação do ferro gusa, a qual consiste em uma liga de ferro-carbono utilizada como um insumo na produção de aço. A composição da escória pode diferenciar-se em função da matéria prima inicial, mas apresenta em geral elevados teores de sílica (SiO_2) e de óxido de cálcio (CaO), e em menores teores, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Morfologicamente, assemelha-se aos cimentos Portland, com geometria de partícula angular e subangular. Hooton e Emery (1990)¹ *apud* Babu e Kumar (2000) observaram que as propriedades que influenciam a sua reatividade são: grau de cristalinidade, composição química, composição mineralógica, finura e tipo de ativação fornecida.

¹ HOOTON, R. D.; EMERY, J. J. Sulfate resistance of a Canadian slag cement. ACI Materials Journal, v. 87, n. 6, p. 547–555, 1990.

A partir de uma ampla revisão bibliográfica acerca da formação química da escória, John (1995) concluiu (1995, p. 42):

- a) A escória granulada vítrea é formada por uma cadeia de estrutura polimérica aleatória de átomos com número de coordenação igual a 4. Estes átomos são ligados por pontes covalentes de oxigênio. Todo o silício e uma parte variável do alumínio e do magnésio são formadores de cadeia.
- b) Os átomos modificadores, com número de coordenação igual a seis, quebram esta cadeia polimérica. Isto ocorre porque o equilíbrio de cargas exige que alguns oxigênios próximos não liguem dois átomos formadores da cadeia.
- c) O cálcio e uma parcela variável do alumínio e do magnésio são os principais modificadores da cadeia, que conferem a reatividade para o vidro.

Conforme o referido autor, a escória de alto forno é um líquido viscoso à temperatura entre 1350°C e 1500°C e apresenta energia térmica de aproximadamente 1700 kJ.kg⁻¹. A organização atômica nesta fase tem grande importância, pois na forma cristalina a escória não irá possuir capacidade aglomerante. Entretanto, caso seja promovido um resfriamento suficientemente rápido, o qual impeça que os íons se organizem de forma cristalina, é obtida uma estrutura vítrea. Nesse processo, a estrutura vítrea das escórias retém a energia de cristalização de aproximadamente 200 kJ.kg⁻¹ (SMOLCZYK, 1980², *apud* JOHN, 1995); deste modo, apresentam nível de energia superior à dos cristais, o que explica termodinamicamente o seu poder aglomerante, visto que os compostos hidratados apresentam menor nível de energia.

Nesse sentido, o processo de resfriamento empregado tem reflexos nas principais características e, por consequência, na sua empregabilidade. O resfriamento brusco por jato de água é o mais empregado atualmente no Brasil. Durante este processo, devido a rápida solidificação da escória, impede-se a formação de núcleos cristalinos, mantendo assim a sua hidraulicidade (ALMEIDA, 2014). Apesar de não haver norma específica brasileira para escória de alto forno, sua classificação e exigência quanto a composição química são abordadas na NBR 5735 (ABNT, 1991b), conforme Equação (1).

² SMOLCZYK, H. G. Physical and chemical phenomena of carbonation. In: RILEM symposium on carbonation of concrete. 1976.

$$(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 > 1 \quad (1)$$

Para o uso em cimento supersulfatado, a norma EN 15743 (EN, 2010) especifica escórias de alto forno que apresentem propriedades hidráulicas ao serem adequadamente ativadas. Além disso, a referida norma especifica duas proporções químicas, conforme Equações (2) e (3).

$$(CaO + MgO) / SiO_2 > 1 \quad (2)$$

$$(CaO + MgO + SiO_2) / \text{Massa total} > 2/3 \quad (3)$$

A primeira proporção química (Equação (2)) refere-se à basicidade da escória, dada pela relação entre o teor de óxidos básicos e óxidos ácidos. Caso a relação $(CaO+MgO)/SiO_2$ seja superior a 1, a escória é básica; caso contrário, ela é classificada como ácida. Ainda em relação a sua composição química, verifica-se na literatura que são sugeridos teores mínimos de Al_2O_3 para que a escória desenvolva propriedade cimentantes satisfatórias, quando ativada. A exemplo, Talling e Brandstetr (1989) recomendam o uso de escórias com 12% a 15% de Al_2O_3 .

Do ponto de vista físico, a escória desenvolve propriedades cimentantes adequadas quando passa por moagem até atingir uma superfície específica (finura Blaine) de 400 a 500m².kg⁻¹ (MEHTA e MONTEIRO, 2014). De fato, quanto maior a superfície específica apresentada pela escória, maior será a velocidade das suas reações de hidratação. Entretanto, um processo de moagem mais prolongado pode não apresentar vantagem do ponto de vista econômico. Nesse sentido, Öner, Erdogan e Günlü (2003) avaliaram o efeito da finura (300, 400, 500 e 600 m².kg⁻¹) dos componentes de cimento com escória de alto forno na resistência mecânica. Os autores verificaram que para um aumento de finura do clínquer (300 para 400 m².kg⁻¹), mantendo-se a mesma finura de escória (400 m².kg⁻¹), houve um ganho de resistência de 3 N.mm⁻², aos 2 dias. Por outro lado, o mesmo acréscimo de finura para a escória, dada uma finura de clínquer constante, promoveu um ganho menor, de 1,43 N.mm⁻². Diante disso, verifica-se a importância de uma análise prévia sobre as características da escória, que orientarão o tratamento necessário, promovendo assim o melhor aproveitamento da escória como material ligante.

2.1.2 Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio pode ser obtido a partir de fontes naturais, como a gipsita, ou a partir de fontes alternativas oriundas de subprodutos ou resíduos industriais, como o fosfogesso. A gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que apresenta facilidade de desidratação e rehidratação. Na TABELA 2 é apresentada a composição química teórica da gipsita, conforme apresentado por Baltar, Bastos e Luz, (2005).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TEÓRICA DA GIPSITA.

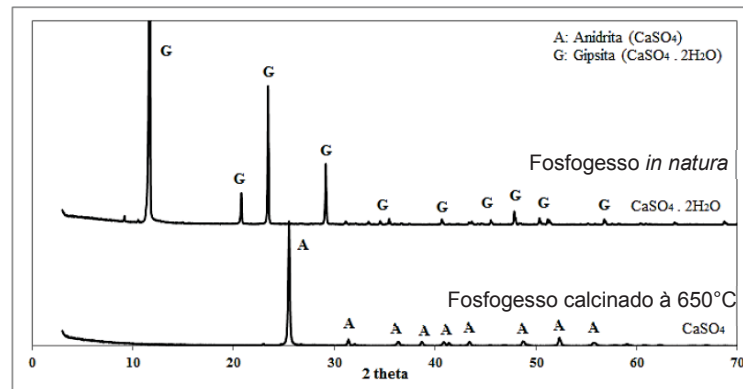
Composto	Composição (%)
CaO	32,5
SO ₃	46,6
H ₂ O	20,9

FONTE: Baltar, Bastos e Luz (2005).

O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes e é obtido por meio da produção de ácido fosfórico, a partir da reação entre a apatita e o ácido sulfúrico. Segundo Silva e Giuletta (2010), as condições operacionais desta reação influenciam o nível de hidratação do fosfogesso obtido: anidrito, hemihidrato e dihidrato. Os autores acrescentam que as características cristalográficas e propriedades termodinâmicas são alteradas significativamente pelo grau de hidratação do sulfato de cálcio. Além disso, a elevação do teor de água combinada (água de cristalização) tende a aumentar a célula unitária e diminuir a energia livre de formação das fases cristalinas de sulfato de cálcio, ou seja, promovendo maior estabilidade dessas fases.

Segundo Gracioli (2016), a disponibilidade de reação do sulfato de cálcio com a escória, diretamente relacionada com a sua solubilidade, é que vai orientar a sua função na composição de um cimento supersulfatado. Melo Neto (2002) comenta que o sulfato de cálcio é empregado como espécie química complementar, pois não eleva significativamente o pH das escórias.

Gracioli *et al.* (2017), mediante análise de difração de raios X (DRX), verificaram que a calcinação à 650°C do fosfogesso *in natura* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi eficaz para a obtenção de fosfogesso anidro (CaSO_4). Conforme a FIGURA 3, inicialmente têm-se a predominância de picos de gipsita que, após o processo de calcinação, são substituídos por picos de anidrita.

FIGURA 3 – FOSFOGESSO *IN NATURA* E APÓS CALCINAÇÃO

FONTE: Gracioli *et al.* (2017).

2.1.3 Ativador alcalino

O processo de mistura composta apenas por escória e água tende a apresentar uma hidratação tão baixa, que geralmente é necessária adicionar um ativador para acelerar as reações de hidratação. No caso do cimento supersulfatado, a função do ativador alcalino é elevar o pH da matriz, para permitir a degradação da película protetora dos grãos da escória de alto forno e facilitar a dissolução (JUENGER *et al.*, 2011).

A definição das necessidades de uso de ativador alcalino é influenciada principalmente pelas características da escória. De acordo com Voinovitch *et al.* (1980³ *apud* MELO NETO, 2002), a ativação deve permitir que o pH atinja um valor superior a 12,6. A TABELA 3 reúne tipos de ativadores empregados em estudos na literatura (RUBERT, 2015).

TABELA 3 – TIPOS DE ATIVADORES APLICADOS NA LITERATURA.

Tipo de ativador	Teor	Fonte
KOH	0,5% ⁽¹⁾	(GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> , 2008)
Cimento Portland Comum (CPC)	5% ⁽¹⁾	(GROUNDS, NOWELL e WILBURN, 1994) (DUTTA e BORTHAKUR, 1990) (MEHROTRA <i>et al.</i> , 1982)
NaOH	4 mol/L – equivalente à 3% ⁽¹⁾	(WANG e SCRIVENER, 1995)
Cal/ Resíduo de Cal	1% ou 2-10% ⁽¹⁾	(MUN <i>et al.</i> , 2007)
Ca(OH) ₂ – Cal hidratada	2% ⁽¹⁾	(MAJUMDAR, SINGH e EVANS, 1981)

⁽¹⁾Teor integrante da massa total de aglomerante

FONTE: Adaptado de Rubert (2005).

³ VOINOVITCH, I.; RAVERDY, M.; DRON, R. Slag cement without clinker. In: Proceedings of International Congress on the Chemistry of Cements. p. 122-127, 1980.

Observa-se que há um maior uso do cimento Portland como ativador, porém, destaca-se que ainda há poucos estudos direcionados no efeito do ativador nas propriedades das matrizes cimentícias, em especial, em relação à durabilidade. Portanto, ainda não há consenso sobre qual ativador promove melhor desempenho ao cimento supersulfatado.

2.2 MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIAS INICIAIS

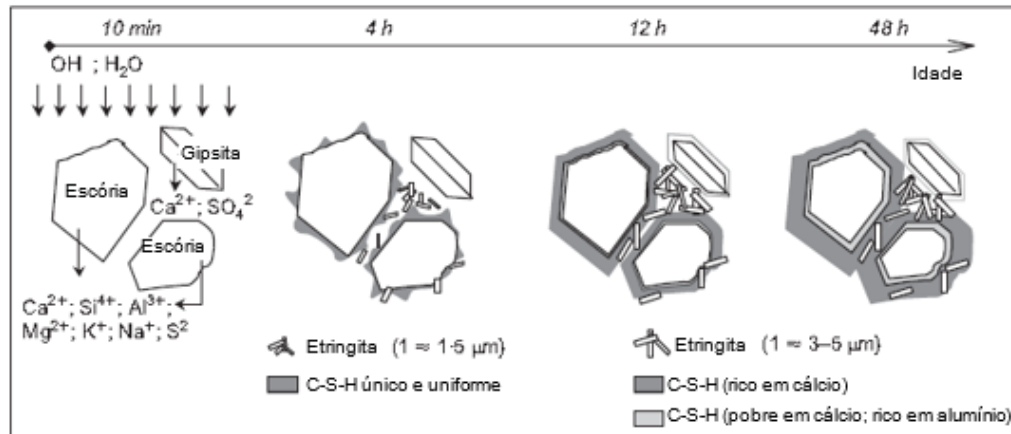
O cimento supersulfatado apresenta diferenças no seu mecanismo de hidratação quando comparado ao cimento Portland, no qual os mecanismos de reação são ativados principalmente por álcalis. Na hidratação do CSS, além de uma fonte alcalina (clínquer, por exemplo), a ativação se dá também pela fonte de sulfato de cálcio. Considerando um CSS contendo cimento Portland como ativador, a partir do contato do CSS com a água de amassamento, inicia-se a reação de hidratação do cimento Portland, a qual libera ao meio hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Com o aumento da alcalinidade, há a quebra das ligações dos compostos constituintes da escória ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{C}_5\text{S}_3\text{A}$). Os principais produtos formados com a interação entre os íons provenientes da dissolução da escória e a fonte de sulfato de cálcio (CaSO_4) são a etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme apresentado pela Equação (4) (MIDGLEY e PETTIFER, 1971; GROUNDS, NOWELL e WILBURN, 1994).



Investigações microestruturais realizadas por Matschei, Bellmann e Stark (2005) mostraram que após 4 horas de hidratação, a presença de cristais de etringita ($l \leq 1,5 \mu\text{m}$) distribuídos de forma não homogênea e a formação de estruturas de C-S-H sobre os grãos de escória foram identificadas. Depois de 12 horas, observou-se desta vez que todos os grãos de escória foram cobertos por C-S-H e houve o crescimento dos cristais de etringita ($4 \mu\text{m}$). Após 48 horas, identificou-se uma clara densificação da matriz, com a formação de estruturas menores de C-S-H em torno dos cristais de etringita, os quais não apresentaram maior crescimento. Os autores também verificaram a formação de duas camadas distintas de C-S-H: uma externa, contendo maior teor de cálcio ($\text{Ca}/\text{Si}=1,4$), e outra interna, com menor teor

(Ca/Si=1,2). A FIGURA 4 apresenta uma representação da sequência de hidratação identificada pelos referidos autores.

FIGURA 4 – SEQUÊNCIA DE HIDRATAÇÃO DO CSS

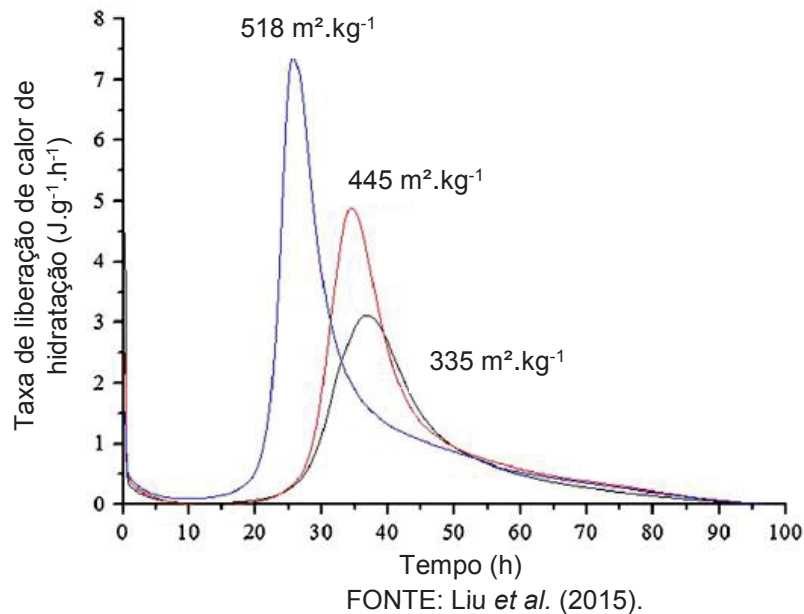


FONTE: Matschei, Bellmann e Stark (2005).

O processo de hidratação dos compostos cimentícios em geral é influenciado por diversos fatores. Nesse contexto, Angulski da Luz e Hooton (2015) avaliaram as implicações da temperatura da cura de argamassas com cimento supersulfatado e concluíram que o CSS composto de escória com alto teor de alumina obteve maiores resistências à compressão aos 7 dias, para todas as temperaturas avaliadas (13, 23, 38, 50°C), em comparação ao CSS composto de escória com baixo teor de alumina. Dutta e Borthakur (1990), ao empregar escória com alto teor de alumina (27%), verificaram que uma faixa ótima de sulfato de cálcio de 15 a 20% foi a que promoveu as maiores resistências à compressão.

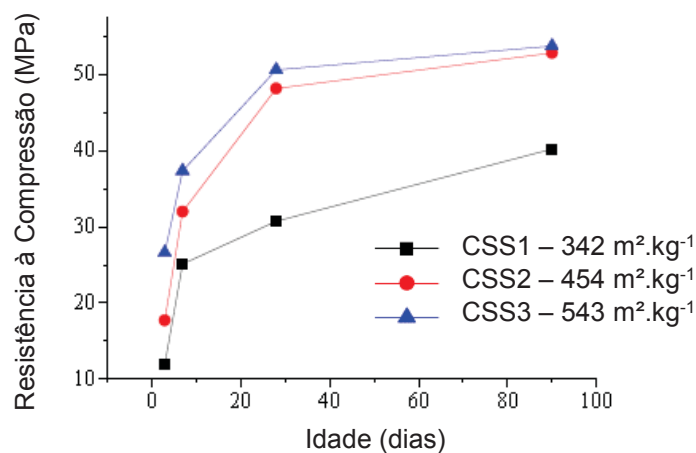
Liu *et al.* (2015), ao avaliarem a evolução da taxa de calor de hidratação tendo como principal variável a área de superfície específica do CSS (335 m².kg⁻¹, 445 m².kg⁻¹ e 518 m².kg⁻¹), constataram que houve um aumento na taxa de calor de hidratação com o aumento da finura, conforme FIGURA 5; porém, muito inferior quando comparado ao cimento Portland. Além disso, segundo os autores, o processo de hidratação do CSS pode ser subdividido em três etapas: (I) nucleação e aumento dos cristais; (II) reações de interface; e (III) difusão. Com o aumento da finura do cimento, as etapas I e II foram gradualmente encurtadas e a etapa III foi prolongada.

FIGURA 5 – TAXA DE CALOR DE HIDRATAÇÃO EM FUNÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA



Jun, Baoying e Yuxin (2014) complementam que o aumento de finura também proporcionou um acréscimo na resistência à compressão. Aos 90 dias, as pastas CSS2 e CSS3, com superfícies específicas de $454 m^2.kg^{-1}$ e $543 m^2.kg^{-1}$, respectivamente, obtiveram valores próximos de resistência, porém com intervalo de aproximadamente 10 MPa em relação a pasta CSS1, com superfície específica de $342 m^2.kg^{-1}$ (FIGURA 6).

FIGURA 6 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE PASTAS PARA DIFERENTES FINURAS DE CIMENTOS



Gracioli *et al.* (2017) estudaram o uso de diferentes teores de fosfogesso (10 e 20%) e de ativador alcalino (0,2%; 0,5%; e 0,8% de KOH) em cimentos supersulfatados ao avaliarem a resistência mecânica e o processo de hidratação. A taxa de hidratação mostrou-se lenta e mais influenciada pelo teor de ativador alcalino

do que de sulfato de cálcio. As séries compostas de 0,5% de ativador alcalino não apresentaram picos de hidratação evidente. Foi constatado também que o excesso de ativador alcalino implicou na queda da resistência na série de menor teor de sulfato de cálcio (10%). Por outro lado, na série com alto teor de sulfato de cálcio (20%), houve instabilidade da etringita.

Em seu estudo, Ding *et al.* (2014) contemplaram a avaliação das propriedades mecânicas e da microestrutura de concretos produzidos com cimento supersulfatado composto de 45% de fosfogesso, 48% de escória granulada de alto forno, 2% de escória de aciaria e 5% de clínquer. Vale destacar que apesar de empregarem uma composição fora das faixas comumente encontradas na literatura, os autores consideraram tal composição um cimento supersulfatado. Outras duas séries também foram avaliadas para efeito comparativo: concreto com cimento Portland (CP) e concreto com cimento Portland composto com escória (CPC). Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que nas primeiras idades, a hidratação do CSS foi lenta e obteve pouco ganho de resistência, devido à elevada quantidade de sulfato de cálcio na forma di-hidratada, capaz de retardar o tempo de endurecimento (12,4 MPa aos 3 dias). Com o avanço da hidratação, os produtos formados tornam a pasta mais densa, possibilitando ganhos de resistência mais expressivos nas idades mais tardias (38,6 MPa aos 28 dias). As microanálises evidenciaram maior presença de etringita e C-S-H e menor presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no CSS. Na análise das pastas cimentícias, a composta por CSS mostrou-se mais porosa, contudo, com maior quantidade de microporos e uma distribuição diametral principalmente entre 5-50 nm e 100-1000 nm. Os autores explicam que, inicialmente, formam-se o C-S-H na forma de gel e etringita em formas de agulhas, resultando em maior porosidade. A partir de 28 dias, a quantidade de C-S-H aumenta consideravelmente e, ao se entrelaçar com os cristais de etringita, formaram uma estrutura mais densa.

Em relação à ativação com cimento Portland, não há um consenso entre pesquisadores sobre o efeito do respectivo teor empregado. Bijen e Niel (1981) identificaram um efeito negativo no desenvolvimento da resistência mecânica com o aumento do teor empregado (2% para 5%). Jain e Garg (2015) estudaram 3 teores de ativação com cimento Portland (5, 7 e 10%) e observaram um ganho de resistência entre o primeiro e segundo teores, seguido por um decréscimo ao aumentar para 10%. Recentemente, Bazaldúa-Medellín *et al.* (2015) investigaram pastas cimentícias de CSS a partir de duas composições de escória:fosfogesso:clínquer (80:10:10 e

80:15:5), relação água/cimento de 0,40 e período de cura em água de 360 dias. Os autores observaram um decréscimo na resistência para a composição com maior teor de clínquer e, conseqüentemente, menor teor de sulfato de cálcio. A queda de resistência foi associada à saturação da solução pelo excesso de cálcio que afetou a formação de etringita, responsável por parte da resistência da matriz.

Para avaliar a aplicabilidade do cimento supersulfatado em recipientes para imobilização de rejeitos nucleares, Collier *et al.* (2014) analisaram as propriedades físicas, químicas e microestruturais de amostras com relação água/cimento de 0,5 e 0,6. Diferentemente de Ding *et al.* (2014), os autores utilizaram o sulfato de cálcio semi-hidratado. Verificou-se que a alta superfície específica do aglomerante ($684 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$) demandou maior adição de água para promover nível de fluidez da pasta, conforme exigências da aplicação, resultando em maior porosidade. Apesar disso, a pasta apresentou baixa permeabilidade e desta forma, mostrou-se adequada para o uso de recipientes de imobilização de rejeito nucleares aquosos, apresentando vantagens na durabilidade a longo prazo. Identificou-se que a pasta foi composta principalmente de fases cristalinas formadas por etringita e a quantidade desse material cristalino aumentou com o incremento na relação a/c. O calor total gerado na hidratação do cimento supersulfatado foi inferior ao cimento Portland. O pH comportou-se dependente da quantidade de água consumida, possivelmente relacionado com a finura do aglomerante e a quantidade de hidratos formados.

3 DURABILIDADE DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Conforme definição do ACI *Committe* 201 (2001), durabilidade é a capacidade de resistência de um material frente a ações do intemperismo, ataque químico, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, e de preservar, assim, suas características iniciais de forma, qualidade e capacidade de serviço quando exposto ao ambiente.

A partir da sua revisão no ano de 2003, a norma brasileira NBR 6118 contemplou a questão da durabilidade e relacionou-a com as definições iniciais na fase de projeto (ABNT, 2014a). Tal norma também define os critérios para promover adequada durabilidade, como qualidade do concreto, cobrimento mínimo e limite de abertura de fissuras. Além disto, classifica os mecanismos de deterioração do concreto (lixiviação, expansão por sulfato e reação álcali-agregado) e da armadura (despassivação por ação de cloretos ou carbonatação). A qualidade do concreto, em especial, pode ser considerada um dos requisitos que apresenta maior variação e maior influência na durabilidade.

Assim como qualquer outra tecnologia, os materiais cimentícios se renovam a cada ano por meio do desenvolvimento de novas técnicas de produção ou de novos materiais. Por exemplo, o cimento Portland tem evoluído ao apresentar novas composições e características, sobretudo na busca da redução do seu impacto ambiental. Surgiram também aglomerantes alternativos que visam substituir o cimento Portland. Entretanto, o desenvolvimento de novos aglomerantes apresenta dois grandes desafios: primeiramente, a compreensão básica sobre o seu processamento, comportamento físico e químico; e ainda, o estabelecimento de padrões de composição e desempenho para que possam ser contemplados nas especificações normativas (JUENGER *et al.*, 2011). Diante disso, torna-se necessário o entendimento de como essas novas soluções irão interagir com o ambiente e, conseqüentemente, da sua durabilidade a longo prazo.

O estudo sobre o uso do cimento supersulfatado em matrizes cimentícias apresenta dados relativamente limitados. Na TABELA 4 são reunidos os principais estudos disponíveis e os respectivos parâmetros empregados como relação água/cimento, composição, tipo de ativador e propriedades avaliadas. Como pode ser observado na TABELA 4, há um predomínio de estudos que avaliam o ataque por sulfatos e que adotam baixas relações água/cimento.

TABELA 4 – DADOS DAS PRINCIPAIS PESQUISAS SOBRE DURABILIDADE DE MATRIZES COM CIMENTO SUPERSULFATADO

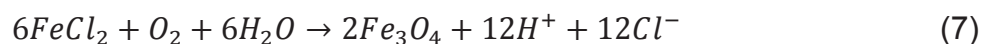
Referência	Ano	Relação a/c	Composição			Ativador	Propriedades avaliada
			Escória	Sulfato de cálcio	Ativador		
Chopra e Lal	1961	0,6	75/80	7,5/10/15/17,5/20/22,5	2,5/5,0/7,5/10	CP* e cal	Ataque por soluções com sulfatos (Na ₂ SO ₄ e MgSO ₄) e ácidas (CO ₂ e H ₂ SO ₄)
Majumdar <i>et al.</i>	1981	0,26-0,29	83	15	2	cal	Carbonatação
Majumdar e Stucke	1981	0,3 e 0,6	85	10	5	CP	Carbonatação
Bijen e Niel	1981	0,48	79/80/83	14/15	2/5/7	CP	Desgaste superficial
Grounds	1985	0,27	85	10	5	CP	Ataque por soluções com sulfatos (Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ e MgSO ₄) e carbonatação
Grounds <i>et al.</i>	1988	0,27	85	10	5	CP	Carbonatação
Min e Mingshu	1993	0,28	80	14	6	CP	Reação álcali agregado
Stark e Frohburg	1999	0,50	85	13,5	1,5	CP	Permeabilidade ao ar, impermeabilidade à água, penetração de íons cloreto,
Singh e Garg	2003	-	75	15	10	CP	Ataque por soluções com sulfatos (Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , MgSO ₄ e NaCl + MgSO ₄)
Grounds <i>et al.</i>	2003	0,27	85	10	5	CP	Ataque por soluções com sulfatos (Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ e MgSO ₄)
Ioannou <i>et al.</i>	2012	*	*	*	*	*	Ataque por soluções com sulfatos e carbonatação
Ioannou	2013	0,50	80	15	5	CP + cal	Retração, ataque por sulfatos, carbonatação, penetração de cloretos e absorção de água
Quanlin e Rui	2015	0,50	75-80	15	5-10	CP	Ataque por soluções com sulfatos (Na ₂ SO ₄)
Jain e Garg	2015	0,485	80/82/83/85	10/13/15	5/7/10	CP	Ataque por soluções com sulfatos
Varela	2016	0,6	80/90	10/20	0,5	KOH	Ataque por sulfato (Na ₂ SO ₄)
Ioannou <i>et al.</i>	2016	0,35	80	15	5	CP + NaOH	Carbonatação, penetração de íons cloreto e absorção de água
Nguyen <i>et al.</i>	2016	*	82,5	15,5	2	CP + cal hidratada	Ataque por soluções (água marinha, Na ₂ SO ₄ e Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄) e corrosão da armaduras
Nguyen <i>et al.</i>	2017	0,31	82,5	15,5	2	CP + cal	Penetração de íons cloreto e corrosão da armaduras

*CP: cimento Portland

Nesse contexto, ao longo deste capítulo é apresentada uma revisão da literatura a respeito da durabilidade de compostos cimentícios com cimentos Portland, assim como com cimento supersulfatado. Vale ressaltar que o presente trabalho não esgotou todos os mecanismos de agressividades que podem ocorrer em matrizes cimentícias, mas sim buscou selecionar as agressividades que são identificadas com maior frequência e, em geral, são responsáveis por uma maior redução na vida útil das estruturas.

3.1 PENETRAÇÃO DE CLORETOS

Dentre as ações existentes que provocam falhas e redução da vida útil de estruturas de concreto armado, a corrosão da armadura pela ação de íons cloretos pode ser a mais deletéria. Apesar de existir diversas fontes de íons cloretos, como água de amassamento contaminada, uso de produtos de limpeza com ácido muriático, sais de degelo, agregados de origem marinha e aceleradores de pega à base de cloretos, a principal origem de cloretos está no ambiente marinho. Com a presença de íons cloreto ocorre a quebra localizada da película passivadora, a qual é formada por uma camada rica em álcalis e com pH na faixa de 12,5 a 13,5 (MONTEMOR, SIMÕES e FERREIRA, 2003). Conforme apresentado nas Equações (5), (6) e (7), ao final da reação entre a armadura e os íons cloreto, estes ficam novamente disponíveis para novas reações (NEVILLE 1995; THANGAVEL e RENGASWAMY, 1998).



O transporte de íons cloreto no concreto se desenvolve mediante os seguintes mecanismos (NEVILLE, 2011; DYER, 2015):

- Absorção ou sucção capilar: processo inicial no qual a água com íons cloretos entra em contato com a superfície e, pela ação capilar, acessa o interior do concreto;
- Migração de íons: transporte de íons em função da existência de um campo elétrico;
- Difusão de íons: o transporte ocorre devido a um gradiente de concentração. O coeficiente de difusividade é orientado principalmente por

características do concreto, tais como a porosidade (tamanho dos poros e tortuosidade) e presença de fissuras na matriz;

- Permeabilidade: fluxo gerado por uma diferença de pressão e que apresenta dependência com a estrutura de poros do concreto.

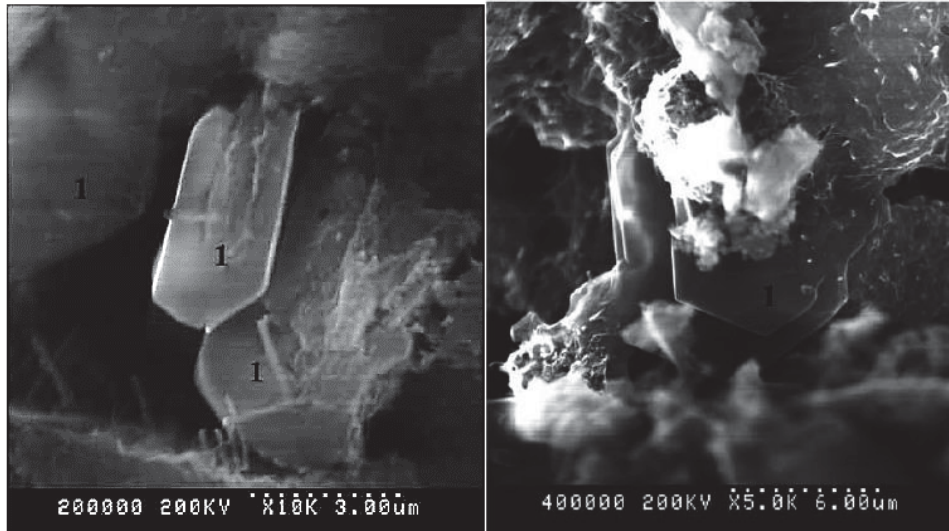
A quebra da película passivadora e posterior processo de corrosão iniciam-se quando certa quantidade de íons cloreto, também denominado como limite crítico, atinge a superfície da armadura a partir dos mecanismos de transportes citados anteriormente. Nesse sentido, o referido parâmetro apresenta relevância em estudos direcionados à modelagem e previsão da vida útil de estruturas de concreto. Esse teor crítico pode ser melhor expresso a partir da relação Cl^-/OH^- da solução presente nos poros da matriz (SHI *et al.*, 2012). Em uma ampla revisão da literatura acerca do teor crítico de íons cloreto, Angst *et al.* (2009) comentam que devido à existência de vários fatores envolvidos (como por exemplo, características das armaduras, tipo de cimento, relação água/cimento e temperatura) torna-se difícil o estabelecimento de um único teor crítico que seja aplicável para diferentes estruturas, embora o valor de 0,4% em relação a massa de cimento seja o mais utilizado na literatura (FIGUEIREDO, 2005).

Conforme Neville (2011) descreve, os íons cloretos podem estar presentes no concreto nos seguintes formatos: (a) combinado quimicamente: incorporado quimicamente aos produtos da hidratação (C_3A e C_4AF , formando os produtos cloroaluminato de cálcio hidratado ou Sal de Friedel e cloroferrato de cálcio ou Sal de Kuzel, respectivamente); (b) combinado fisicamente: adsorvido na superfície do gel presente nos poros; e (c) livre: disponível para reações. A partir disso, o autor destaca que cimentos com maiores teores de C_3A desempenham maior resistência à penetração de cloretos, mas alerta que altos teores de C_3A resultam maiores taxas de calor de hidratação, especialmente em concreto massa, além da menor resistência ao ataque por sulfato, conforme já discutido.

Luo *et al.* (2003) empregaram diferentes técnicas de identificação da formação de sais de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$). Por meio da técnica de difração de raios X, pode-se comprovar a formação pelo pico característico presente no difratograma na posição de 8\AA . Entretanto, os autores alertam que a fase de C_4AH_{13} também apresenta seu pico principal nesta posição, o que pode dificultar a interpretação dos resultados. Diante disso, a partir do ensaio de termogravimetria foi possível comprovar a formação dos sais por meio da perda de massa característica em torno de 360°C . Por fim, mediante imagens de microscopia eletrônica de varredura, o sal de Friedel

apresentou morfologia hexagonal e com dimensão de 2 a 3 μm , como pode ser observado na FIGURA 7.

FIGURA 7 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM A INDICAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL (1)



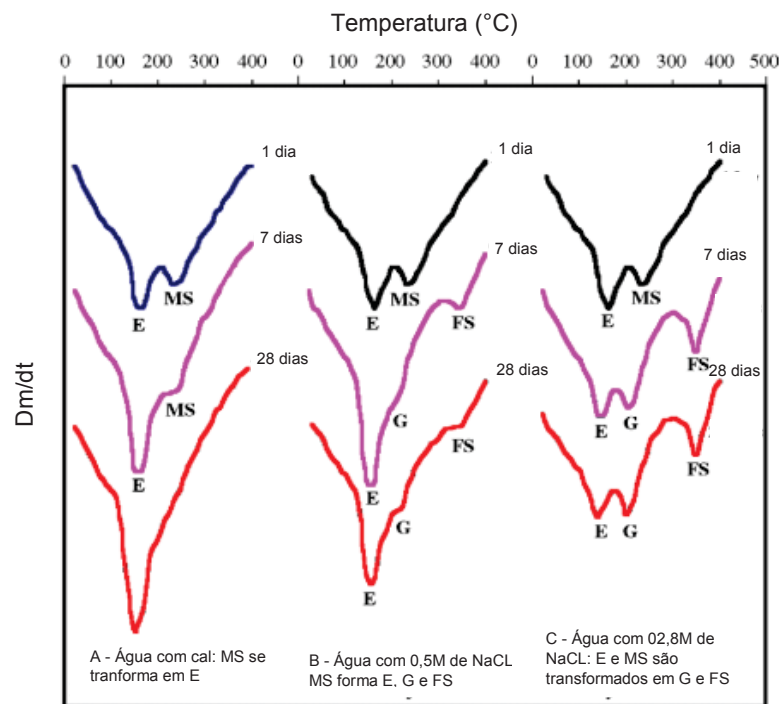
FONTE: Luo *et al.* (2003).

Estudos desenvolvidos por Arya, Buenfeld e Newman (1990) constataram que cimentos com adições de escória e cinza de carvão apresentaram maior capacidade de fixação de Cl^- em comparação ao cimento Portland comum (85% e 57%, respectivamente). Florea e Brouwers (2012) investigaram a capacidade de combinação de íons cloretos em relação aos produtos hidratados de pastas de cimento Portland. Verificou-se que a capacidade de combinação foi associada majoritariamente pelas fases AFm ($\text{SO}_4\text{-AFm}$, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$; OH-AFm , $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), as quais contribuíram com 49 e 20% do total de íons cloretos combinados, respectivamente. As fases C-S-H e portlandita contribuíram com 28 e 3%, nesta ordem. A capacidade de combinação das fases AFm está relacionada à substituição química dos sulfatos ou hidroxilas por íons cloreto, para então formar sais de Friedel ou Kuzel. Quanto ao C-S-H, a combinação é promovida pela adsorção física de íons cloretos na superfície do C-S-H que apresenta instabilidade de cargas. Os autores comentam ainda que, em concentrações externas mais baixas de íons cloreto, o teor de C_3A é o principal parâmetro, mas para altas concentrações, o teor de sulfatos também se torna relevante.

Kalinichev e Kirkpatrick (2002) identificaram baixos teores de íons cloretos combinados fisicamente por adsorção em estruturas de etringita, e em menor quantidade quando comparado com a portlandita. Ekolu, Thomas e Hooton (2006)

estudaram pastas de cimento livres de silicatos curadas a 95°C e expostas à diferentes soluções (água saturada com cal e soluções de água com 30 g/l e 150 g/l de NaCl). A partir dos resultados de termogravimetria (FIGURA 8), os autores sugerem que em soluções com baixa concentração, apenas o monossulfato reage com os íons cloretos e resulta na formação de sal de Friedel e gipsita. Por outro lado, em concentrações maiores, a etringita, assim como o monossulfato, participam das referidas reações. Entretanto, outros estudos experimentais discordam desse fato e relatam que a etringita não apresenta capacidade de combinação de íons cloreto (MIDGLEY e ILLSTON, 1984; HIRAO *et al.*, 2005; GBOZEE *et al.*, 2018).

FIGURA 8 – CURVA DTA (E=ETRINGITA, MS=MONOSSULFATO, G=GIPSITA, FS= SAL DE FRIEDEL)



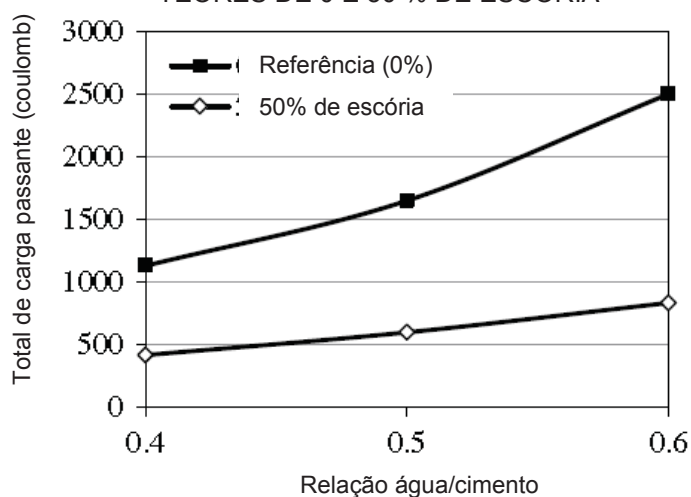
FONTE: Ekolu, Thomas e Hooton (2006).

A velocidade de ingresso dos íons cloretos depende da estrutura de poros do concreto, a qual é influenciada por diversos fatores como relação água/cimento, proporção e característica dos materiais, período e tipo de cura e idade de exposição. Yang (2006) identificou uma boa correlação entre o coeficiente de migração obtido por ensaios acelerados e o volume de poros capilares (30 a 10000 nm) e o diâmetro crítico, ambos obtidos pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM). O diâmetro crítico representa a menor dimensão de poro que ainda promove a

interconectividade na matriz e, em geral, é superior para maiores relações água/cimento adotadas.

Divsholi, Lim e Teng (2014) avaliaram a resistência à penetração de cloretos de concretos com diferentes teores de substituição de cimento Portland por escória (0, 10, 30, 50%), diferentes relações água/cimento (0,4; 0,5; 0,6) e diferentes idades (42 dias e 4 anos) por meio do ensaio acelerado preconizado pela norma ASTM C1202 (ASTM, 2017). O total de carga passante foi reduzido significativamente quando se empregou um teor de 50% de escória e ao avaliar o concreto na idade mais avançada (4 anos). Esse comportamento foi relacionado principalmente com a melhora na estrutura de poros. Os valores de carga passante, na idade de 42 dias, para a mistura de 50% de escória em função da relação a/c de (0,4; 0,5; 0,6) foram de aproximadamente 800, 1100 e 2400, nesta ordem. Conforme apresenta a FIGURA 9, ao avaliar os concretos com 4 anos de idades, os resultados de carga foram de aproximadamente 400, 600 e 800 C, respectivamente. Tais valores indicam que a permeabilidade à íons cloretos é muito baixa, conforme classificação proposta pela ASTM C1202.

FIGURA 9 – TOTAL DE CARGA PASSANTE (C) PARA CONCRETOS COM 4 ANOS DE IDADE E TEORES DE 0 E 50 % DE ESCÓRIA

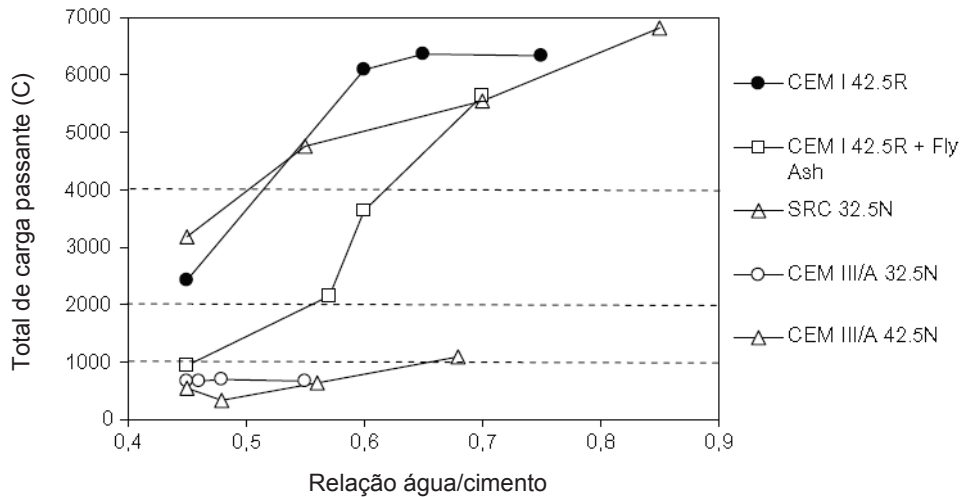


FONTE: Divsholi, Lim e Teng (2014).

Com base na FIGURA 9, também observa-se que para a mistura de referência (0%), o efeito da relação a/c foi mais relevante, o que refletiu em um total de carga passante máximo de aproximadamente 2500 C, para uma relação a/c de 0,60, sendo classificado como permeabilidade moderada. Comportamento semelhante foi observado em outros estudos (YILDIRIM, ILICA e SENGUL, 2011; TAKAGI *et al.*, 2018). No estudo desenvolvido por Yildirim, Ilica e Sengul (2011), o efeito da relação

a/c foi diferente para cada tipo de cimento estudado (FIGURA 10). Cimentos com escória (CEM III/A) promoveram baixas permeabilidades a íons cloreto independente da relação a/c. Com exceção à relação a/c de 0,45, todos os cimentos sem adição (CEM I) e resistentes a sulfatos (SRC) foram classificados como altamente permeáveis. Já a incorporação de cinza volante favoreceu a resistência à penetração de íons cloreto, notadamente nas misturas com baixas relações a/c. Takagi *et al.* (2018) encontraram valores de carga total passante de aproximadamente 1800 e 4000 C ao avaliarem concretos com relação a/c igual a 0,50 e com cimentos CP III RS e CP II E, nesta ordem.

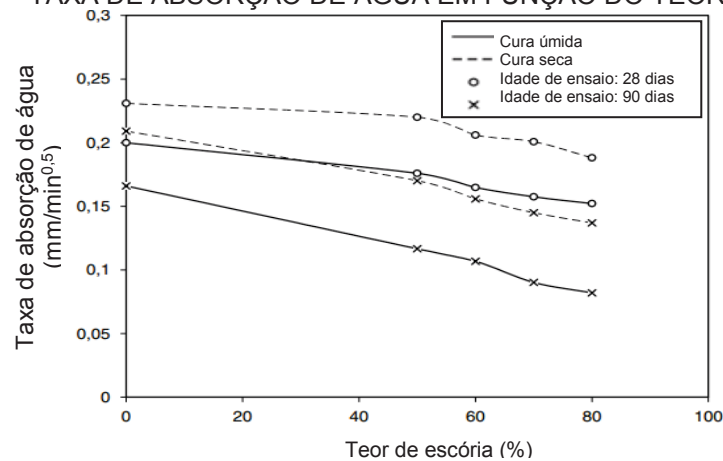
FIGURA 10 - TOTAL DE CARGA PASSANTE (C) PARA DIFERENTES TIPOS DE CIMENTO



FONTE: Yildirim, Ilica e Sengul (2011).

Os benefícios do uso de adições, como a escória, na resistência à penetração de cloretos é associada a redução da permeabilidade e porosidade da matriz. Segundo Hooton (2000), tais mudanças são associadas à modificação dos produtos da hidratação, da estrutura de poros e uma formação mais densa da zona de transição em torno dos agregados. O desenvolvimento de C-S-H com baixo teor Ca/Si também contribuirá com o aumento da capacidade de combinação com íons Cl^- e consequente redução da taxa de penetração. Tais afirmações são reiteradas no estudo de Guneyisi e Gesoğlu (2008), no qual foi identificada uma boa correlação entre parâmetros de absorção de água total, taxa de absorção de água e penetração de íons cloreto (ASTM C1202). A exemplo, a taxa de absorção de água diminui em função do aumento do teor de escória, e para condições de cura úmida e idades de ensaio mais avançadas (80 dias), conforme apresentado na FIGURA 11. Diante disso, verifica-se que matrizes com altos teores de escória são sensíveis às condições de cura.

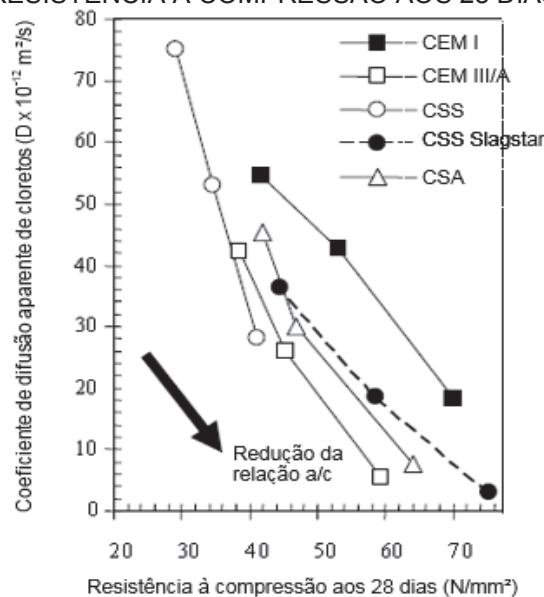
FIGURA 11 – TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA.



FONTE: Guneyisi e Gesoğlu (2008).

Considerando que a escória é um dos principais materiais que compõem o CSS, e em geral, em elevados teores, presume-se que concretos com CSS apresentem um comportamento semelhante aos concretos com altos teores de escória, conforme exposto. Ioannou (2013) também contemplou em seu estudo experimental a estimativa do coeficiente de difusão aparente de íons cloretos em diferentes tipos de cimento (CEM I, equivalente ao CP I; CEM III/A, equivalente ao CP III; CSS; CSS Slagstar; e cimento sulfoaluminato) e relações água/cimento (0,35; 0,50 e 0,65), conforme apresentado na FIGURA 12. Os resultados indicam que, exceto para a relação a/c igual a 0,35, os concretos com cimento supersulfatado mostram menores coeficientes de difusão, em comparação ao cimento CEM I.

FIGURA 12 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DE CLORETO EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS



FONTE: Ioannou (2013).

Novak e Sommer (2002) estudaram a ação de cloretos em amostras de concreto armado em cimentos CEMII/A-L (equivalente ao CP II F) e CSS por meio de método potencioestático descrito por Rechberger (1985)⁴. Os autores identificaram o início do processo de corrosão aos 25 dias nas amostras de CEMII/A-L. Por outro lado, nas amostras de CSS, a profundidade de penetração de íons cloreto não ultrapassou a espessura de cobrimento até o final previsto para o teste, 132 dias.

Stark e Frohburg (1999) determinaram a penetração de íons cloretos em amostras de CSS por meio de ensaio de absorção capilar de solução de água com NaCl. Os resultados indicaram teores de íons cloreto de 2,04, 0,88 e 0,52% nas profundidades de 5, 10 e 15 mm, respectivamente. Ding *et al.* (2014) estudaram matrizes de cimento supersulfatado em comparação com matrizes de cimentos Portland comum e com escória. Os concretos com cimento supersulfatado mostraram-se mais resistentes à penetração de íons cloretos em ambos os ensaios realizados (ASTM C1202 e NT Build 492), conforme resultados apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO

Norma	Parâmetro	Tipo de cimento		
		Cimento supersulfatado	Cimento Portland com escória	Cimento Portland
NT BUILD 492	Fluxo elétrico (C)	185	1811	1508
ASTM C1202	Coeficiente de migração de cloretos (10^{-12})	2,35	8,78	5,62

FONTE: Ding *et al.* (2014).

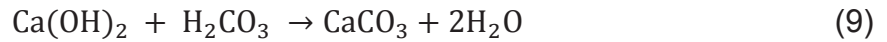
Os autores atribuíram tais resultados à capacidade de combinação de íons cloreto com a etringita, a qual é encontrada em maiores quantidades em matrizes de cimento supersulfatado. Nguyen *et al.* (2017) identificaram consideráveis taxas de íons cloretos fixos, em relação à quantidade de íons cloretos totais, confirmando o hipótese da boa capacidade de fixação de íons cloreto pela matriz cimentícia de CSS.

3.2 CARBONATAÇÃO

A carbonatação em compostos cimentícios é a reação entre o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera e produtos da hidratação que contêm cálcio em sua composição ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H). O processo inicia-se com a difusão de CO_2

⁴ RECHBERGER, P, Elektrochemische Bestimmung von Chlorid Diffusionskoeffizienten in Beton, Zement-Kalk-Gips, 35, (11), 1985.

através dos poros da matriz, de acordo com a lei de Fick. Na sequência, o CO₂ é dissolvido na fase aquosa (Equação (8)), na qual reage com os compostos hidratados para a formação de carbonato de cálcio (CaCO₃), conforme Equações (9) e (10) (PAPADAKIS, FARDIS e VAYENAS, 1992).



Inicialmente, os compósitos cimentícios apresentam alta alcalinidade (12,5 a 13,5) devido à dissolução de compostos como o Ca(OH)₂ na solução dos poros. Como resultado dessas interações químicas com o CO₂, ocorre a neutralização da solução intersticial da matriz, representada pela redução do pH para cerca de 9, e consequente despassivação da armadura (BAROGHEL-BOUNY, CAPRA e LAURENS, 2014).

Estudos indicam que a carbonatação da portlandita é a que se inicia antes, sendo que, em um primeiro estágio, sua taxa é controlada pela difusão de CO₂ por meio da camada já carbonatada, e em estágios mais avançados, a velocidade das reações diminui devido a formação de uma camada de carbonato de cálcio na superfície dos cristais de Ca(OH)₂ (PARROT, 1992; CIZER *et al.*, 2012). Galan *et al.* (2015) identificaram por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura a formação desse filme protetor. Como resultado, pode ser verificado um preenchimento dos poros em função do volume molar do carbonato de cálcio (36,9 cm³/mol) ser superior ao do hidróxido de cálcio (33,2 cm³/mol) (BAROGHEL-BOUNY, CAPRA e LAURENS, 2014; MORANDEAU, THIÉRY e DANGLA, 2014). Segundo Castellote *et al.* (2008), a conversão da portlandita em calcita implica em um aumento de volume de cerca de 12%. Consequentemente, pode ser verificado um aumento de massa da matriz, assim como um acréscimo na resistência à compressão em amostras de cimento Portland carbonatadas (BORGES *et al.*, 2010; LEEMANN e MORO, 2017).

Além do hidróxido de cálcio, outros produtos hidratados podem ser reduzidos pela ação da carbonatação e promover mudanças na microestrutura da matriz cimentícia. A carbonatação de cada produto hidratado ocorrerá a partir do momento que o pH da solução intersticial atingir um valor abaixo da sua respectiva faixa de estabilidade, conforme TABELA 6 (VISSER, 2014).

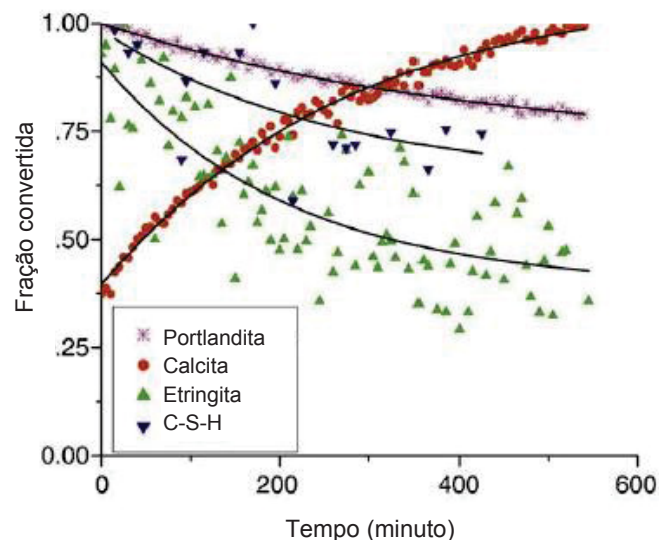
TABELA 6 – ESTABILIDADE DAS FASES HIDRATADAS EM FUNÇÃO DO PH

Estágio	pH	Fases estáveis
1 (não carbonatado)	> 12,5	Ca(OH) ₂ , C-S-H (Ca/Si > 1), AFt e AFm
2	11,6 a 12,6	C-S-H (Ca/Si < 1,8), AFt, AFm
3	10,5 a 11,6	C-S-H (Ca/Si < 1,05), AFt, Al(OH) ₃
4	10,0 a 10,5	C-S-H (Ca/Si < 0,85), Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃
5 (carbonatado)	<10	SiO ₂ com pouco CaO, Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃

FONTE: Adaptado de Visser (2014).

Estudo desenvolvido por Castellote *et al.* (2008) monitorou as mudanças nas fases hidratadas de pastas cimentícias expostas à carbonatação acelerada. Foi identificado que em pastas de cimento Portland, a etringita apresentou reação mais acelerada, seguida pelo C-S-H. No caso destes compostos, além da formação de calcita, podem ser gerados outros compostos, como SiO₂ e Al₂O₃, e ainda C-S-H amorfo. O processo de carbonatação da portlandita se mostrou o mais lento, mas o que mais persistiu ao longo do tempo (FIGURA 13). Os autores identificaram por meio da técnica de termogravimetria que o teor de água quimicamente combinada com hidratados apresentou uma excelente correlação com o decréscimo de porosidade, ou seja, foi considerado um bom parâmetro de controle do grau de carbonatação.

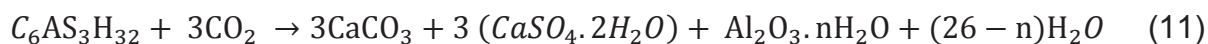
FIGURA 13 – FRAÇÃO CONVERTIDA DE HIDRATOS DEVIDO À CARBONATAÇÃO



FONTE: Adaptado de Castellote *et al.* (2008).

O nível de carbonatação da fase C-S-H está relacionada notadamente com o teor inicial da relação Ca/Si: a taxa de deterioração aumenta com o decréscimo da taxa Ca/Si (CHEN, XU e LI, 2011). No caso da etringita, indica-se que sua

decomposição devido ao CO₂ resulte na formação de gipsita e gel alumina, conforme Equação (11) (NISHIKAWA, SUZUKI e ITO., 1992; ZHOU e GLASSER, 2000).



Na sequência, são detalhados alguns fatores intervenientes no processo de carbonatação de materiais cimentícios.

Concentração de CO₂

De acordo com Dyer (2015), o aumento na concentração de CO₂ no ambiente promove um maior gradiente de concentração entre o exterior e o interior do concreto, contribuindo assim com o aumento da taxa de difusão de CO₂. Leemann e Moro (2017) realizaram ensaios de carbonatação acelerada com diferentes concentrações de CO₂ (0,045; 1,0 e 4,0%), para 18 diferentes composições de concreto, e observaram uma correlação positiva entre esse fator e o coeficiente de carbonatação. Os autores comentam que concentrações de até 4% mostraram-se adequadas para avaliar a resistência à carbonatação de concretos com diferentes cimentos e relações a/c, uma vez que a escolha da concentração de CO₂ pode influenciar em mudanças da microestrutura, porosidade e nível de carbonatação. Nesse sentido, é relevante a adoção de teores que reflitam a realidade à qual as estruturas são expostas. Castellote *et al.* (2009) relatam que a adoção de concentrações de aproximadamente 3% em ensaios acelerados promovem a formação de produtos semelhantes aos encontrados no processo de carbonatação natural. Em contraponto, Visser (2014) afirma que altas concentrações não alteram o processo de carbonatação, apenas aceleram o transporte do CO₂ e, dessa forma, podem ser empregadas em ensaios acelerados.

Umidade relativa

A umidade relativa do ambiente orienta o teor umidade nos poros do concreto, que por sua vez permite a ocorrência da reação e orienta a taxa de carbonatação (FIGUEIREDO, HELENE e ANDRADE, 1993; DYER, 2015). Atualmente, é consenso entre pesquisadores que a carbonatação é favorecida com condições de umidade relativa de 50 a 70%. Galan *et al.* (2015) explicam que enquanto em ambientes secos a carbonatação se desenvolve de forma lenta, em condições com umidade ocorre o seu aceleração devido a necessidade de dissolução do CO₂. Por outro lado, no estado de saturação dos poros, a carbonatação é quase mínima devido a reduzida taxa de difusão do CO₂ na água. A condição mais favorável para este processo

deletério mostra-se quando os poros estão parcialmente saturados e assim, o processo de difusão e a reação de carbonatação são facilitados (POSSAN, 2004).

Leemann e Moro (2017) também contemplaram em seu estudo a influência da umidade relativa na carbonatação. O referido efeito se mostrou significativamente dependente em relação ao tipo de cimento e relação água/cimento empregados em cada mistura. Esse comportamento foi associado ao efeito de condensação capilar que ameniza o processo de carbonatação e é mais significativo em matrizes com baixa relação água/cimento.

Temperatura

De acordo com Neville (2011), pequenas variações de temperatura resultam em poucas mudanças na profundidade de carbonatação. O estudo de Papadakis *et al.* (1992) colabora nesse sentido e conclui que esse parâmetro não apresenta influência para temperaturas entre 20°C e 40°C, devido a predomínio do controle do processo pela difusão.

Relação água/cimento e emprego de adições

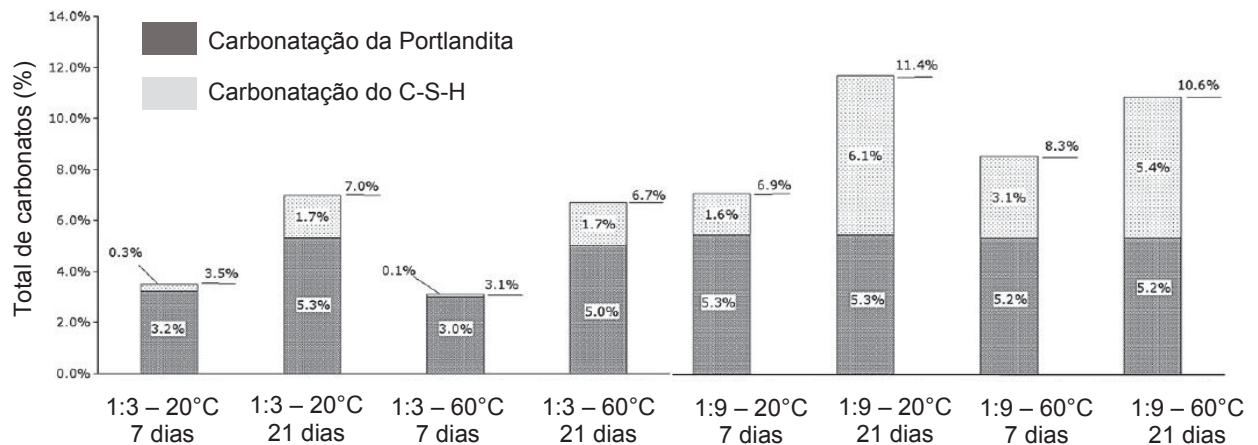
Em relação aos aspectos físicos, concretos de baixa permeabilidade – porosidade e distribuição dos poros – apresentam maiores resistências à carbonatação (SMOLCZYK, 1976). Shah e Bishnoi (2018) obtiveram valor de coeficiente de carbonatação de apenas 0,90 mm/ano^{0,5} para concretos com cimento Portland e relação a/c igual a 0,35 porém, quando esse fator aumento para 0,45, o coeficiente de carbonatação aumentou para 19,45 mm/ano^{0,5}.

A ação da carbonatação pode tornar-se particularmente importante quando são incorporadas adições em substituição parcial ao cimento Portland, uma vez que vários estudos relataram que nestes casos, os compósitos cimentícios exibem menor resistência à carbonatação (PAPADAKIS, 2000; BORGES *et al.*, 2010; GRUYAERT, VAN DEN HEEDE e BELIE, 2013; MEDEIROS *et al.*, 2017). Leemann *et al.* (2015) obtiveram coeficientes de carbonatação para os cimentos Portland comum (CEM I 32.5 R) e com escória (CEM III/B 32.5 N) de 10,34 e 28,67 mm/ano^{0,5}, nesta ordem.

Borges *et al.* (2010) estudaram a carbonatação das fases hidratadas de pastas com diferentes proporções de cimento Portland:escória (1:3 e 1:9) e temperaturas de cura (20 e 60°C). Os resultados indicaram que após a carbonatação, a densidade das pastas aumentaram e, conseqüentemente, houve a redução na porosidade total, proporcionalmente ao acréscimo de escória. Por outro lado, verificou-se um aumento da permeabilidade ao oxigênio, demonstrando que as pastas

sofreram retração e fissuração. Esse comportamento foi melhor compreendido ao avaliar a carbonatação ocorrida em cada fase hidratada, conforme apresentado na FIGURA 14. No caso das pastas com relação 1:3, em ambas as temperaturas de cura, não foi verificado uma carbonatação de C-S-H significativa, aos 7 e 21 dias, provavelmente devido ao alto teor de portlandita inicial (6,6 a 7,2%). Já para as pastas com proporção 1:9, observou-se a carbonatação total da portlandita inicial, após 7 dias de exposição ao CO₂, e um aumento significativo da carbonatação de C-S-H, aos 21 dias, após a ausência de Ca(OH)₂.

FIGURA 14 – FORMAÇÃO TOTAL DE CARBONATOS PELA CARBONATAÇÃO DE PORTLANDITA E C-S-H EM PASTAS COM DIFERENTES TEORES DE ESCÓRIA E TEMPERATURA DE CURA



FONTE: Adaptado de Borges *et al.* (2010).

Com base na FIGURA 14, observa-se que a adoção de uma maior temperatura de cura foi mais benéfica para composição com maior teor de escória. Investigações realizadas por Gruyaert, Van den Heede e Belie (2013) demonstraram que o tempo de cura tem significativa influencia na resistência à carbonatação, sendo que períodos de cura acima de 3 meses apresentaram menores profundidades de carbonatação.

Estudo desenvolvido por Dinakar Babu e Santhanam (2007) encontrou valores de profundidade de carbonatação natural na faixa de 2,70 a 7 mm para concretos com cimento Portland comum, enquanto que para cimento Portland com escória a faixa atingiu valores de 1,2 a 14,1 mm após 12 meses de exposição. Uma das principais razões associadas à menor resistência à carbonatação da matrizes com escória de alto forno é a redução no teor de portlandita, sendo demandada uma menor quantidade de CO₂ para o seu total consumo. Entretanto, Leemann *et al.* (2015) ressaltam que a resistência à carbonatação não é orientada apenas pelo conteúdo de

portlandita, mas pelo teor de CaO reativo presente na pasta de cimento. Quanto maior esse teor, maior será o volume necessário de CO₂ dissolvido e, portanto, a frente de carbonatação irá progredir mais lentamente.

A ação do dióxido de carbono (CO₂) na matriz cimentícia de CSS difere-se substancialmente quando comparado com o cimento Portland. Conforme Majumdar, Singh e Evans (1981) explicam, a difusão do CO₂ no cimento supersulfatado promove a decomposição da etringita, possível contribuinte na resistência mecânica. Em seu estudo experimental, os autores verificaram maior efeito da carbonatação em matrizes reforçadas com fibra de vidro ao empregar o CSS ao invés do cimento Portland. Também foi observada a formação de uma camada superficial porosa e frágil. Grounds (1985) comenta que esse fenômeno é uma das desvantagens apresentadas por matrizes com cimento supersulfatado, principalmente quando as propriedades superficiais, como resistência à abrasão, são relevantes. Essa mudança pode estar associada com a perda de resistência devido à carbonatação da etringita ou devido a secagem durante a hidratação que expõem de forma prematura o Ca(OH)₂ à carbonatação (D'ANS e EICK, 1954⁵ *apud* GROUNDS, 1985; LEA, 1970⁶ *apud* GROUNDS, 1985). Neste caso, a redução da portlandita, ou seja, do ativador alcalino promove a neutralização da superfície por meio da interrupção da reação de hidratação da escória. Como resultado, tem-se a produção de uma camada superficial com menor resistência.

Stark e Frohburg (1999) observaram maiores profundidades de carbonatação em concretos com cimento supersulfatado (83% de escória, 13,5% de anidrita e 1,5% de cimento Portland) em comparação com cimentos Portland comum e composto com escória. Os motivos associados a esse comportamento foram a inexistência de Ca(OH)₂, assim como a tendência de carbonatação da etringita em matrizes de CSS. De forma semelhante, Ioannou (2013) também encontrou baixas resistências à carbonatação em matrizes de CSS. O autor destaca que a questão da baixa alcalinidade das matrizes se torna mais relevante do que outros fatores, como a relação água/cimento, no que tange a carbonatação em matrizes de CSS.

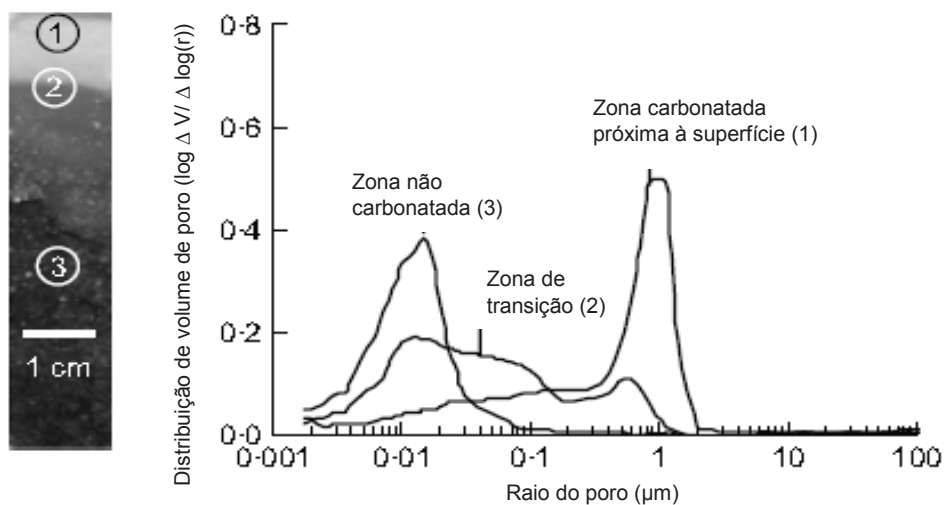
Matschei, Bellmann e Stark (2005) observaram um decréscimo de resistência à tração na flexão em amostras de argamassa com CSS em função do regime de cura

⁵ D'ANS, J.; EICK, H. Investigations of the setting process of hydraulic blastfurnace slag. *Zem. Kalk. Gips*. Z pp. 449-459, 1954.

⁶ LEA, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd Edn., Edward Arnold, London, 1970.

adotado. Em condições de cura úmida (umidade relativa de 65%) houve uma queda de 50% de resistência em comparação às amostras que foram curadas imersas em água. Foi identificada uma camada de baixa resistência de aproximadamente 0,5 mm nas amostras. Além disso, foi verificada uma profundidade de carbonatação de 4,5 mm após 7 dias de cura em água, seguida por 21 dias em condições de umidade relativa igual a 65%. A partir de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, os autores também relataram um significativo aumento de poros capilares superiores a 0,1 μm na região superficial carbonatada, conforme apresentado na FIGURA 15.

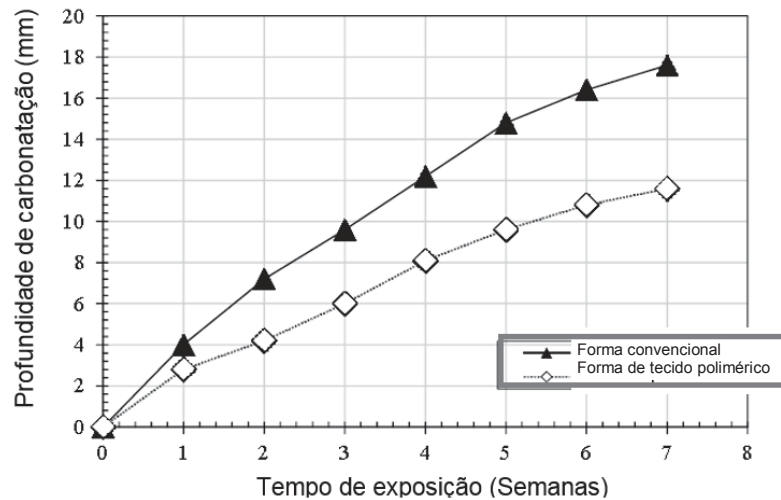
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DO PORO EM FUNÇÃO DA ZONA DA AMOSTRA



FONTE: Matschei, Bellmann e Stark (2005).

Diante dos baixos resultados de resistências à carbonatação, alguns autores propuseram alternativas para amenizar essa adversidade. Stark e Frohburg (1999) empregaram formas especiais drenantes e conseguiram redução total (12 para 0 mm) e parcial (10 para 4 mm) da profundidade de carbonatação nos ensaios acelerado e natural, respectivamente. Majumdar, Singh e Evans (1981) indicaram o uso de camadas protetoras de argamassa, enquanto que Matschei, Bellmann e Stark (2005) relataram benefícios na adoção de cura submersa em água. Ioannou (2013) propôs o emprego de formas de tecido polimérico com a função de aprimorar a qualidade superficial do concreto. Conforme apresentado na FIGURA 16, foi possível uma redução aproximadamente de 35% da profundidade de carbonatação.

FIGURA 16 – PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TIPO DE FORMA



FONTE: Ioannou (2013).

3.3 ATAQUE POR SULFATOS

O ataque por sulfatos em matrizes cimentícias é caracterizado por uma reação físico-química, em geral, do tipo expansiva e pode ocorrer de duas formas: o ataque por sulfato interno e o ataque por sulfato externo. No primeiro, as reações químicas ocorrem entre compostos oriundos da hidratação do cimento e íons sulfatos provenientes de agregados, do cimento ou da água de amassamento. Por exemplo, no caso dos agregados, estes podem apresentar sulfetos minerais que ao oxidarem tornam-se uma possível fonte de contaminantes no interior do concreto (PEREIRA, 2015). Já o ataque por sulfato externo, os agentes agressivos são provenientes do meio ambiente e ingressam na matriz cimentícia por meio da rede de poros. Neste item será discutido apenas o mecanismo de ataque externo, pois é o qual será investigado na presente pesquisa.

O ataque por sulfatos do tipo externo consiste na interação química entre compostos hidratados da pasta de cimento (aluminatos, hidróxido de cálcio e silicatos) e íons sulfatos (SO_4^{2-}), os quais podem ser encontrados em diferentes ambientes de exposição. Os sulfatos de origem externa podem derivar principalmente de fonte como a água marinha ou subterrânea, o solo e efluentes domésticos ou industriais. As características ambientais orientam o tipo de ataque que podem ser químico – com formação de produtos expansivos, fissuração e desagregação do concreto – ou físico, devido à mudanças de umidade e temperatura que provocam a formação de sais de sulfato nos poros, aumento de pressões internas e consequente descamação da superfície do concreto (HAYNES *et al.*, 2008; YOSHIDA *et al.*, 2010).

Além disso, podem ser encontrados diversos tipos de sulfato com diferentes características de agressividade ao concreto. Com base na classificação elaborada por Silva Filho (1994), identifica-se que os sais de sulfato de sódio, cálcio e magnésio são os mais abundantes e apresentam elevada agressividade, distinguindo em relação a sua solubilidade (200 g SO₃/l, 1,2 g SO₃/l e 150 g SO₃/l, respectivamente).

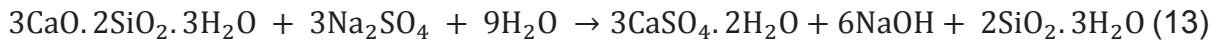
O processo de deterioração do ataque por sulfatos envolve três etapas (SOUZA, 2006):

- I. Ingresso dos íons agressivos para o interior do concreto, orientada pela porosidade e permeabilidade do material;
- II. Reações químicas entre o íon sulfato e compostos hidratados da pasta cimentícia, formando produtos expansivos (etringita e gipsita);
- III. Fissuração da matriz e conseqüente perda de resistência e desintegração.

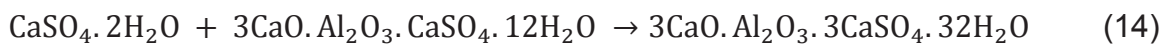
O mecanismo e nível de agressividade está associado ao conteúdo de ânions (SO₄²⁻) e de cátions (Na⁺, Mg²⁺). Santhanam, Cohen e Olek (2003) propuseram uma descrição do mecanismo de ataque por sulfatos de sódio e de magnésio. No primeiro, a partir do contato com a solução de sulfato de sódio há um período inicial de baixa expansão, o qual não é influenciado por fatores como teor de sulfato e temperatura da solução. Em um segundo momento, inicia-se a formação de gipsita e etringita próximas à superfície, a qual é conduzida à expansão. Devido a diferença de tensões entre as regiões da superfície e do interior da amostra (quimicamente estável), são geradas fissuras internas. Assim que a solução agressiva atinge esta camada e reage com os compostos hidratados, há novamente deposição de gipsita nas fissuras existentes e conseqüente expansão e formação de uma nova região de fissuras. As reações seguem progressivamente até promoverem total desintegração da amostra.

Já para o ataque por sulfato de magnésio, os referidos autores destacam inicialmente a formação de uma camada de brucita (hidróxido de magnésio) na superfície da amostra devido à reação entre o hidróxido de cálcio e o íon Mg²⁺. Na seqüência, verifica-se a formação de uma sub camada de gipsita. Depois da formação de tais camadas, o ingresso da solução se dá por difusão e a taxa de deterioração apresenta aumento constante. A camada de brucita reduz o ingresso dos agentes agressivos, entretanto, não impede a conversão de C-S-H em M-S-H e, conseqüentemente, a perda de resistência e desintegração da amostra.

Em relação ao sulfato de sódio, pode ocorrer a formação de gipsita por meio da reação entre a fonte de sulfato e os cátions de cálcio presentes no hidróxido de cálcio e no C-S-H, conforme mostram as Equações (12) e (13) (SANTHANAM, 2001).



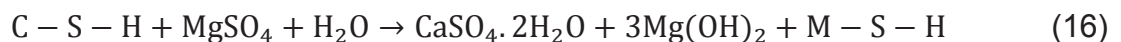
Também pode ser verificada a formação de etringita pela reação entre a gipsita e compostos hidratado (monossulfato e aluminatos de cálcio hidratados) ou fases anidras (aluminato trícálcico e ferroaluminato de cálcio). A Equação (14) apresenta como exemplo a formação da etringita a partir do monossulfato (SANTHANAM, 2001).



Já para o ataque por sulfato de magnésio, a reação entre o hidróxido de cálcio e o sulfato de magnésio produz gipsita, assim como brucita, como mostra a Equação (15) (SILVA FILHO, 1994).



Entretanto, o que torna o sulfato de magnésio significativamente mais agressivo é a capacidade de decomposição dos cristais de C-S-H em M-S-H, conforme Equação (16) (SILVA FILHO, 1994).



Segundo BRE Digest⁷ *apud* Mehta e Monterio (2014), dentre os fatores que influenciam o ataque por sulfato, podem ser citados a quantidade e natureza do sulfato presente, o nível da água e sua variação sazonal, o fluxo de água subterrânea e a porosidade do solo, a forma de construção e a qualidade do concreto.

O pH do meio é considerado também um fator interveniente no mecanismo de ataque por sulfato. Liu, Deng e Mo (2015) investigaram a influência do pH na formação da gipsita em amostras de argamassas devido o ataque por sulfato de sódio com

⁷ BRITISH RESEARCH ESTABLISHMENT - BRE Construction Division. Concrete In Aggressive Ground (Special Digest 1). Garston, 2005

concentração de 3000 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$. Foi observado uma maior queda de resistência à compressão após 180 dias e completa desintegração após 510 dias de imersão para a condição com pH em torno de 7. Para esse nível de pH, ocorre a dissolução do hidróxido de cálcio, o que favorece também a sua lixiviação. Dessa forma, a entrada dos agentes é facilitada e promove maior formação de produtos expansivos. Em relação ao ataque por sulfato de magnésio, Makhloufi *et al.* (2016) destacam que em condições de baixo pH há redução da estabilidade dos cristais C-S-H, favorecendo assim a substituição do cálcio pelo magnésio, seguido pela decomposição e perda de resistência da matriz.

Yu *et al.* (2018) estudaram a deterioração de amostras de argamassa de cimento Portland submetidas a duas condições de exposição (imersão à $20\pm 2^\circ\text{C}$; e ciclos de secagem à $80\pm 2^\circ\text{C}$ e molhagem à $20\pm 2^\circ\text{C}$) e duas concentrações (0% e 5%) de sulfato de sódio ao longo de 270 dias. Ao avaliar a resistência à compressão, foram verificados dois estágios distintos, um primeiro de ganho de resistência seguido por um período de queda de resistência. Ainda, a condição de imersão com 5% de sulfato de sódio mostrou-se a mais severa. Foram observados dados de ganho de resistência de 40,6%, após 150 dias, e de perda de resistência de 25,3%, ao final da exposição. Comportamento semelhante foi observado nos resultados de módulo de elasticidade estático, os quais apresentaram inicialmente um acréscimo e, após 150 dias de exposição, sofreram queda de 16,2%. Tais dados foram atribuídos principalmente pelo processo de lixiviação e descalcificação dos produtos hidratados da matriz. Já o acréscimo na resistência e no módulo de elasticidade pode estar associado ao preenchimento dos poros pelos produtos das reações químicas (gipsita e etringita) que promovem maior compacidade da matriz (ZHU, CAO e CHEN, 2013), assim como pela continuação do processo de hidratação (KURTIS *et al.*, 2001). Em contrapartida, Borsoi *et al.* (2000) relatam que não foi possível identificar as alterações promovidas pelo ataque por sulfato de magnésio, por meio de medidas do módulo de elasticidade e resistência à compressão, após 5 anos de exposição à solução com concentração de 5% e temperatura de 5°C . A temperatura pode estar relacionada à baixa intensidade das reações e a não identificação das alterações na matriz.

Gans (2017) estudou a correlação entre a resistividade elétrica superficial (RES) e a resistência mecânica de amostras expostas à ciclos de molhagem e secagem com sulfatos e cloretos. A autora não identificou mudanças significativas na resistência à compressão após a exposição. Entretanto, a presença de sulfato de

sódio na solução promoveu uma redução média de 30,5% nos valores da RES após 23 ciclos de exposição, para concretos com relação a/c igual a 0,48 e 0,60.

Santhanam, Cohen e Olek (2002) avaliaram o efeito de quatro concentrações de sulfato de sódio e de magnésio (25000, 12500, 6250, 3125 e 1562 ppm de SO_3) e quatro temperaturas (5, 21, 30 e 38°C) na expansão de amostras de argamassa. Os autores também identificaram a formação de dois estágios no ataque por sulfato de sódio, conforme comentado anteriormente. Neste caso, o aumento de temperatura acelerou a deposição de produtos do ataque e encurtou o estágio inicial, ou seja, de baixa expansão (FIGURA 17 a). Por outro lado, o aumento da concentração afetou somente o segundo estágio, promovendo o aumento da expansão (FIGURA 17 b). Em relação ao MgSO_4 , o aumento de ambos os fatores promoveu o aumento da expansão devido ao favorecimento do mecanismo de difusão dos íons (FIGURA 17 c). Biczok (1967) comenta que o nível da concentração pode orientar a intensidade e quais produtos serão formados pelo ataque. No caso do NaSO_4 , para uma concentração inferior a 1000 ppm SO_4^{2-} verifica-se a formação principalmente de etringita, enquanto que em concentrações superiores a 8000 ppm SO_4^{2-} , o gesso é o principal produto. Em relação ao sulfato de magnésio, a produção de etringita é observada em concentrações inferiores a 4000 ppm SO_4^{2-} , e a formação de estruturas M-S-H em concentrações acima de 7500 ppm SO_4^{2-} . Nas faixas intermediárias ambos os produtos são observados, respectivamente.



FONTE: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

Nos últimos anos, os estudos sobre o ataque por sulfatos têm buscado contemplar também o uso de adições no concreto, como sílica, cinza volante e escória de alto forno. Hoppe Filho *et al.* (2015) identificaram a redução da expansão de

amostras de argamassa à um nível aceitável ao empregar na matriz de cimento Portland CP V – ARI teores de 10 % de sílica ativa, sílica de casca de arroz ou filer quartzoso. Já as adições de metacaulim, filer calcário e resíduo de cerâmica vermelha promoveram altas expansões. Os autores utilizaram o ensaio preconizado pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014b) e adotaram como expansão limite o valor de 0,03% proposto por Marciano (1993), uma vez que a norma mencionada não estabelece este parâmetro de resistência ao ataque por sulfatos. O aumento na resistência ao ataque por sulfatos pelo emprego de algumas adições minerais está associada a fatores como: redução da permeabilidade por meio do decréscimo do volume total de poros e a sua conectividade; redução do teor de C_3A ; redução do teor de $Ca(OH)_2$ e formação de produtos hidratados mais estáveis (NEHDI, SULEIMAN e SOLIMAN, 2014; HOSSACK e THOMAS, 2015).

Naik *et al.* (2006) estudaram o ataque por sulfato de sódio em amostras compostas por cimentos Portland comum (ASTM tipo I) e resistente a sulfatos (ASTM tipo V). As amostras compostas pelo tipo I, após um período inerte de cerca de 13 semanas, apresentaram expansão de aproximadamente 2,09% após 52 semanas de exposição (FIGURA 18). No caso do cimento do tipo V houve apenas 0,45% de expansão. Esse contraste foi relacionado predominantemente pela composição dos cimentos estudados. Primeiramente, os cimentos tipo I e V apresentam teores de 9,9% e 3,3% de C_3A , respectivamente. O teor de C_3A orienta a quantidade de etringita e monossulfato formados inicialmente pela hidratação e a disponibilidade de C_3A não hidratado, os quais podem resultar na formação de produtos expansivos pelo ataque por sulfatos. Por outro lado, os autores ressaltam que o maior conteúdo de C_4AF no cimento tipo V é capaz de formar etringita pelo ataque sulfático, mas com característica menos expansiva. Em relação à resistência à compressão, foi registrada uma queda de resistência mais acentuada e precoce (após 8 semanas) para as amostras com cimento tipo I, contra um decréscimo do cimento tipo V apenas após 17 semanas de exposição, conforme apresentado na FIGURA 19.

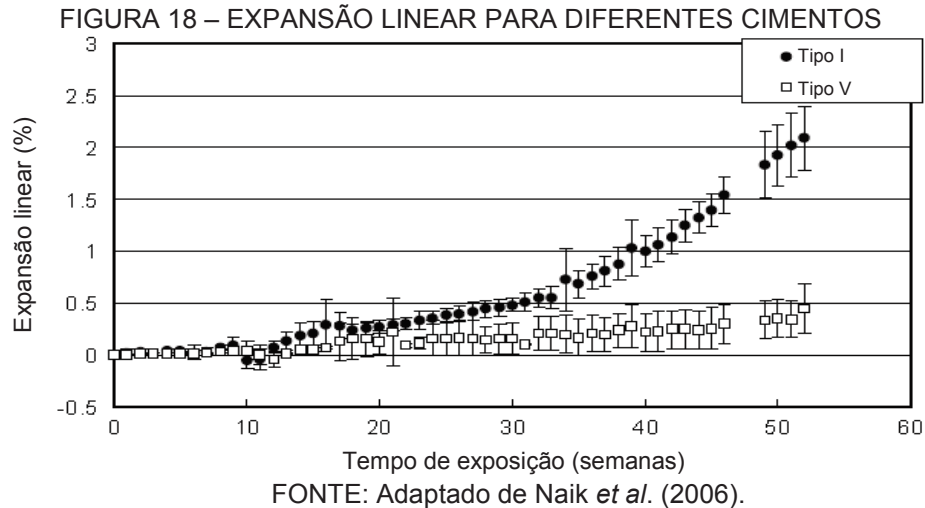
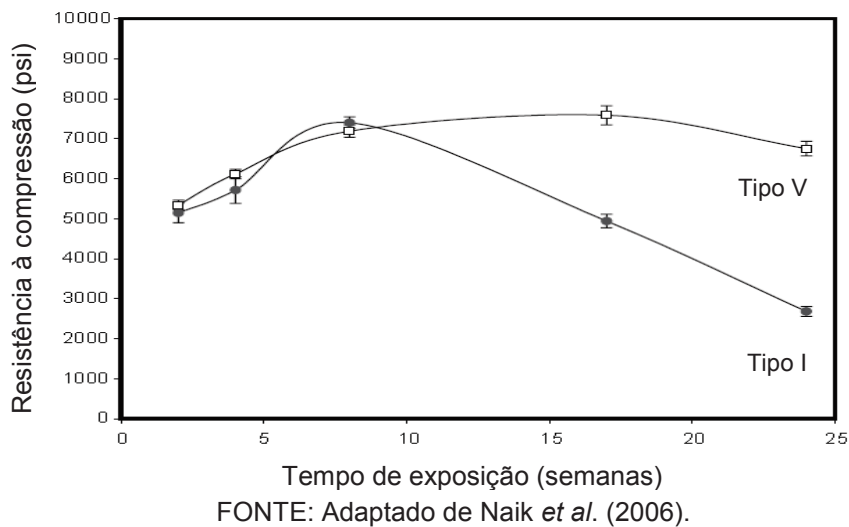


FIGURA 19 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA DIFERENTES CIMENTOS



Monteiro e Kurtis (2003) não identificaram a ocorrência de colapso de amostras de concretos com relação a/c inferiores a 0,45 expostos ao longo de 40 anos à solução de 2,1% de sulfato de sódio, independente do teor de C₃A. Tal comportamento ressalta a relevância da permeabilidade no mecanismo de ataque por sulfato. Os autores relatam também a relevância do teor de C₃S na ocorrência das reações expansivas, o qual se mostrou um fator intensificador da expansão. Para as amostras com maior conteúdo de C₃S, o ataque de sulfato pode ter envolvido um mecanismo complexo, no qual a formação de gesso e descalcificação do C-S-H promovem significativa perda de rigidez da matriz, reduzindo a assim a capacidade de restrição da expansão pela formação de etringita.

A literatura demonstra que o uso de escória de alto forno em matrizes cimentícias promove o aumento da resistência ao ataque por sulfato em compósitos cimentícios. Investigações realizadas por Schuldyakov, Kramar e Trofimov (2016), por

meio da técnica de térmica diferencial (DTA), apontaram uma redução do teor de hidróxido de cálcio e da água quimicamente combinada (a_c) com o aumento do teor de escória de alto forno. Para um teor de 0%, foram identificados 14,4% de Ca(OH)_2 e 14,2% de a_c , enquanto que para um teor de 90%, os valores decrescem para 1,3% e 7,3%, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Veiga e Gastaldini (2012). Tal composição aumenta a resistência de matrizes com alto teor de escória frente à agentes agressivos, como os sulfatos, pela redução da formação de gipsita. Por outro lado, o baixo nível de Ca(OH)_2 pode se mostrar também como um fator desfavorável, pois induz a uma maior descalcificação de C-S-H (RASHEEDUZZAFAR *et al.*, 1994).

Estudo desenvolvido por Veiga e Gastaldini (2012) avaliou o ataque por sulfato de sódio em argamassas de cimento Portland branco contendo escória. Foi identificado que a expansão foi reduzida à medida que se aumentou o teor de escória na matriz. Análises por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura indicaram o decréscimo nas quantidades de etringita e gipsita nas misturas com escória, validando os resultados de expansão. Comparado à mistura de referência, para substituições de 50 e 70% de escória foram promovidas reduções de 94,9 e 96,7%, nesta ordem. A significativa redução para o teor de 50% pode ser atribuída ao baixo teor de alumina da escória utilizada no estudo (10,35%).

Segundo Locher (1966), a resistência ao ataque por sulfatos pode ser aprimorada quando há uma substituição acima de 65% por escória, ou no caso de teores inferiores a este, se a escória apresentar no máximo 11% de alumina em sua composição. Nessa perspectiva, Hooton e Emery (1990) comentam que à medida que o teor de Al_2O_3 da escória aumenta, a substituição de escória necessária para promover resistência ao sulfatos também aumenta. Por outro lado, Ogawa *et al.* (2012) avaliaram o ingresso de íons sulfato por meio da microanálise por sonda eletrônica (EPMA) e observaram que em matrizes com escória houve o retardo da entrada de íons sulfato, sendo que o teor de alumina não modificou tais resultados.

Uma alternativa para equilibrar o elevado conteúdo de alumina é o emprego de sulfato de cálcio. O aumento do teor de sulfato de cálcio na mistura permite que parte do aluminato disponível em excesso seja utilizado para a formação de etringita desde o estágio inicial de hidratação (GOLLOP e TAYLOR, 1996). Ogawa *et al.* (2012) identificaram uma redução na formação de monossulfato e aumento na formação de etringita com o acréscimo de sulfato de cálcio em cimentos com escória. Portanto,

quanto maior a formação inicial de etringita, menor será a quantidade de monossulfato e, conseqüentemente, menor será a possibilidade de formação adicional de etringita devido ao ataque externo por sulfatos.

No Brasil, a norma NBR 5737 (ABNT, 1992) considera como cimento Portland resistente a sulfatos aquele que atenda ao mínimo uma das seguintes condições: (a) teor de $C_3A \leq 8\%$ e teor de adições carbonáticas $\leq 5\%$; (b) adição de 60 a 70 % de escória de alto forno; (c) adição de 25 a 40% de material pozolânico; e (d) comprovada resistência a sulfatos a partir de ensaios de longo prazo. Em contrapartida, a norma europeia EN 196 (EN, 2016) e EN 197 (EN, 2011) define um teor limite de 3% de C_3A e de 5% de Al_2O_3 . Já a norma americana ASTM C1157 (ASTM, 2003), além do limite de C_3A (5%), estabelece também que a soma dos teores de C_3A e C_4AF não ultrapasse 25%.

Em relação ao CSS, verifica-se na literatura que há um considerável entendimento sobre como este mecanismo de ação ocorre nas matrizes cimentícias compostas por cimento supersulfatado. Um dos primeiros estudos neste tema que se tem registro foi realizado no *Central Building Research Institute* (CBRI), na Índia, pelos pesquisadores Chopra e Lal (1961). Em uma primeira etapa, os autores buscaram encontrar a melhor composição de cimento supersulfatado variando a composição de escória (80 e 75%), sulfato de cálcio (7,5; 10; 15; 17,5 e 20%) e cimento Portland (2,5; 5; 7,5 e 10%). A proporção que promoveu melhor desempenho mecânico foi de 75:20:5, motivada possivelmente pelas características de baixas relações CaO/SiO_2 e SiO_2/Al_2O_3 apresentadas pela escória empregada (1,11 e 1,47, nesta ordem) e também pela maior reserva de sulfato de cálcio, que influencia a estabilidade e natureza dos compostos formados. Posteriormente, ao avaliar parâmetros de durabilidade, verificou-se uma expansão de 0,025% em amostras de argamassa imersas em solução de sulfato de sódio (5%), após um ano, indicando assim uma boa resistência à ambientes com sulfatos. Além disso, foi investigada a resistência à compressão de amostras cúbicas de argamassa (traço de 1:3), compostas por CSS e cimento Portland (CP) expostas à diferentes soluções (TABELA 7). Para a solução de referência (água destilada), a resistência à compressão para as amostras de CSS foi aproximadamente 2 vezes superior às amostras com cimento Portland. Nas demais soluções, o CSS também obteve um bom desempenho com apenas 4,5% e 16,9% de perda nas soluções marinha e saturada com CO_2 , nesta ordem. Entretanto, não foi verificada uma boa resistência à solução ácida (H_2SO_4), com decréscimo de 60,2%.

Vale comentar que os autores não apresentam justificativas em relação à significativa superioridade de resistência à compressão apresentada pelo CSS, em relação ao cimento Portland. Além disso, o estudo também não expõe algumas informações, como composição do cimento Portland empregado e relação água/cimento utilizada na avaliação de durabilidade.

TABELA 7 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS 1 ANO EM DIFERENTES SOLUÇÕES

Solução de exposição	Resistência à compressão (MPa)	
	CSS	CP
Água destilada (H ₂ O)	89,9	47
Água marinha (KCl(1%) + NaCl(3%) + MgSO ₄ (2%))	85,8	40
Água destilada saturada com dióxido de carbono (H ₂ O + CO ₂)	74,6	40,4
Água ácida (H ₂ O + H ₂ SO ₄ (2%))	35,8	27,7

FONTE: Chopra e Lal (1961).

Grounds (1985), ao estudar o ataque por sulfatos de cálcio, sódio e magnésio em pastas cimentícias, concluiu que o CSS apresenta adequada resistência frente aos dois primeiros tipos de sulfatos. Porém, em relação ao sulfato de magnésio houve rápida decomposição das amostras. Segundo o autor, em um primeiro momento o mecanismo de ataque parece ser semelhante ao que ocorre em matrizes de cimento Portland, ou seja, o cátion de magnésio é responsável pelo início da reação. No cimento Portland, há a combinação entre íons hidroxila e o cátion de magnésio para a formação de Mg(OH)₂, o qual precipita e reduz o pH do meio. Para restaurar o pH, o C-S-H libera Ca(OH)₂, o qual pode novamente se combinar caso exista ainda fonte de magnésio. Entretanto, devido a precipitação de Mg(OH)₂, forma-se uma barreira protetora que retarda o desenvolvimento dessas reações e, conseqüentemente, a decomposição do C-S-H. Em relação ao CSS, o referido autor não identificou a formação de Mg(OH)₂, o que sugere que o mecanismo de ataque seja diferente, isto é, pode resultar em reduções maiores de resistência em comparação ao cimento Portland.

O bom desempenho ao ataque por sulfatos, principalmente de sódio, vem sendo reafirmado por diversos autores (SINGH e GARG, 2003; GROUNDS, NOWELLN e WILBURN 2003; IOANNOU, 2013; VARELA, 2016; NGUYEN, 2017). Ioannou (2013) realizou um estudo aprofundado sobre o desempenho de cimentos supersulfatados e sulfoaluminatos. O autor concluiu que ambos os cimentos são resistentes ao ataque por sulfatos principalmente pois, diferentemente do cimento

Portland, nestes os aluminatos já estão combinados em compostos sulfoaluminatos e há menor disponibilidade de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produtos necessários para as reações expansivas. Resultados obtidos por Varella (2016) indicam que as características e proporções de materiais que compõem o CSS também podem influenciar no desempenho à durabilidade. Após 42 dias de exposição, amostras compostas tanto por gipsita como por fosfogesso apresentaram expansão inferior a 0,03%, isto é, foram consideradas resistentes à sulfato. Entretanto, após 84 dias, as amostras compostas por fosfogesso apresentaram expansões dimensionais superiores a tal limite. O autor indica como provável causa desse comportamento a ocorrência de reações de hidratação mais lentas, as quais promovem a formação de C-S-H em idades mais avançadas, possível fonte de cálcio para reações expansivas, e de etringita, o que favorece a expansão devido a dificuldade de acomodação das agulhas da etringita por parte da matriz, já com maior resistência desenvolvida.

Singh e Garg (2003) investigaram a resistência ao ataque por sulfatos de sódio (5%), amônia (4%) magnésio (4%) e combinado (NaCl (2%) e MgSO_4 (2%)) de amostras cúbicas de argamassa de cimento Portland e supersulfatado (75:15:10). Após 90 dias, em relação ao CSS, verificou-se queda de resistência apenas nas soluções de sulfato de amônia. Já para o cimento Portland, ocorreu perda de resistência em todas as soluções.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora se tenha verificado um aumento nas pesquisas sobre o CSS recentemente, ainda não se estabeleceu definitivamente o domínio acerca do comportamento à durabilidade de matrizes cimentícias com cimento supersulfatado. Identifica-se que há muitas questões a serem contempladas por meio de investigações científicas, visto que as propriedades promovidas estão intimamente ligadas às características químicas e físicas dos materiais empregados, que variam em função da sua origem. Seu uso mostra-se muito promissor em estruturas que exijam maior controle do calor de hidratação (como barragens e fundações), em estruturas expostas a ambientes agressivos com a presença de sulfatos e águas marinhas, e por fim, em aplicações que priorizam o uso de materias mais sustentáveis (por exemplo, no caso de obtenção de selos verdes).

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

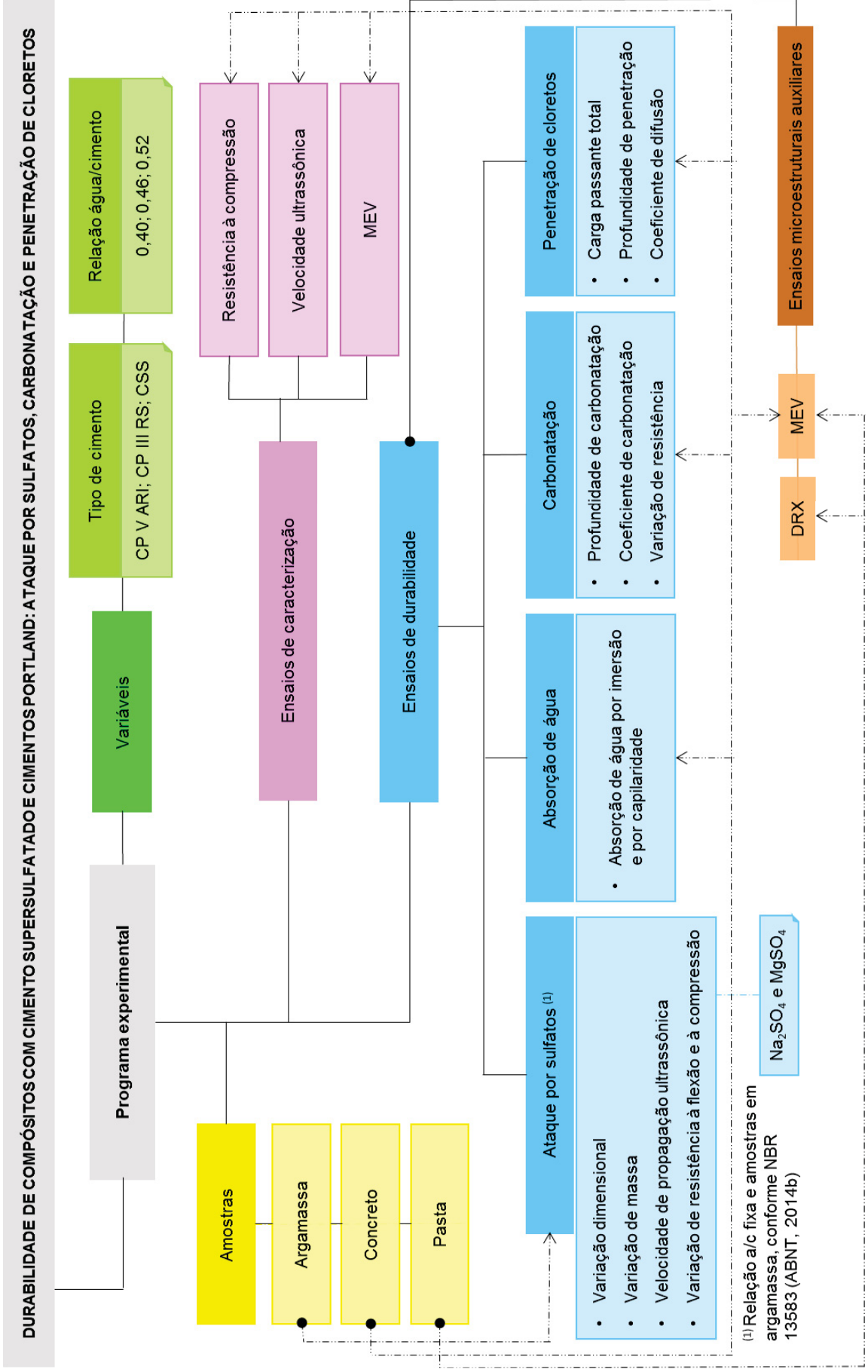
O programa experimental do presente estudo tem como objetivo avaliar a durabilidade de compósitos produzidos com cimento supersulfatado e cimentos Portland frente à ação do ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos. Para isso, foram adotados procedimentos (de confecção de amostras, condicionamento e ensaio) normatizados, nacional e internacionalmente, ou já consagrados na literatura. Além disso, foram necessários ajustes em função das limitações de equipamentos, estrutura física, e de materiais disponíveis. Assim, também foram adotados critérios de delimitação da unidade de análise. O primeiro refere-se ao uso de materiais constituintes de cada série de matriz cimentícia avaliada provenientes do mesmo lote, ou seja, que apresentem homogeneidade na composição química e física. Além disso, foi fixada a condição de cura úmida para todos os corpos de prova de concreto, igual a 91 dias, com vista a permitir tempo hábil para o desenvolvimento das reações de hidratação, permitindo assim uma comparação mais realista dos parâmetros de durabilidade desta pesquisa.

A durabilidade de compostos cimentícios é influenciada por diversos fatores, como composição dos materiais, método de produção e condições de uso. Desse modo, optou-se por dar ênfase em duas variáveis independentes: o tipo de cimento e a relação água/cimento, à exceção da avaliação do ataque por sulfatos, na qual se fez uso de uma única relação a/c, conforme normatização. Para efeito comparativo, foram avaliados além do CSS, os cimentos Portland CP III RS e CP V ARI. Essa escolha foi fundamentada no consumo de clínquer e de escória de alto forno em relação ao CSS, problemática do estudo. Atualmente, o cimento CP V ARI é a opção comercializada que apresenta menor teor de adições, ou seja, maior quantidade de clínquer e, conseqüentemente, maior impacto ambiental para a sua produção. Por outro lado, o CP III RS é o cimento produzido no país que mais se assemelha ao CSS, devido ao seu alto teor de escória de alto forno (60 a 70%) (ABNT, 2018).

O programa experimental foi composto pelas seguintes etapas: (i) caracterização dos materiais; (ii) produção dos corpos de prova e por fim (iii) execução de ensaios de caracterização e de durabilidade. A FIGURA 20 apresenta um organograma que contempla as variáveis independentes, assim como os ensaios experimentais e respectivas variáveis dependentes (de resposta). Foram confeccionadas amostras em concreto, argamassa e pasta e realizados ensaios de

caracterização e de durabilidade. Na sequência são abordados aspectos relacionados aos materiais empregados, produção das amostras, metodologia de ensaios e, por fim, a análise estatística.

FIGURA 20 – ORGANOGRAMA DE ENSAIOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL.



FONTE: A autora (2019).

4.1 MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova foram empregados materiais provenientes das regiões Sul e Sudeste do país, comumente utilizados no setor da construção civil ou compostos por resíduos de processos industriais, como é o caso da escória de alto forno e do fosfogesso.

4.1.1 Cimento supersulfatado

O CSS utilizado foi composto por uma proporção em massa de escória de alto forno e fosfogesso de 85:15 e adição de 8% de cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI), como ativador alcalino. Em relação à composição total do CSS, a escória representa 78,70%, o fosfogesso 13,89% e o CP V ARI 7,41%. Essa composição foi definida com base nos estudos de Rubert (2015) e Gracioli (2016), assim como em ensaios experimentais que buscaram definir o teor do ativador alcalino, neste caso o cimento Portland, que promovesse maior resistência à compressão. O preparo do CSS foi realizado na data da sua utilização. Este procedimento consistiu na mistura por 5 minutos da proporção dos materiais anteriormente citada, para garantir a homogeneização, e posterior descanso por 10 minutos antes do seu uso. Os aspectos da escória, fosfogesso e cimento Portland CP V ARI podem ser observados na FIGURA 21.

FIGURA 21 – MATERIAIS CONSTITUINTES DO CIMENTO SUPERSULFATADO



FONTE: A autora (2019).

Na sequência são apresentados os procedimentos de caracterização e preparo das matérias primas que constituem o CSS.

4.1.1.1 Escória de alto forno

A escória de alto forno utilizada neste trabalho é proveniente de um único lote doado por uma indústria siderúrgica que utiliza carvão mineral como combustível e está localizada no estado de Minas Gerais.

Conforme adotado nos estudos de Rubert (2016), Gracioli (2016) e Varela (2016), os quais empregaram material pertencente ao mesmo lote de escória do presente estudo, foi efetuado um prévio tratamento da escória. Inicialmente, realizou-se a secagem em estufa à 105°C por um período de 24 horas. Na sequência, houve a moagem da escória em moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT 242, até atingir superfície específica de 500 m².kg⁻¹ (aproximadamente 2 horas). As etapas de tratamento da escória de alto forno foram executadas no Laboratório de Materiais, localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Pato Branco

Após a etapa de tratamento, foram realizados os ensaios de caracterização físico-química que englobaram as técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e granulometria à laser.

A TABELA 8 apresenta a caracterização química da escória obtida por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX). A análise de FRX foi realizada pelo laboratório Lamir, localizado na Universidade Federal do Paraná, em Curitiba.

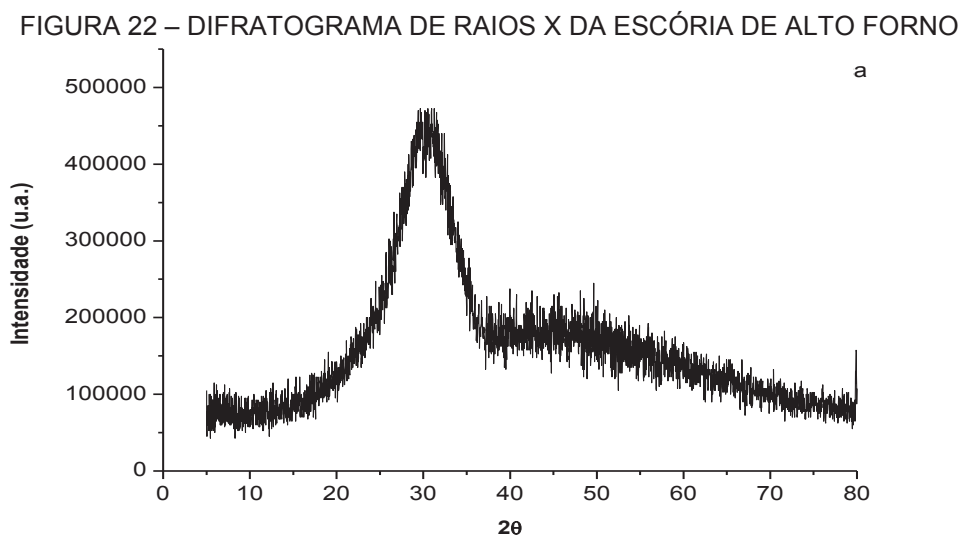
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Propriedade	Unidade	Escória de alto forno
Al ₂ O ₃	%	8,9
SiO ₂	%	34,7
Fe ₂ O ₃	%	0,6
CaO	%	47,5
MgO	%	4,3
SO ₃	%	1,6
Mn	5	0,9
TiO ₂	%	0,5
Perda ao fogo	%	0,24

Pela análise química, observa-se que a escória está em conformidade com os requisitos da norma europeia EN 15743 (EN, 2010) para uso em matrizes cimentícias de CSS: teor mínimo de 66,7% composto por óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO₂); e relação entre o teor de CaO + MgO e

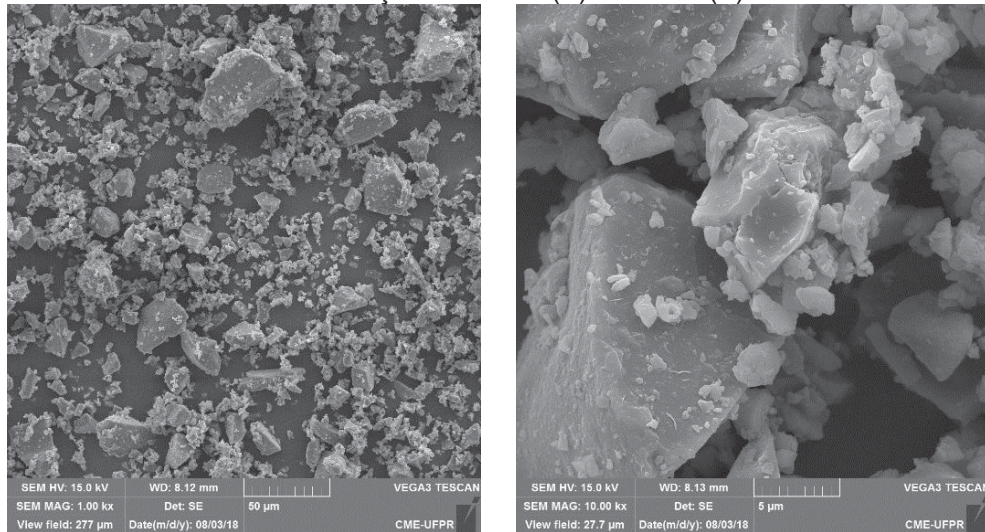
SiO_2 superior a 1. Também é possível classificar a escória como básica, por apresentar relação CaO/SiO_2 igual a 1,37, ou seja, superior a 1.

A FIGURA 22 apresenta o difratograma da escória de alto forno obtido pela análise de difração de raios X (DRX). A análise foi feita em difratômetro de raios X da marca Rigaku miniflex 600 pertencente ao laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Pato Branco. Para isso, foram adotados alguns parâmetros como: intervalo de varredura de 5° até 70° (2θ), passo de $0,02^\circ$, tempo de cada passo igual a 1 segundo, radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ e voltagem da corrente de 40 kV.



Observa-se a partir da FIGURA 22 a existência de um halo amorfo, indicando que se trata de um material majoritariamente vítreo. Portanto, a escória empregada neste estudo apresenta reatividade química e é adequada para uso em matrizes cimentícias. Com relação à morfologia da escória de alto forno, a FIGURA 23 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura com magnificações de 1.000 e 10.000 vezes. O equipamento utilizado para obtenção das imagens foi um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR).

FIGURA 23 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO COM COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (A) E 10.000 (B) VEZES



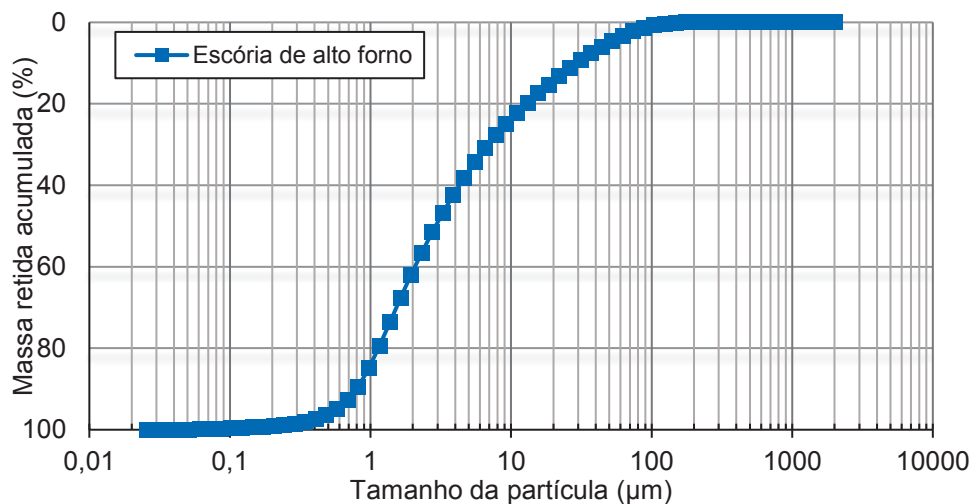
(a)

(b)

FONTE: A autora (2019).

É possível notar que a amostra apresenta partículas com formatos irregulares e diferentes tamanhos, no intervalo de 0,1 a 50,0 μm . Por fim, a distribuição granulométrica a laser pode ser observada na FIGURA 24. A análise de granulometria a laser foi realizada pelo laboratório Lamir, localizado na Universidade Federal do Paraná, em Curitiba.

FIGURA 24 – CURVA GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO



4.1.1.2 Sulfato de cálcio

Como fonte de sulfato de cálcio para a composição do CSS, foi empregado o fosfogesso, subproduto da produção de ácido fosfórico, proveniente de uma indústria de fertilizantes do estado de Santa Catarina. O emprego do fosfogesso foi motivado

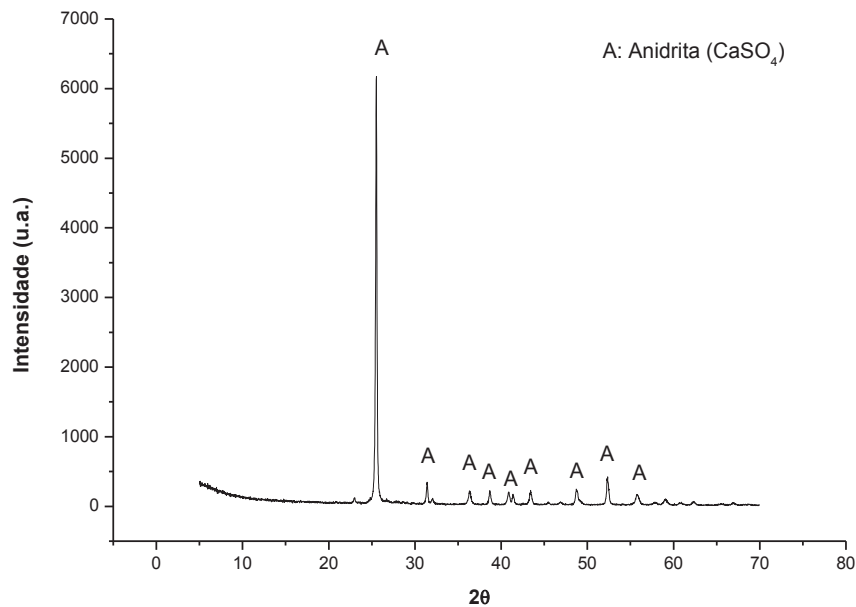
sobretudo pela questão ambiental, visto que no Brasil há um significativo porcentual de fosfogesso que ainda não é reaproveitado e, portanto, demanda grandes áreas para disposição.

Uma das questões associadas ao aproveitamento do fosfogesso é o seu possível nível de radioatividade. Recentemente, Borges *et al.* (2013) investigaram a radioatividade do fosfogesso oriundo de Imbituba, Santa Catarina, mesma região de origem do fosfogesso empregado no presente estudo. Os autores verificaram que a concentração média de radionuclídeo ^{226}Ra (Rádio-226) foi de 95 Bq.kg^{-1} , valor inferior aos limites recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para sua utilização na agricultura (370 Bq.kg^{-1}) e pela resolução 113 da Comissão Nacional de Energia Nuclear brasileira (CNEN) para o uso na agricultura ou na indústria de cimento (1.000 Bq.kg^{-1}).

A preparação do fosfogesso se deu primeiramente pela seleção do material passante na peneira de abertura $150 \mu\text{m}$. Em seguida, o material selecionado foi calcinado em mufla à uma temperatura de 650°C , por 1 hora e taxa de aquecimento de 50°C por minuto. Em seu estado natural ou bruto, o fosfogesso é composto principalmente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e algumas impurezas. Após a sua calcinação, o fosfogesso é transformado em anidrita (CaSO_4). As etapas de tratamento do fosfogesso foram executadas no Laboratório de Materiais, localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Pato Branco.

Posteriormente ao seu tratamento, o fosfogesso foi caracterizado por meio da análise de difração de raios X por meio de difratômetro de raios X da marca Rigaku miniflex 600 pertencente ao laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Pato Branco.. A partir da FIGURA 25, a qual apresenta o difratograma do fosfogesso após a calcinação à 650°C , pode-se identificar os picos representativos da presença de anidrita.

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO FOSFOGESSO CALCINADO À 650°C



4.1.1.3 Ativador alcalino - Cimento Portland de alta resistência inicial

A caracterização física e química do cimento CP V ARI é apresentada posteriormente no item 4.1.2. Por se tratar de um material industrializado e já amplamente empregado, não foi demandado nenhum tratamento prévio.

4.1.2 Cimentos Portland

Foram utilizados dois tipos de cimento Portland: cimento Portland de alta resistência inicial CP V ARI e cimento Portland de alto forno CP III RS. Vale destacar que o CP III RS, em particular, não é comercializado na região Sul em consequência da baixa disponibilidade de escória de alto forno. Diante disso, o CP III RS empregado neste trabalho é produzido no estado do Rio de Janeiro e foi adquirido na cidade de São Paulo. A seguir, são apresentados os resultados fornecidos pelos fabricantes da caracterização química (TABELA 9) e física (TABELA 10) dos cimentos utilizados, assim como os limites estabelecidos pelas normas NBR 5733 (ABNT, 1991a) e NBR 5735 (ABNT, 1991b), normas em vigor à época da produção dos cimentos empregados neste estudo. Vale comentar que recentemente entrou em vigor a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) que unificou em um só documento os requisitos e especificações para os diversos tipos de cimentos Portland.

TABELA 9 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CIMENTOS CP V ARI E CP III RS

Propriedade	Unidade	CP V ARI	NBR 5733	CP III RS	NBR 5735
Al ₂ O ₃	%	4,14	-	9,21	-
SiO ₂	%	19,21	-	28,02	-
Fe ₂ O ₃	%	2,96	-	3,18	-
CaO	%	60,19	-	46,22	-
MgO	%	4,12	< 6,5	5,82	-
SO ₃	%	3,09	< 3,5	1,44	<4,0
Perda ao fogo	%	3,28	<4,5	2,44	< 4,5
CaO Livre	%	0,75	-	-	-
Resíduo Insolúvel	%	0,79	< 1,0	0,70	<1,5
Equivalente Alcalino	%	0,69	-	-	-
Anidrido Carbônico (CO ₂)	%	-	< 3,0	0,47	<3,0

TABELA 10 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CIMENTOS CP V ARI E CP III RS

Propriedade	Unidade	CP V ARI	NBR 5733	CP III RS	NBR 5735
Tempo de pega - início	h:min	03:08	> 01:00	05:05	> 1:00
Tempo de pega - fim	h:min	03:51	< 10:00	06:00	< 12:00
Finura Blaine	cm ² /g	4332,0	> 3000,0	3911,0	-
Finura Peneira #200 (75 µm)	%	0,21	< 6,0	0,68	< 8,0
Finura Peneira #325 (45 µm)	%	1,39	-	-	-
Massa específica	g/cm ³	3,09	-	2,99	-
Expansibilidade à Quente (mm)	mm	0,20	< 5,0	0,00	< 5,0
Água de Consistência Normal	%	30,6	-	31,6	> 12,0
Resistência 3 dias (MPa)	MPa	37,9	> 24,0	13,9	>12,0
Resistência 7 dias (MPa)	MPa	45,2	> 34,0	24,2	> 23,0
Resistência 28 dias (MPa)	MPa	53,9	-	42,9	> 40,0

Observa-se que os resultados dos ensaios de caracterização química e física atendem os requisitos normativos para ambos os cimentos Portland. Outro ponto interessante observado na TABELA 10 é a maior finura (cerca de 10,5% mais fino) apresentada pelo cimento CP V ARI, em comparação com o cimento CP III RS, que favorece as reações de hidratação.

4.1.3 Agregados

O agregado miúdo utilizado foi uma areia artificial média resultante da britagem de rocha gnaiss e procedente da região metropolitana de Curitiba. Antes da sua utilização, o material foi seco em estufa à temperatura de 100°C por um período de 24 horas, resfriado até atingir a temperatura ambiente e, por fim, acondicionado

em bombonas plásticas, em local protegido da umidade a fim de evitar possíveis contaminações do material.

Para a produção das amostras de concreto empregou-se uma brita de gnaíse classificada como brita nº1 ($D_{máx} = 19 \text{ mm}$) e extraída de uma jazida localizada na região metropolitana de Curitiba. Para seu uso, a brita foi seca e armazenada conforme procedimento adotado para a areia, descrito anteriormente.

O procedimento de caracterização dos agregados (areia e brita) foi realizado de acordo com as normas brasileiras vigentes (TABELA 11). O resumo dos resultados de caracterização dos agregados é apresentado na TABELA 12.

TABELA 11 – CONJUNTO DE NORMAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS

Propriedade	Agregado miúdo	Agregado graúdo
Massa específica	NBR NM 52/2009	NBR NM 53/2009
Massa específica aparente	NBR NM 52/2009	NBR NM 53/2009
Massa unitária estado solto	NBR NM 45/2006	NBR NM 45/2006
Absorção de água	NBR NM 30/2001	NBR NM 53/2009

TABELA 12 – CARACTERIZAÇÃO DA AREIA NATURAL E DO AGREGADO GRAÚDO

Propriedade	Unidade	Agregado miúdo	Agregado graúdo
Massa específica	g/cm^3	2,65	2,69
Massa específica aparente	g/cm^3	2,64	2,61
Massa unitária estado solto	g/cm^3	1,63	1,44
Absorção de água	%	0,61%	0,53%

Na sequência, são mostradas as curvas de distribuição granulométrica dos agregados miúdo (FIGURA 26) e graúdo (FIGURA 27).

FIGURA 26 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO MIÚDO (AREIA)

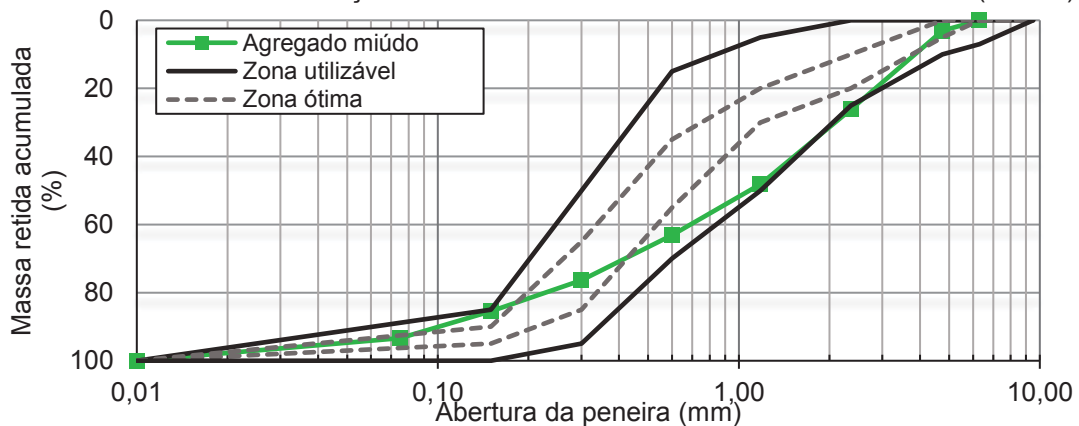
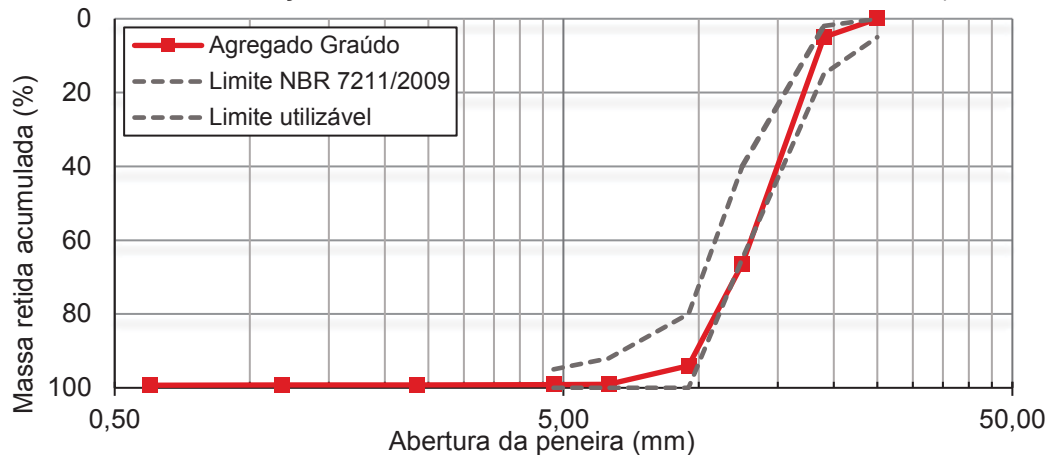


FIGURA 27 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO GRAÚDO (BRITA Nº1)



Com base nas Figuras 26 e 27, observa-se que ambos os agregados apresentaram composição granulométrica dentro da faixa admitida como utilizável, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009a). Confirma-se também que a brita apresenta um diâmetro máximo característico igual a 19 mm. Já o agregado miúdo apresentou módulo de finura igual a 2,96, diâmetro máximo característico igual a 4,8 mm e enquadramento na zona utilizável superior, sendo portanto classificada como areia média.

Utilizou-se também a areia normal brasileira produzida pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), conforme norma brasileira NBR 7214 (ABNT, 2015b), a partir de quatro frações granulométricas (0,3; 0,6; 1,2; e 2,4 mm). Esta areia foi empregada exclusivamente para a confecção das amostras de argamassa pertencentes ao grupo A, destinadas à avaliação do ataque por sulfatos. A descrição das características e avaliações realizadas para o grupo A, assim como para o grupo B, é abordada no item 4.4.4. A norma NBR 13583 (ABNT, 2014b) estabelece o uso da areia normal com o objetivo de minimizar a influência do agregado na avaliação do ataque por sulfatos, visto que é um material livre de contaminações.

4.1.4 Água

A água utilizada na composição das amostras cimentícias é proveniente da rede de abastecimento pública da cidade de Curitiba.

Para a preparação das soluções empregadas nas avaliações de ataque por sulfatos e de penetração de cloretos foi utilizado água destilada.

4.2 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Neste item são apresentados os procedimentos adotados para a confecção das amostras utilizadas no programa experimental. A partir da proposta de avaliar a durabilidade do cimento supersulfatado foram empregados corpos de prova de concreto, argamassa e pasta.

4.2.1 Concreto

As amostras de concreto foram destinadas aos ensaios de absorção de água por imersão e capilaridade, carbonatação e penetração de íons cloreto. Além disso, a partir dessas amostras foram realizados os seguintes ensaios de caracterização: resistência à compressão, velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a confecção dos concretos do programa experimental foi empregado o traço de 1: 1,4: 2,1 (cimento: areia: brita), em massa de materiais secos, desenvolvido por Medeiros-Junior (2014). No referido estudo, o autor buscou a definição de um traço apropriado para concretos direcionados ao estudo da durabilidade, ou seja, que fosse composto por uma baixa quantidade de água (relação água/cimento igual a 0,40), com trabalhabilidade adequada (sem apresentar segregação) e, principalmente, sem a necessidade do uso de aditivos. Por conta do limitado conhecimento sobre o comportamento do cimento supersulfatado, torna-se relevante a limitação das variáveis intervenientes, como o uso de aditivos, que poderiam tornar mais complexo o entendimento do estudo.

Para os corpos de prova destinados aos ensaios de durabilidade (de absorção de água por imersão, carbonatação e penetração de íons cloreto) foi estabelecido um período de cura de 91 dias a fim de garantir uma melhor estabilização das reações de hidratação, principalmente nos concretos compostos com escória de alto forno. Para se avaliar a influência da relação água/cimento (0,40; 0,46 e 0,52) e dos diferentes cimentos contemplados nesse estudo (CP V ARI, CP III RS e CSS) foram produzidas 9 misturas. A nomenclatura adotada para simbolizar as séries de concreto produzidas neste estudo é apresentada na TABELA 13.

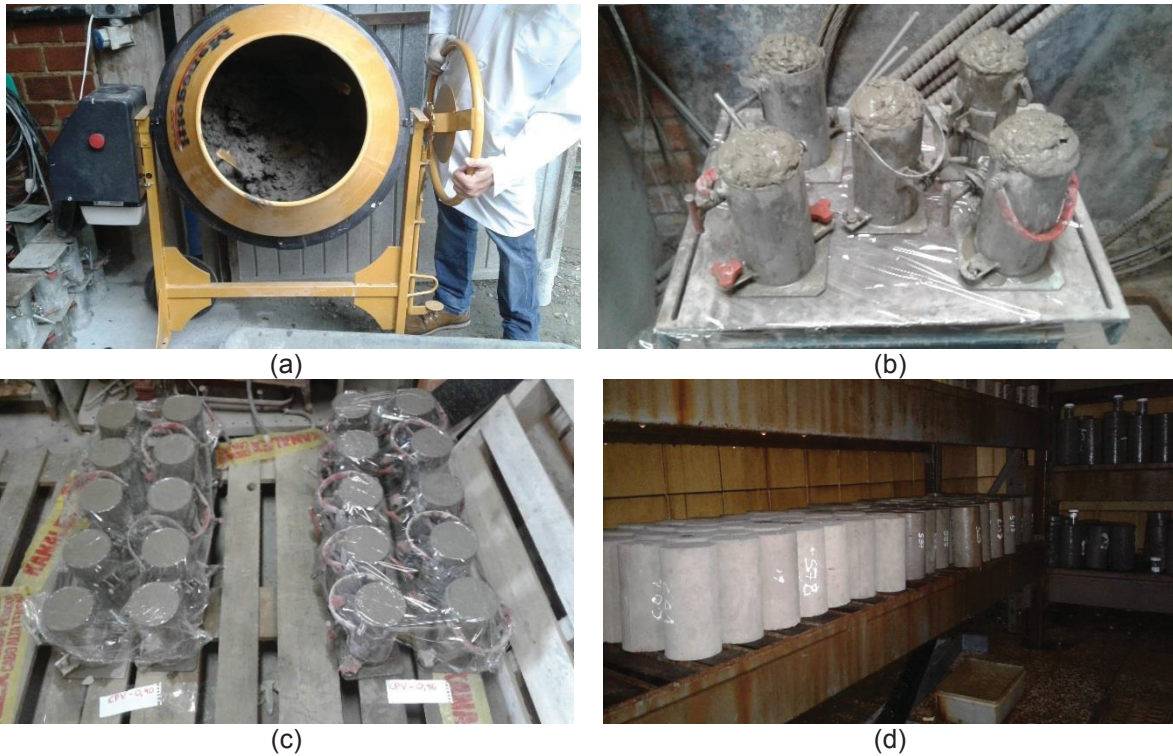
TABELA 13 – NOMENCLATURA PARA REFERÊNCIA ÀS MISTURAS PRODUZIDAS

Tipo de cimento	Relação água/cimento	Código
CP V ARI	0,40	CPV40
	0,46	CPV46
	0,52	CPV52
CP III RS	0,40	CPIII40
	0,46	CPIII46
	0,52	CPIII52
CSS	0,40	CSS40
	0,46	CSS46
	0,52	CSS52

Os corpos de prova de concreto produzidos apresentam formato cilíndrico com dimensões de Ø100 x 200 mm e foram confeccionados conforme metodologia recomendada pela NBR 5738 (ABNT, 2015a). Com os materiais devidamente dosados, procedeu-se a mistura na seguinte ordem, conforme proposto por Helene e Terzian (1993): despejo na betoneira do agregado graúdo (brita 1), do agregado miúdo (areia) e de 80% da água; mistura dos componentes durante o tempo de 1 minuto; em seguida, despejo do cimento e do restante da água e mistura por mais 5 minutos, com uma parada intermediária para limpeza das pás da betoneira.

Em seguida da mistura, o concreto foi lançado, em duas camadas, em formas cilíndricas metálicas com desmoldante previamente aplicado. O adensamento de cada camada foi realizado em mesa vibratória. Após a moldagem, os corpos de prova foram protegidos com filme plástico, a fim de preservar a umidade, e mantidos em ambiente de laboratório por 24 horas para então serem desformados. Depois desse período, as amostras foram levadas à câmara úmida, com condições de temperatura ($23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e umidade (acima de 95%) controladas, onde permaneceram por período determinado conforme cada avaliação. A FIGURA 28 apresenta essas quatro etapas.

FIGURA 28 – MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA. (A) MISTURA MECÂNICA. (B) ADENSAMENTO EM MESA VIBRATÓRIA. (C) CP'S COM FILME PLÁSTICO. (D) CURA EM CÂMARA ÚMIDA



FONTE: A autora (2018).

A caracterização da consistência dos concretos produzidos se deu mediante ensaio de abatimento do tronco de cone (Slump test), conforme a NBR NM 67 (ABNT, 1998). Também determinou-se a massa específica do concreto no estado fresco de acordo com a NBR 9833 (ABNT, 2009c).

Na TABELA 14 estão apresentados os resultados das propriedades avaliadas no estado fresco e o consumo de cimento calculado a partir da massa específica e da composição dos concretos.

TABELA 14 – PROPRIEDADES DOS CONCRETOS NO ESTADO FRESCO

Propriedade	Código da série								
	CPV40	CPV46	CPV52	CPIII40	CPIII46	CPIII52	CSS40	CSS46	CSS52
Abatimento (mm)	65	168	213	63	115	218	30	163	195
Massa específica	2,39	2,40	2,31	2,38	2,36	2,35	2,35	2,39	2,34
Consumo de cimento (kg/m ³)	492,0	477,9	464,6	489,4	475,4	458,0	486,6	472,8	455,6

FONTE: A autora (2019).

4.2.2 Argamassa

As amostras de argamassa foram destinadas à avaliação do ataque por sulfatos, sendo subdivididas em dois grupos distintos (Grupo A e Grupo B). A divisão entre grupos se deu em virtude dos ensaios aos quais foram utilizados cada grupo.

O grupo A foi formado por 4 amostras prismáticas com dimensões de 25x25x285 mm por mistura, traço padrão de 1: 3,2: 0,60 (cimento: areia: a/c) e areia normal brasileira como agregado miúdo, conforme estabelece a norma NBR 13583 (ABNT, 2014b). O grupo B, por sua vez, foi composto por 3 amostras prismáticas com dimensões de 40x40x160 mm para cada mistura e adotou-se o mesmo traço utilizado para o grupo A, exceto em relação à areia, em que foi empregada a areia comercial. A partir do traço fixado, foram produzidas três misturas para cada grupo, cada uma composta com um dos cimentos adotados no programa experimental (CP V ARI, CP III RS e CSS).

A FIGURA 29 mostra uma representação gráfica de parte das amostras de argamassa que compõem os grupos A e B e, respectivamente, as avaliações à que se destinam.

FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ENSAIOS REALIZADOS A PARTIR DAS AMOSTRAS PERTENCENTES AOS GRUPOS A E B



FONTE: A autora (2019).

O procedimento de mistura foi realizado de acordo com a norma NBR 7215 (ABNT, 1997), na seguinte sequência:

- Disposição da água de amassamento na cuba da argamassadeira;
- Adição do aglomerante;
- Mistura em velocidade baixa por 30 s;
- Adição da areia;
- Mistura em velocidade alta por 30 s;
- Com o misturador desligado, raspagem das laterais da cuba com espátula para retirada de material (15 s) e descanso com cuba protegida com pano limpo e úmido (75 s);
- Mistura em velocidade alta por 60 s.

Após a mistura, as argamassas foram despejadas em moldes metálicos, com prévia aplicação de desmoldante do tipo óleo mineral. Os moldes foram preenchidos em duas camadas, adensadas manualmente com soquete metálico e, por fim, tiveram suas superfícies rasadas com espátula metálica e cobertas com filme plástico. Os moldes destinados ao Grupo A, em especial, receberam pinos metálicos que foram posicionados antes da etapa de moldagem, mantendo uma distância efetiva entre os mesmos igual a 250 mm.

Após a moldagem, os corpos de provas, ainda em seus moldes, foram dispostos em câmara úmida por um período de 4 dias. Ao final disso, as amostras foram desmoldadas e submetidas à cura imersa em água saturada com cal, em temperatura ambiente, por 10 dias, totalizando um período de cura de 14 dias. Tais procedimentos basearam-se na norma NBR 13583 (ABNT, 2014b) que estabelece um período de cura úmida de 2 dias e cura submersa de 12 dias. Optou-se por prolongar a primeira etapa a fim de garantir a integridade das amostras na etapa de desmoldagem.

A caracterização de cada mistura foi feita mediante a verificação da consistência das argamassas, conforme NBR 13276 (ABNT, 2016). A FIGURA 30 ilustra as etapas deste ensaio e os resultados obtidos são resumidos na TABELA 15.

FIGURA 30 – ENSAIO DE ESPALHAMENTO



FONTE: A autora (2019).

TABELA 15 – CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS

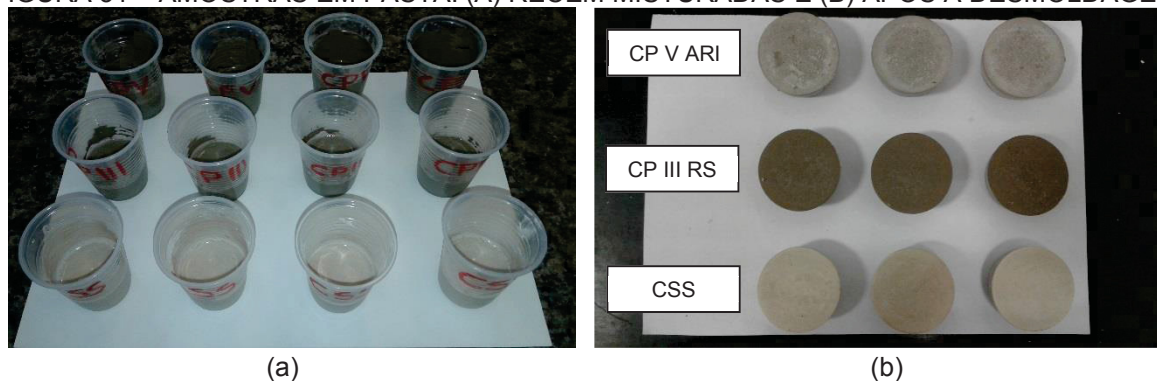
Mistura	CP V ARI	CP III RS	CSS
Índice de consistência (mm)	285	292	294

FONTE: A autora (2019).

4.2.3 Pasta

Para a execução de análises de difração de raios X (DRX) das matrizes cimentícias (ataque por sulfatos e carbonatação), foram moldadas pastas de cimento. Optou-se pela realização desses ensaios por meio de amostras em pasta, ou seja sem a adição de agregados, para evitar a presença de picos relativos ao quartzo que poderiam interferir na avaliação dos demais picos identificados. Cada amostra foi preparada com 20 g de aglomerante, misturada manualmente por um período de 2 minutos, disposta em recipientes plásticos de 80 ml com proteção de filme plástico e mantidas em câmara úmida até as idades de ensaio (FIGURA 31).

FIGURA 31 – AMOSTRAS EM PASTA: (A) RECÉM MISTURADAS E (B) APÓS A DESMOLDAGEM



FONTE: A autora (2019).

A relação água/aglomerante e tempo de cura em câmara úmida seguiram as mesmas condições contempladas em cada avaliação para a qual se destinou a amostra em pasta. Sendo assim, para as avaliações de ataque por sulfato adotou-se uma relação a/c igual a 0,60 e um período de cura de 14 dias. Já para a análise de carbonatação foi adotada uma relação a/c igual a 0,52 e um período de cura de 91 dias.

4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

A seguir são apresentados os ensaios destinados à caracterização das misturas de concreto no estado endurecido: resistência à compressão, velocidade de

propagação de ondas ultrassônicas, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio.

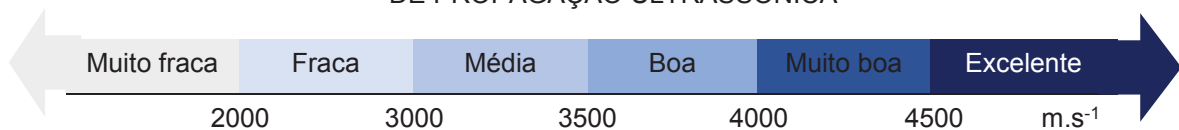
4.3.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos corpos de prova de concreto foi avaliada aos 28 e 91 dias de idade, em três amostras para cada série e idade, e seguiu as recomendações da norma NBR 5739 (ABNT, 2007). O ensaio foi executado em uma prensa controlada manualmente e com 1000 kN de capacidade. Os corpos de prova foram retirados da câmara úmida, nas idades estipuladas, e foram rompidos em condição saturada, sendo utilizado um disco de neoprene para melhor uniformização da carga.

4.3.2 Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas

A velocidade de propagação de ondas ultrassônicas foi determinada conforme ensaio estabelecido pela norma NBR 8802 (ABNT, 2013). A partir desse ensaio, foram obtidas informações sobre a homogeneidade do concreto ao longo do período de cura estabelecida, visto que quanto maior a velocidade aferida, mais íntegra é a microestrutura do material. Com base nisso, é possível classificar a qualidade do concreto, conforme proposta da norma europeia EN 12504-4 (EN, 2004), representada na FIGURA 32.

FIGURA 32 – CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CONCRETO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA



FONTE: EN 12504-4 (2004).

Para isso, foram realizadas três leituras pelo modo de transmissão direta, nas idades de cura de 1, 14, 28, 56 e 91 dias, em três amostras representativas de cada série em estudo. Empregou-se o equipamento Pundit PL 200 da marca Proceq, com uma frequência de onda adotada de 54 kHz e propagação de onda a cada 9,3 μ s. A velocidade de propagação foi calculada a partir da média das três leituras do tempo

de propagação do pulso obtidas e do comprimento de percurso da onda no corpo de prova, conforme Equação (17).

$$V = \frac{L}{t} \quad (17)$$

Sendo: V: Velocidade de propagação do pulso (m.s⁻¹);
L: Distância entre transdutores (m);
t: tempo de percurso (s).

Em decorrência desse ensaio, também foi calculado o módulo de elasticidade dinâmico, seguindo as orientações do ASTM C597 (ASTM, 2009) (Equação (18)).

$$E = \frac{\rho V^2 (1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \quad (18)$$

Sendo: V: Velocidade de propagação do pulso (km.s⁻¹);
E: Módulo de elasticidade dinâmico (MPa);
 μ : Coeficiente de Poisson dinâmico (0,2⁸);
 ρ : Massa específica do material (kg/m³).

4.3.3 Microscopia eletrônica por varredura

A análise morfológica da microestrutura das misturas deste estudo foram obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com analisador de raios X por dispersão de energia (EDS). O equipamento utilizado para obtenção das imagens foi um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR). O ensaio tem como objetivo avaliar aspectos relativos à densificação, homogeneidade e estrutura de poros das matrizes cimentícias. Para isso, foram retiradas amostras cúbicas de concreto, após 91 dias de cura, com aproximadamente 0,5 cm de aresta com auxílio de serra circular com disco diamantado, das séries com relação a/c igual a 0,52.

O processo de paralização da hidratação foi executado a partir da imersão das amostras em álcool isopropílico por 24 horas e subsequente secagem em estufa a 40°C por 24 horas. Para a realização do ensaio, as amostras fraturadas (não polidas)

⁸ Coeficiente de Poisson adotado conforme critérios da NBR 6118 (ABNT, 2014a).

foram posicionadas em suporte metálico (*stub*), fixadas com tinta grafite e tiveram suas superfícies metalizadas com ouro para aprimorar a qualidade das imagens.

4.4 ENSAIOS DE DURABILIDADE

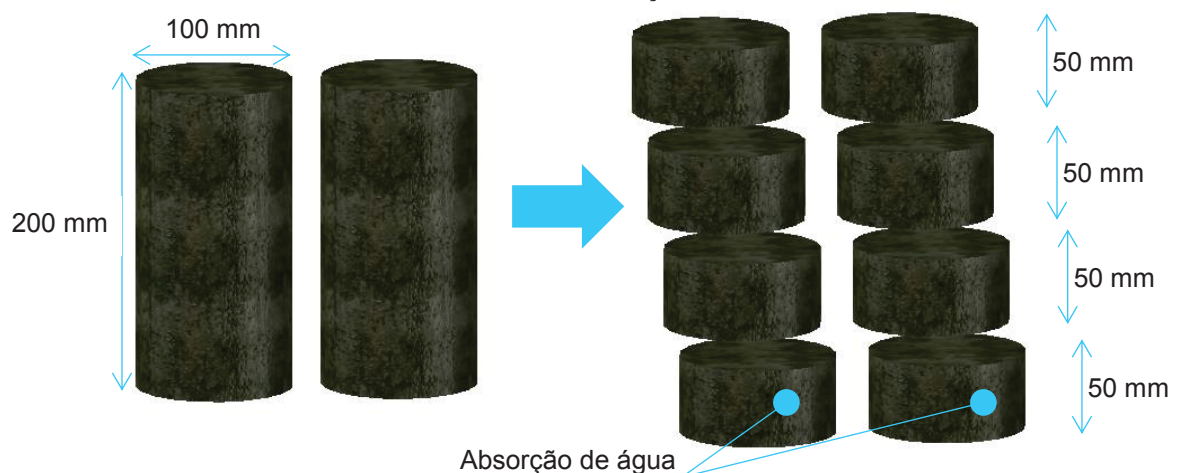
A seção atual destina-se a apresentação dos ensaios de durabilidade que compõem o programa experimental.

4.4.1 Absorção de água por imersão e por capilaridade

A absorção de água é considerada um importante parâmetro de avaliação da durabilidade de compósitos cimentícios. Sendo assim, os concretos desse estudo foram avaliados quanto à absorção de água por imersão e por capilaridade, aos 91 dias de idade, com base nas diretrizes das norma NBR 9778 (2009) e NBR 9779 (2012).

Em ambos os ensaios, foi realizada uma adaptação em relação ao tamanho da amostra especificado em norma. Portanto, os resultados obtidos terão apenas a finalidade de comparação entre as séries pertencentes à esse estudo. Foram empregadas as fatias provenientes do mesmo procedimento de corte posteriormente descrito no item 4.4.2. Todavia, para o presente ensaio foram utilizadas as fatias da extremidade inferior com intuito de aproximar o ensaio da condição dos elementos estruturais, os quais estão sob a influência do efeito parede. A FIGURA 33 apresenta um esquema do corte realizado e a posição das amostras direcionadas ao ensaio de absorção de água.

FIGURA 33 – ESQUEMA INDICATIVO DA POSIÇÃO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA



FONTE: A autora (2019).

O princípio do ensaio de absorção de água por imersão fundamenta-se na quantificação do ganho de massa de amostras de concreto imersas em água. Após os 91 dias, as amostras já cortadas foram dispostas em estufa à temperatura de $50 \pm 5^\circ\text{C}$, até atingirem constância de massa. A constância de massa foi admitida como uma variação de massa inferior a 0,5% entre pesagens consecutivas em um intervalo de 24 horas. Tal acondicionamento foi adotado com base no estudo desenvolvido por Pinto, Macedo e Medeiros-Junior (2018), no qual os autores verificaram que a temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$, preconizada pela NBR 9778 (ABNT, 2009), é excessiva ao ponto de promover mudanças na microestrutura do concreto que impactam nos resultados de absorção de água. Após essa etapa, foram realizadas medições da massa seca das amostras, em balança digital com precisão de 0,01 g.

Enfim, as amostras foram imersas em água por um período de 72 horas. Completada a etapa de saturação, foi realizado a aferição da massa dos corpos de prova em balança digital. A absorção de água por imersão foi calculada, de acordo com a Equação (19).

$$A_i = \frac{(m_{sat} - m_s) * 100}{m_s} \quad (19)$$

Sendo: A_i : absorção de água por imersão (%);
 m_{sat} : massa saturada após 72 horas (g);
 m_s : massa seca após constância de massa (g).

Para avaliar a absorção de água por capilaridade também foram adotados as adaptações referentes ao tamanho da amostra e acondicionamento. A aferição da massa seca foi realizada conforme descrito anteriormente. Na sequência, realizou-se a disposição das amostras em recipiente contendo um nível de água de 5 ± 1 mm. Foram realizadas medições de massa após 3, 6, 24, 48 e 72 horas de exposição. A absorção de água por capilaridade foi calculada, de acordo com a Equação (20).

$$A_c = \frac{(m_{sat} - m_s)}{s} \quad (20)$$

Sendo: A_c : absorção de água por capilaridade (%);
 m_{sat} : massa saturada após determinado período (3, 6, 24, e 72h) (g);
 m_s : massa seca após constância de massa (g);
 s : área da seção transversal (cm^2).

Por fim, foi calculado também a absorvidade dos concretos a partir da Equação (21) (NEPOMUCENO, 2005).

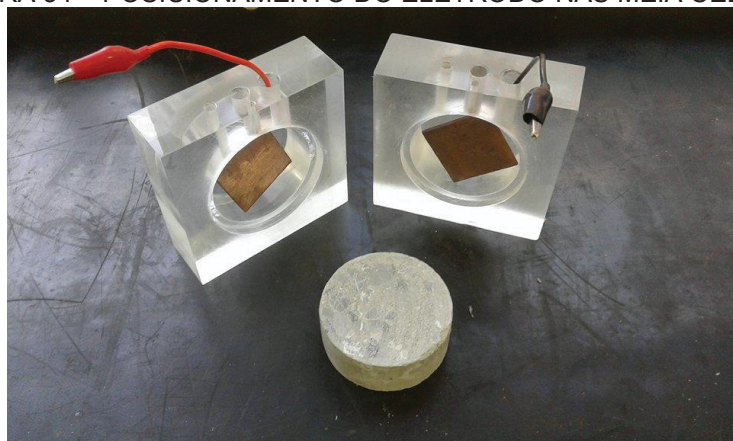
$$A_b = \frac{(m_{sat} - m_s)}{s \times \sqrt{T}} \quad (21)$$

Sendo: A_b : absorvidade ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$);
 m_{sat} : massa saturada após 72h (g);
 m_s : massa seca após constância de massa (g);
 s : área da seção transversal (cm^2);
 T : tempo (min).

4.4.2 Penetração de cloretos

A resistência à penetração de íons cloreto foi avaliada pelo ensaio acelerado de migração iônica, preconizado pela norma ASTM C1202 (ASTM, 2017). O ensaio consiste na medição da carga passante através de um disco cilíndrico de concreto ($\text{Ø}100 \times 50$ mm) estimulada por uma diferença de potencial (ddp) de 60 V. A amostra de concreto é posicionada entre duas meia células de acrílico preenchidas com diferentes soluções, uma catódica (3% de NaCl) e outra anódica (0,3 mol/L de NaOH). Cada meia célula também apresenta no seu interior um eletrodo composto por uma placa de cobre conectada a um fio condutor (FIGURA 34). Na montagem do circuito, as células são dispostas em paralelo, ou seja, são alimentadas pela mesma tensão.

FIGURA 34 – POSICIONAMENTO DO ELETRODO NAS MEIA CÉLULAS



FONTE: A autora (2019).

Para tanto, foram utilizadas 4 amostras de concreto (discos com 50 mm de espessura) obtidas por meio de corte com serra circular diamantada de 2 corpos de

prova de $\varnothing 100$ mm x 200 mm de cada mistura, moldados conforme item 4.2.1. A FIGURA 35 apresenta o equipamento utilizado para o corte dos corpos de prova.

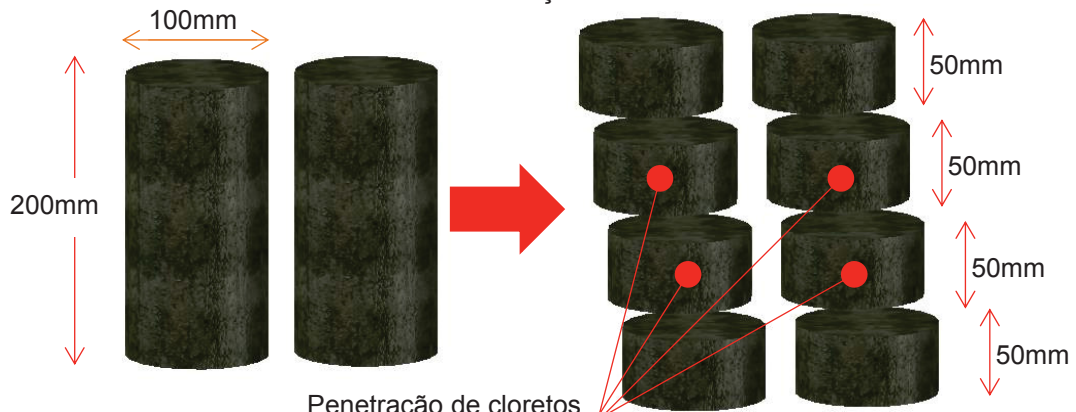
FIGURA 35 – PROCEDIMENTO DE CORTE COM SERRA CIRCULAR DIAMANTADA



FONTE: A autora (2019).

Para o presente ensaio foram utilizadas 2 fatias da região central, conforme é indicado na representação da FIGURA 36.

FIGURA 36 – ESQUEMA INDICATIVO DA POSIÇÃO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS

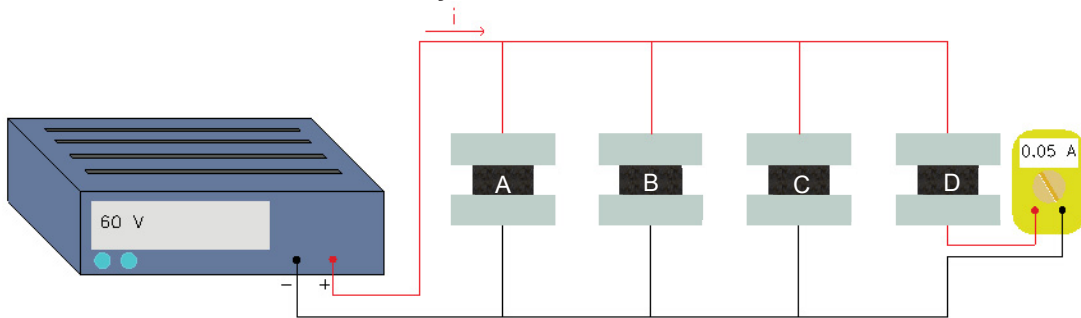


FONTE: A autora (2019).

Após o período de cura de 91 dias, as amostras previamente cortadas foram mantidas imersas em água por 72 horas para promover a sua saturação. Depois deste período, as amostras foram posicionadas entre as meia células e com auxílio de silicone de secagem rápida foi realizada a vedação da interface amostra/célula. Finalizado o período de cura especificado para o silicone, executou-se o preenchimento das células com água, para reestabelecer a saturação da amostras. Após 24 horas, a água foi substituída pelas soluções anódica e catódica para assim dar início a execução do ensaio. Com as ligações conectadas, aplicou-se uma

diferença de potencial de 60 V e realizou-se a leitura de corrente em cada amostra a cada 30 minutos, totalizando 6 horas de ensaio. A FIGURA 37 apresenta uma representação do circuito montado, assim como do posicionamento do equipamento para leitura da corrente passante na amostra D.

FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO EMPREGADO NO ENSAIO



FONTE: A autora (2019).

Por fim, foi determinado o total de carga passante (Equação (22)) e a respectiva classificação quanto ao risco de penetração de íons cloreto (TABELA 16), conforme proposto pela ASTM C1202 (ASTM, 2017).

$$Q = 900 * (I_0 + 2 * I_{30} + 2 * I_{60} + \dots + 2 * I_{300} + 2 * I_{330} + I_{360}) \quad (22)$$

Onde: Q : carga total passante (Coulombs);
 I_0 : corrente logo após a aplicação da ddp (Ampéres);
 I_t : corrente em t minutos após a aplicação da ddp (Ampéres).

TABELA 16 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO À CAPACIDADE DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO

Carga passante total (coulombs)	Penetração de íons cloretos
> 4000	Alta
2000 a 4000	Moderada
1000 a 2000	Baixa
100 a 1000	Muito baixa
< 100	Desprezível

FONTE: ASTM C1202 (ASTM, 2017).

Após o ensaio de quantificação da carga de íons passante, as amostras foram rompidas diametralmente e por meio de aspersão de solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3), avaliou-se visualmente a frente de penetração de íons cloreto. Além disso, foi realizado o cálculo do coeficiente de difusão não estacionário por meio da Equação (23), proposta por Luping e Nilsson (1993).

$$D_{ap} = \frac{R \times T}{z \times F \times E} \times \frac{x_d - a \times x_d^b}{t} \quad (23)$$

Onde: D_{ap} : Coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
 R : Constante dos gases (8,3144 J/K.mol);
 T : Temperatura (298 K);
 z : valência do íon cloreto (1);
 F : constante de Faraday (96485,3383 J/V.mol);
 E : campo elétrico (600 V/m);
 x_d : profundidade de penetração de cloretos (m);
 a : Constante (1,061)
 b : Constante (0,589)
 t : tempo de ensaio (s).

Por fim, a **microscopia eletrônica por varredura (MEV)** foi executada para avaliar possíveis formações de Sal de Friedel. Esta avaliação se deu por meio da busca nas imagens de MEV de produtos que apresentassem morfologia semelhante ao Sal de Friedel, lamelar e hexagonal, conforme relatado na literatura (LUO *et al.*, 2003). Foram utilizados o tratamento das amostras e equipamentos conforme descrito no item 4.3.3.

4.4.3 Carbonatação

O avanço da frente de carbonatação foi acompanhado por meio de ensaio acelerado em câmara de carbonatação, durante os tempos de exposição ao CO_2 de 28, 56 e 84 dias (4, 8 e 12 semanas). Para tanto, foram empregados 2 corpos de prova cilíndricos de concreto, confeccionados de acordo com o item 4.2.1, para cada mistura avaliada.

Após os 91 dias de cura, os corpos de prova tiveram sua massa aferida e foram dispostos em câmara climatizada, para um período de condicionamento com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 2\%$, até atingirem a constância de massa. Estipulou-se que tal requisito era atendido quando a diferença entre duas medições de massa, com intervalo de 24 horas, não excedesse 0,5%. Após atendimento da constância de massa, as amostras foram embaladas com filme plástico e mantidas na câmara climatizada por 15 dias. Essa etapa de condicionamento tem o intuito de estabelecer uma concentração média da umidade e distribuída de forma uniforme no interior da amostras de concreto. Posteriormente, os corpos de prova foram acondicionados na câmara de carbonatação nas seguintes condições:

- Umidade relativa: $65 \pm 2\%$;

- Teor de CO₂: 5 ± 1%;
- Temperatura: 30 ± 2°C.

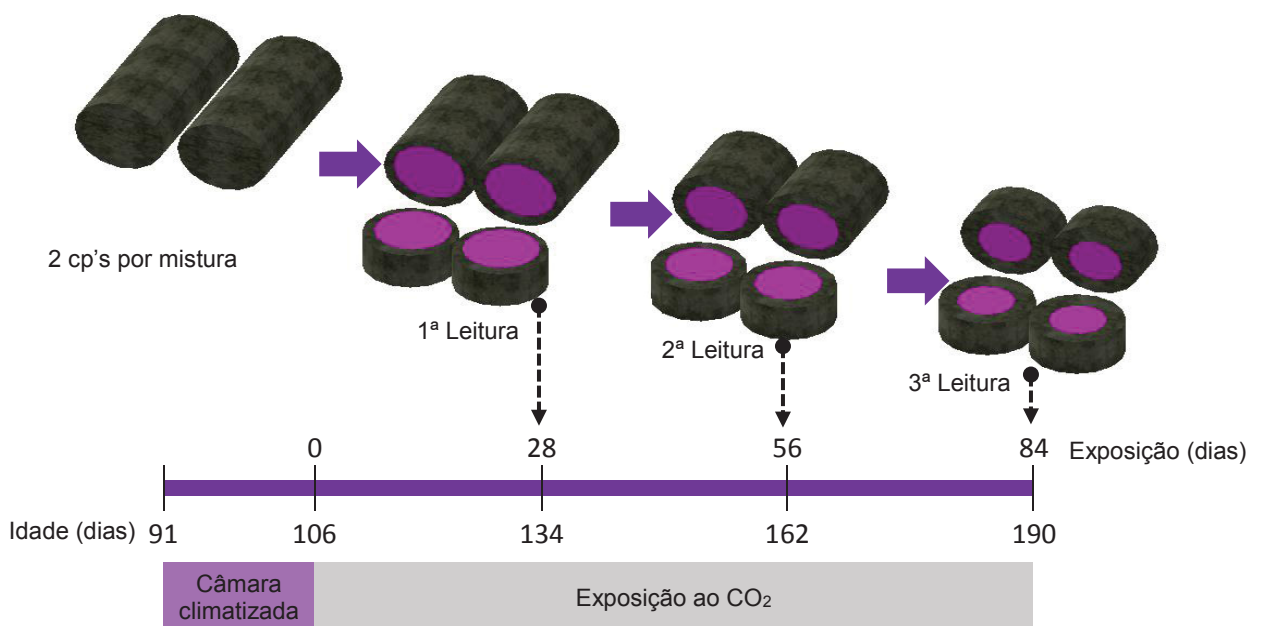
Para a manutenção da umidade relativa em 65 ± 2%, foi posicionado internamente na câmara um recipiente com solução saturada de nitrato de sódio (NaNO₃), sem contato direto com as amostras, conforme procedimento adotado por Castellote *et al.* (2008).

Nos itens seguintes são apresentados os métodos empregados para avaliação da carbonatação.

- Profundidade de carbonatação

A cada idade de avaliação, os corpos de provas foram retirados da câmara e rompidos transversalmente, com auxílio de prensa hidráulica, para retirada de uma fatia de aproximadamente 50 mm, gerando assim quatro superfícies, conforme esquema apresentado na FIGURA 38. Na sequência, houve a remoção com pincel do material pulverulento sobre a superfície. Em conformidade com o método colorimétrico recomendado pela RILEM CPC 18 (RILEM, 1984), foi aspergido um indicador químico, composto por uma solução de 1% de fenolftaleína, 29% de água destilada e 70% de álcool absoluto, nas superfícies recém fraturas. O indicador apresenta um ponto de viragem numa faixa de pH entre 8,0 e 10,0, tornando-se de coloração rosa mais intensa para pH superior a 9,5.

FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEQUÊNCIA DE LEITURAS REALIZADAS PARA O ENSAIO DE CARBONATAÇÃO



FONTE: A autora (2019).

Foram efetuadas medições da frente de carbonatação com auxílio de paquímetro digital, a cada 45°, totalizando 8 leituras por superfície. Além disso, foram executados registros fotográficos das superfícies em análise por meio de câmera digital. A partir dessas informações, calculou-se a profundidade média de carbonatação de cada amostra.

- Coeficiente de carbonatação

O processo de carbonatação apresenta uma tendência de progredir ao longo do tempo de exposição, porém há uma redução na taxa de carbonatação em relação ao tempo. Nesse sentido, a taxa de carbonatação é admitida como um parâmetro proporcional à raiz quadrada do período de exposição, representada pela primeira lei de Fick, conforme mostrada de forma simplificada na Equação (24) (TUUTTI, 1982).

$$e_c = k\sqrt{t} \quad (24)$$

Onde: e_c : profundidade de carbonatação no tempo “t” (mm);
 k : coeficiente de carbonatação (mm.semana^{0,5});
 t : tempo de exposição (semanas).

A partir dos resultados de profundidade de carbonatação obtidas para os tempos de exposição de 28, 56 e 84 dias, os coeficientes de carbonatação para os concretos avaliados foram determinados por meio do procedimento analítico de regressão linear.

- Variação da resistência à compressão

Com a intenção de avaliar o efeito da carbonatação na resistência à compressão dos concretos, efetuou-se o ensaio de ruptura ao final de 56 e 84 dias de exposição ao CO₂. Essa análise foi efetuada somente para os traços com maior relação água/cimento (0,52), nos quais esperava-se que o processo de carbonatação seja mais avançado. O ensaio foi executado de acordo com norma NBR 5739 (ABNT, 2007) e conforme procedimentos descritos no item 4.3.1.

- Análises de microestrutura

Visando um melhor entendimento do processo de carbonatação foram realizadas as seguintes análises microestruturais em amostras carbonatadas e não carbonatadas: microscopia eletrônica por varredura e difração de raios X. As referidas avaliações foram aplicadas apenas para misturas com relação a/c 0,52, as quais tendem a apresentar maior frente de carbonatação.

A seguir, são detalhados os ensaios microestruturais realizados.

A **microscopia eletrônica por varredura (MEV)** foi executada para avaliar a morfologia dos compostos hidratados e também possíveis mudanças físicas na microestrutura. Para cada tipo de cimento avaliado, foram retiradas amostras da fatia de concreto que permaneceu por 84 dias na câmara de carbonatação. As amostras foram retiradas da região carbonatada com base nas superfícies obtidas no método colorimétrico. Com auxílio de serra circular e talhadeira, foram obtidos fragmentos de concreto aproximadamente cúbicos com 0,5 cm de aresta. O processo de paralização da hidratação e a execução do ensaio foram realizados conforme descrito anteriormente no item 4.3.3.

A técnica de **Difração de raios X (DRX)** foi realizada com o intuito de identificar de forma semi-quantitativa as fases cristalinas das amostras, em especial a presença do hidróxido de cálcio remanescente e a formação de carbonato de cálcio. Para este ensaio, após secagem em estufa à 40°C por 24 horas, realizou-se a trituração das amostras em pasta em almofariz com pistilo cerâmico e selecionou-se o material passante na peneira de malha 0,075 mm. As análises foram executadas em difratômetro de raios X da marca Rigaku miniflex 600 pertencente ao laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *campus* Pato Branco. Para isso, foram adotados alguns parâmetros como: intervalo de varredura de 5° até 70° (2 θ), passo de 0,02°, tempo de cada passo igual a 1 segundo, radiação de Cu-K α e voltagem da corrente de 40 kV.

4.4.4 Ataque por sulfatos

A resistência ao ataque por sulfatos de origem externa foi determinada com fundamento nas diretrizes da norma NBR 13583 (ABNT, 2014b). O ensaio consiste na avaliação da variação dimensional de amostras de argamassa (25x25x285 mm) expostas à soluções de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e de referência (água saturada com cal). De forma complementar, avaliou-se também a exposição de amostras de argamassa com dimensões de 40x40x160 mm. Foram avaliadas três misturas de argamassa, conforme descrito no item 4.2.2, ou seja, com traço fixo de 1: 3,2: 0,6 (aglomerante: areia: relação a/c) e compostas com os três cimentos em avaliação. Além disso, optou-se por avaliar o ataque por sulfatos por um período superior (140 dias) ao especificado na norma anteriormente citada (42 dias), visando um melhor entendimento dos mecanismos a longo prazo.

Os corpos de prova foram classificados em dois grupos, segundo a sua dimensão, e cada grupo foi destinado à um conjunto de ensaios, como pode ser observado na TABELA 17.

TABELA 17 – CLASSIFICAÇÃO DOS GRUPOS DE AMOSTRAS E AVALIAÇÕES REALIZADAS

Grupo	Dimensão (mm)	Misturas	Nº de amostras	Avaliações
A	25x25x285	A-CPV	36	Variação linear; Variação de massa; Inspeção visual.
		A-CPIII		
		A-CSS		
B	40x40x160	B-CPV	36	Variação de resistência mecânica; Velocidade de propagação ultrassônica; Inspeção visual.
		B-CPIII		
		B-CSS		

FONTE: A autora (2019).

Neste estudo, foram avaliadas duas soluções agressivas de sulfato: sulfato de sódio e sulfato de magnésio. Apesar de não ser mencionado na NBR 13583 (ABNT, 2014b), o ataque por sulfato de magnésio é indicado na literatura como um dos mais severo ao concreto e por isso seu estudo torna-se relevante na avaliação da durabilidade de novos materiais cimentícios, como o cimento supersulfatado.

Após as etapas de moldagem e cura de 14 dias, já comentadas anteriormente, os corpos de prova foram submetidos à exposição final: imersão em solução agressiva ou de referência. Para isso, as soluções foram preparadas com precedência de 24 horas e mantidas em temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) até o seu uso. As soluções foram obtidas por meio da dissolução de cada soluto a 800 ml de água destilada em becker de vidro; em seguida, houve a complementação com água até atingir 1L de solução; por fim, se deu a homogeneização com bastão de vidro.

A concentração da solução de sulfato de sódio (100g de Na_2SO_4 anidro por litro de solução, ou seja, 10%) seguiu a norma NBR 13583 (ABNT, 2014b). Vale ressaltar que foi adotado uma secagem prévia do sulfato de sódio à 100°C durante 24 horas para assegurar total desidratação. Para a segunda solução agressiva, empregou-se sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sendo necessário o cálculo de compensação com o propósito de desprezar o teor de água associado. Ainda, para estabelecer a concentração da solução de sulfato de magnésio, efetuou-se o cálculo estequiométrico tendo como parâmetro inicial o teor em massa do íon SO_4^{2-} presente na solução de sulfato de sódio ($67,63 \text{ g.L}^{-1}$). Por último, para a solução de referência (água saturada com cal), adotou-se uma concentração de 5 g de

Ca(OH)_2 por litro de solução, com base na solubilidade em água à 20°C da cal hidratada ser equivalente a 1,73 g.L⁻¹. A seguir são apresentadas na TABELA 18 a composição das soluções preparadas.

TABELA 18 – COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES

Solução	Soluto (g)	Água destilada (g)	Teor de soluto (%)	Teor de SO_4^{2-} (g)	pH médio
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	100,00	900,00	10,00	67,63	9,40
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	173,53	826,47	17,35 ⁽¹⁾ /8,47 ⁽²⁾	67,63	6,80
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5,00	995,00	0,50	-	12,40

⁽¹⁾Teor do soluto hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ⁽²⁾Teor do soluto anidro (MgSO_4)

FONTE: A autora (2019).

Como pode ser observado na TABELA 18, a solução de sulfato de sódio não atendeu a faixa de pH de 6,0 a 8,0 requerida pela NBR 13583 (ABNT, 2014b). Diante disso, uma outra marca comercial de sulfato de sódio foi testada, porém foram obtidos resultados semelhantes. Sendo assim, optou-se por manter o uso do sulfato de sódio inicialmente testado. Tal comportamento também foi verificado por Beltrame (2017).

As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos com tampa e empregou-se uma proporção em solução:amostras de (4±0,5):1, em relação ao volume, de acordo com a normatização adotada. Conforme mostra a FIGURA 39, cada recipiente recebeu amostras de uma única mistura, ou seja, separadas por tipo de cimento, e as amostras foram distribuídas internamente com auxílio de espaçadores. Por fim, os recipientes foram colocados em estufa, à temperatura de 40°C, onde permaneceram por 140 dias (Grupo A) ou 84 dias (Grupo B) (FIGURA 39).

FIGURA 39 – DISTRIBUIÇÃO DOS CP'S NO RECIPIENTE E ESTUFA



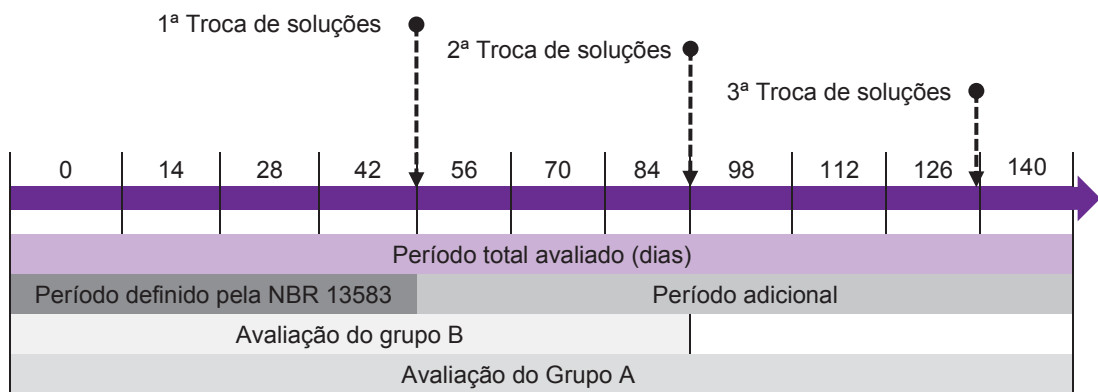
FONTE: A autora (2019).

Pretendia-se, inicialmente, realizar as avaliações do Grupo B também por um período de 140 dias. Entretanto, ao longo das leituras, algumas amostras

apresentaram elevada deterioração, o que poderia dificultar ou até mesmo inviabilizar a aferição da resistência à compressão e à tração na flexão. Assim sendo, optou-se por finalizar o período de exposição do Grupo B aos 84 dias.

Em consequência do prolongamento do período de avaliação do ataque por sulfatos em relação ao tempo especificado em norma (42 dias), foi executado a troca das soluções a cada 42 dias até o final do período de exposição, conforme representação da FIGURA 40. Tal procedimento foi adotado com intuito de reestabelecer a quantidade de íons sulfato disponíveis e manter a agressividade do ambiente.

FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO DO PERÍODO DE AVALIAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS E TROCA DE SOLUÇÕES DE EXPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2019).

Nos itens subsequentes são descritos os métodos de avaliação utilizados.

▪ Variação dimensional linear

Neste ensaio foram empregados os corpos de prova do grupo A, com dimensões de 25x25x285 mm, e 4 exemplares por mistura e solução de exposição, conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014b). As medições ocorreram nos seguintes períodos de exposição: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 semanas. Primeiramente, os recipientes eram retirados da estufa e os corpos de prova, após retirados dos recipientes, eram mantidos em ambiente com temperatura controlada ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) por 10 minutos. Após isso, a leitura da dimensão linear foi executada por meio de pórtico metálico contendo relógio comparador de resolução de 0,001 mm. Os corpos de prova eram colocados no pórtico sempre na mesma posição e rotacionados no mesmo sentido, sendo anotada a menor leitura (FIGURA 41a). Antes de cada leitura, era realizada a calibração do pórtico com auxílio de barra-padrão.

A variação dimensional linear (%) foi calculada pela diferença entre a leitura da idade correspondente (L_x) e a leitura inicial (L_0) (tempo de exposição igual a 0 semanas), dividida pelo comprimento efetivo ($L_e = 250$ mm), multiplicado por 100, conforme Equação (25) da norma NBR 13583 (ABNT, 2014b).

$$\Delta L = \frac{(L_x - L_0) * 100}{L_e} \quad (25)$$

Sendo: ΔL : Variação dimensional linear (%);
 L_x : Leitura na idade de x semanas (mm);
 L_0 : Leitura na idade de 0 semanas (mm);
 L_e : Comprimento efetivo (250 mm) (mm).

Na sequência, calculou-se a variação dimensional resultante, ou seja, a diferença entre os valores de variação dimensional obtidos na solução de sulfato e de referência (Ca(OH)_2).

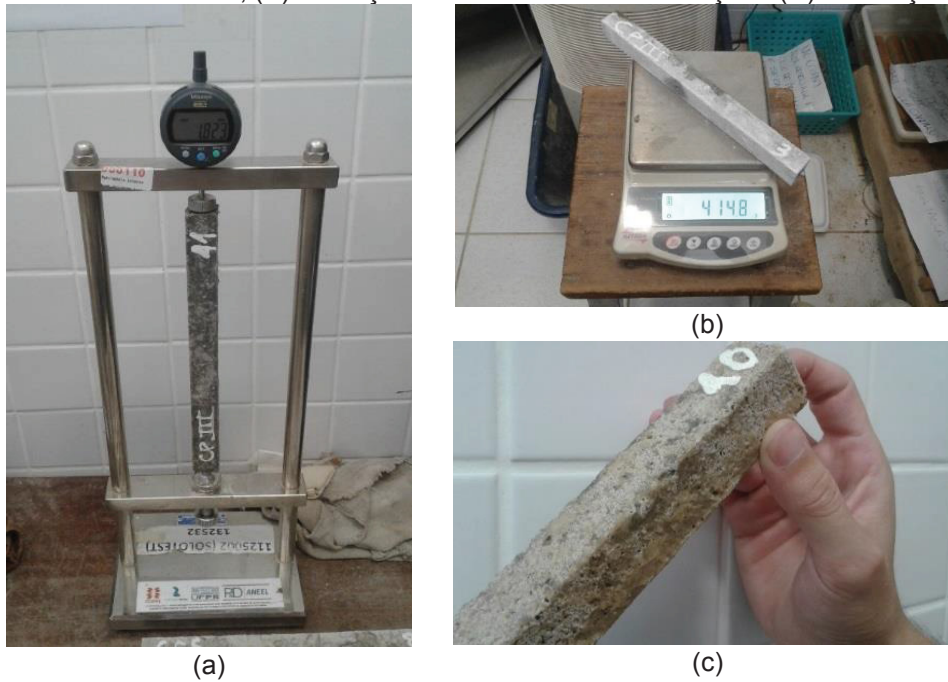
- Variação de massa

Verificou-se ao longo do período de exposição a variação de massa das amostras pertencentes ao grupo A com o objetivo de identificar os efeitos devido a alterações nos compostos hidratados, que podem não ser identificados somente pela variação dimensional. A cada 2 semanas, a aferição da massa foi realizada em balança digital com precisão de 0,1 g, após estabilização de temperatura, como pode ser observado na FIGURA 41b.

- Inspeção visual

Nas datas de medições foi realizada também uma avaliação visual das amostras de ambos os grupos (FIGURA 41c e FIGURA 42b) com o propósito de identificar a presença de fissuras, desintegração de materiais, destacamentos, mudanças de tons e texturas e formação de produtos na superfície. As informações foram compostas por anotações e registros fotográficos.

FIGURA 41 – ENSAIOS DO GRUPO A: (A) LEITURA DA DIMENSÃO LINEAR POR MEIO DE PÓRTICO COMPARADOR, (B) MEDIÇÃO DA MASSA EM BALANÇA E (C) INSPEÇÃO VISUAL



FONTE: A autora (2019).

▪ Velocidade de propagação ultrassônica

A determinação da velocidade de propagação ultrassônica foi realizada nas amostras do grupo B. O referido ensaio foi adotado por ser capaz de fornecer informações sobre o interior do corpo de prova, como a existência de microfissuras, vazios, deterioração e uniformidade do material. Empregou-se o equipamento Pundit PL 200 da marca Proceq, com uma frequência de onda adotada de 250 kHz e propagação de onda a cada $9,3 \mu\text{s}$. A partir da leitura do tempo de percurso do pulso, foram calculadas as velocidades de propagação ultrassônica, conforme apresentado no item 4.3.2. A FIGURA 42a mostra a execução do ensaio.

FIGURA 42 – ENSAIOS DO GRUPO B: (A) LEITURA DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA, (B) INSPEÇÃO VISUAL.

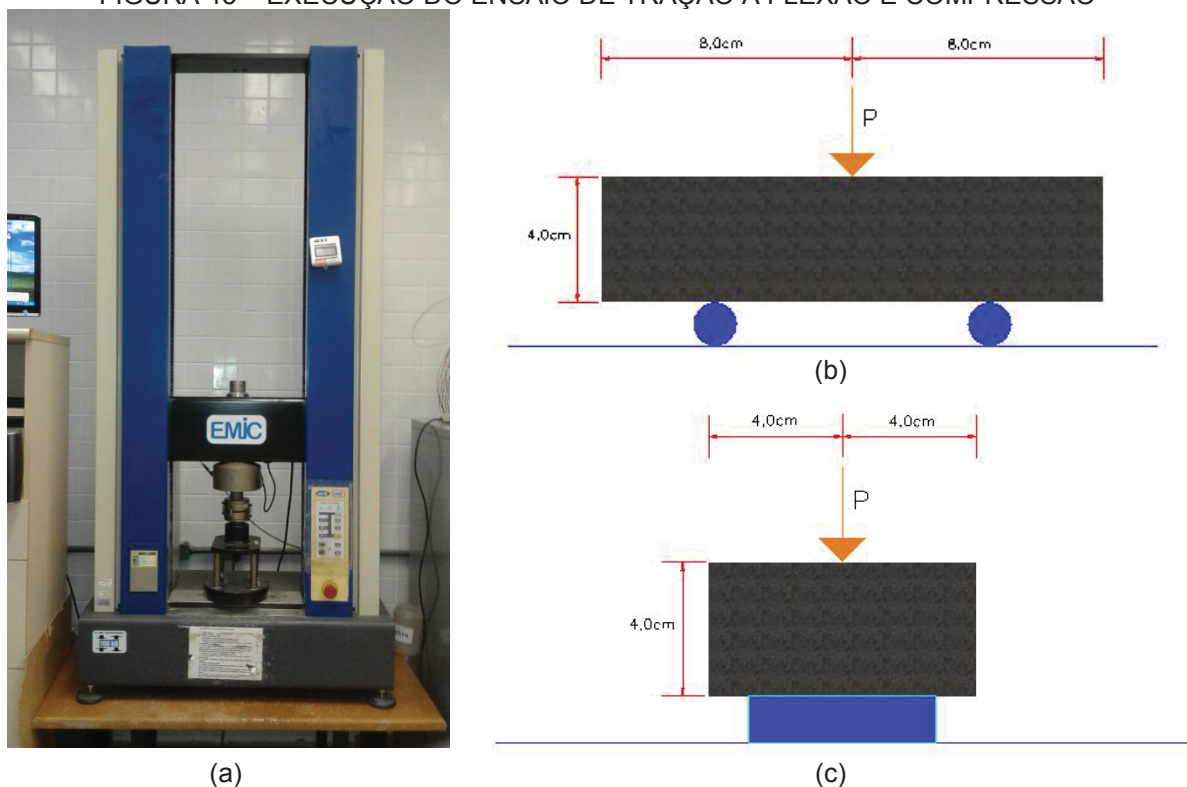


FONTE: A autora (2019).

- Resistência à compressão e à tração na flexão

A variação na resistência mecânica tem sido frequentemente adotada como parâmetro no estudo do ataque por sulfato em materiais cimentícios (MITHUN, 2016; SALEH, 2017; TANG *et al.*, 2018). Assim sendo, a resistência à compressão e à tração na flexão foram determinadas nas idades de exposição de 0 e 12 semanas e utilizou-se para cada idade 3 amostras do Grupo B de cada mistura. O ensaio foi executado seguindo procedimentos da norma NBR 13279 (ABNT, 2005) e empregando uma prensa EMIC DL10000 com velocidade de carregamento de 100 N/s e capacidade de carga de 100 kN. Primeiramente, executou-se a ruptura à flexão, na qual as 3 amostras foram rompidas na parte central. A partir das 6 metades resultantes do ensaio anterior, realizou-se a ruptura à compressão. A FIGURA 43 apresenta a prensa utilizada (a) e o posicionamento das amostras para o ensaio de tração na flexão (b) e ensaio de compressão (c).

FIGURA 43 – EXECUÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO À FLEXÃO E COMPRESSÃO



FONTE: A autora (2019).

- Análises de microestruturas

A seguir, são descritas as técnicas de análise microestruturais adotadas como forma de complementar a avaliação do ataque por sulfato. As amostras utilizadas para

tais ensaios foram submetidas a processo de paralização da hidratação, conforme descrito anteriormente no item 4.3.3.

A análise por **microscopia eletrônica de varredura (MEV)** teve por objetivo avaliar as modificações na microestrutura devido ao ataque por sulfatos. Foram empregados no ensaio fragmentos de argamassa fraturadas (não polidas) extraídos de amostras pertencentes ao Grupo A. O ensaio foi realizado conforme já descrito no item 4.3.3.

A **difração de raios X (DRX)** foi realizada a fim de identificar as alterações nos compostos hidratados devido as possíveis interações com as substâncias presentes nas soluções agressivas. O preparo das amostras, equipamento e parâmetros de ensaio seguiram os mesmos procedimentos adotados para amostras submetidas ao ataque por sulfatos, conforme descrito anteriormente no item 4.4.3.

4.5 MÉTODO DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste item são descritos os métodos de tratamento estatístico dos resultados obtidos nos ensaios do programa experimental.

Primeiramente, realizou-se a eliminação de valores espúrios pelo teste de Dixon, também conhecido como teste Q, descrito pela norma ASTM E178 (2016). Tal procedimento consiste em um teste bilateral, no qual são calculados os valores de $Q_{\text{mín}}$ e $Q_{\text{máx}}$ para o menor e maior valor da amostra, respectivamente, e compará-los com o valor de $Q_{\text{crítico}}$ (tabelado, para um nível de confiança de 95%). No caso do presente estudo, adotou-se o critério de 3 a 7 amostras, sendo $Q_{\text{mín}}$ e $Q_{\text{máx}}$ obtidos pelas Equações (26) e (27), que utilizam os dados amostrais em ordem crescente ($x_1, x_2 \dots x_n$).

$$Q_{\text{mín}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (26)$$

$$Q_{\text{máx}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (27)$$

Caso um dos valores de Q calculados se mostre superior ao $Q_{\text{crítico}}$, o dado é considerado disperso e, portanto, é eliminado da amostra. Na sequência, efetuou-se o cálculo da média e desvio padrão para cada conjunto de dados. Também se empregou em alguns casos o método de regressão linear ou exponencial com o objetivo de correlacionar os resultados de variáveis estudadas.

A validação da relação de causa e efeito entre os tratamentos e as variáveis respostas foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA). A ANOVA consiste na comparação entre dois fatores ($F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado}). Caso o valor de $F_{\text{calculado}}$ seja superior ao F_{tabelado} , a influência é considerada significativa. Para isso foi estabelecido um nível de confiança de 95%. Na sequência, as médias que se mostram significativas foram comparadas pelo método de Tukey. Tais validações estatísticas foram desenvolvidas mediante auxílio do *software* Assistat (Assistência Estatística) versão 6.2 beta desenvolvido pelo Professor Dr. Francisco de Assis Santos e Silva, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) (SILVA e AZEVEDO, 2002).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

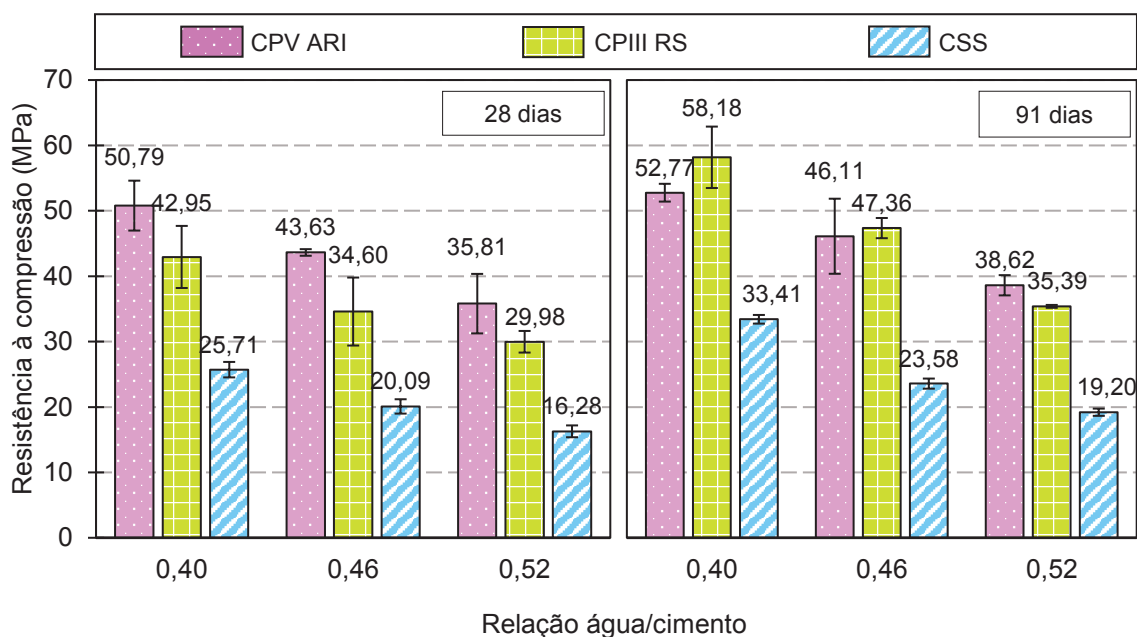
Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões em relação aos ensaios desenvolvidos ao longo do programa experimental. Também são apresentados os resultados da análise estatística de comparação de médias feita por meio do teste de Tukey, a um nível de significância de 5%. A análise de variância, realizada para avaliar os efeitos dos fatores, assim como da interação entre fatores, é apresentada no ANEXO A.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

5.1.1 Resistência à compressão

Na FIGURA 44 são apresentados os resultados de resistência à compressão aos 28 e 91 dias das 9 séries avaliadas.

FIGURA 44 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 E 91 DIAS DE IDADE



FONTE: A autora (2019).

Com base na FIGURA 44, verifica-se uma tendência de crescimento da resistência à compressão à medida que se reduz a relação água/cimento empregada. Em geral, aos 28 dias, para uma mesma relação água/cimento, o cimento CP V ARI resultou em maiores resistências, seguido pelo CP III RS e por fim o CSS. Para essa idade, as séries CSS40, CSS46 e CSS52 representaram 50,62%, 46,04% e 45,46% da resistência à compressão das séries compostas com cimento CP V ARI, com a

respectiva relação a/c. Para as séries com CP III RS, o mesmo comparativo resultou em valores de 84,50% 79,30% e 83,71%.

Foi observado um maior acréscimo de resistência para os cimentos com escória (CP III RS e CSS) entre as idades avaliadas (28 e 91 dias), em concordância com a ocorrência de reações de hidratação mais lentas. Quanto ao CSS, o maior acréscimo de resistência, entre 28 e 91 dias, foi verificado para a relação a/c igual a 0,40 (30%). Para o CP III RS, esse acréscimo foi de 35,4%, o que indica um processo de hidratação mais acelerado.

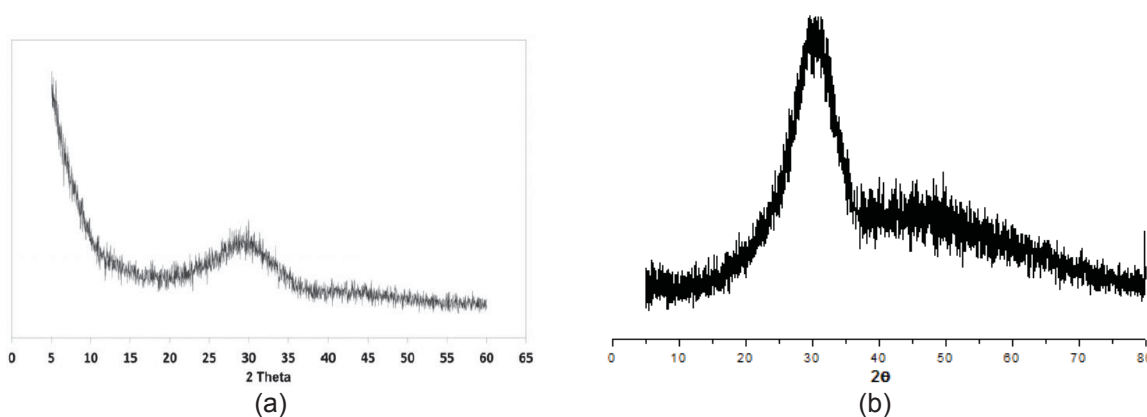
Aos 28 dias, a resistência à compressão do concreto com cimento supersulfatado mostrou-se menos sensível ao aumento da relação água/cimento, em comparação ao cimento CP III RS. Ainda, apesar de apresentarem em comum um elevado teor de escória, estes cimentos resultaram em valores de resistência à compressão com significativa disparidade. Com base nos requisitos da norma NBR 6118 (ABNT, 2014a), somente o concreto CSS52 não seria considerado adequado para o uso estrutural, já que resultou em uma resistência inferior a 20 MPa, requisito mínimo correspondente à classe de agressividade ambiental I, ou seja, ambiente rural ou submerso. Por outro lado, os concretos com cimento supersulfatado com relações água/cimento mais baixas (0,40 e 0,46) apresentaram resistências à compressão satisfatórias.

Em contrapartida, Ding *et al.* (2014) obtiveram valor de resistência à compressão, em amostras de concreto com CSS e relação a/c igual a 0,40 ensaiadas aos 28 dias, de 38,6 MPa. Bijen e Niel (1981) também encontraram resistências mais elevadas, na ordem de 50 MPa aos 57 dias, em concretos com relação a/c igual a 0,48. É provável que o baixo teor de alumina da escória utilizada no presente estudo (8,9%) tenha sido um fator determinante para a obtenção de baixas resistências mecânicas. No caso de escórias ricas em alumina (11 a 28%) há maior formação de etringita do tipo primária, ou seja, não deletéria, que contribui no preenchimento de vazios internos e, conseqüentemente, eleva a resistência mecânica da matriz (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Outra possível causa da baixa resistência à compressão do CSS é a redução do teor de material vítreo da escória empregada, associada ao período de estocagem do material – do recebimento do lote de escória até o momento de uso na presente pesquisa. Ao avaliar os difratogramas apresentados na FIGURA 45 referentes à escória pertencente ao mesmo lote, mas realizados em momentos distintos – (a)

estudo desenvolvido anteriormente por Rubert (2015) e (b) presente estudo – foi possível identificar uma redução do halo amorfo. Tal redução promove um decréscimo na reatividade da escória, que está associada à obtenção de baixas resistências à compressão. Cabe comentar ainda que outros aspectos também podem estar associados à diferença encontradas entre valores de resistência à compressão, como traço, consumo de cimento, tipo de agregado, tipo de sulfato de cálcio e ativador empregados.

FIGURA 45 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MESMO LOTE DE ESCÓRIA REALIZADOS EM MOMENTOS DIFERENTES. (A) ESTUDO DESENVOLVIDO POR RUBERT (2015). (B) PRESENTE ESTUDO.



FONTE: A autora (2019) e Rubert (2015).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (relação a/c e tipo de cimento) sobre os resultados de resistência à compressão, nas idades de 28 e 91 dias. A interação desses fatores foi significativa somente na idade de 91 dias. A TABELA 19 apresenta a comparação de médias dos resultados de resistência à compressão, aos 91 dias. A comparação entre médias entre diferentes relações a/c, para um mesmo cimento, é realizada comparando-se verticalmente. Séries com a mesma letra, não diferem estatisticamente, como é o caso CSS46 e CSS52, onde ambas apresentam a letra B, ao analisar a coluna referente ao cimento supersulfatado. De forma análoga é realizada a comparação de médias entre diferentes tipos de cimento, para uma mesma relação a/c, porém neste caso a análise é feita linearmente, comparando a numeração (I, II, III) atribuída a cada série. Por exemplo, analisando a relação a/c igual a 0,40, os três cimentos diferem estatisticamente pois cada um apresenta numerais distintos.

TABELA 19 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 91 DIAS

Relação a/c	Tipo de cimento		
	CPV ARI	CPIII RS	CSS
0,40	A - I	A - II	A - III
0,46	B - I	B - I	B - II
0,52	C - I	C - I	B - II

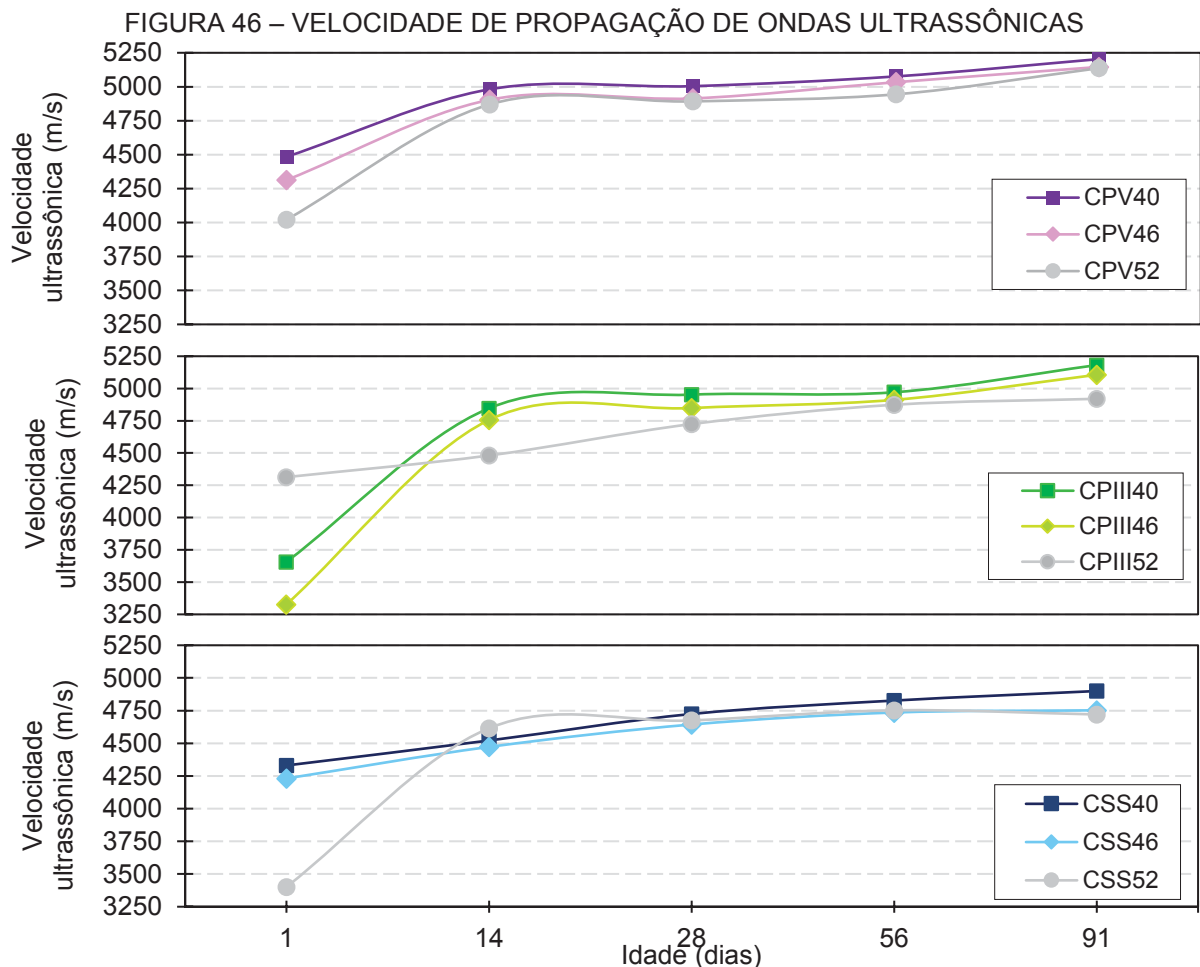
** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

FONTE: A autora (2019).

A partir da TABELA 19, destaca-se que as séries CSS46 e CSS52 não apresentaram diferença estatística significativa. Quanto ao fator tipo de cimento, os tipos CPV ARI e CPIII RS se mostraram estaticamente iguais quando a relação a/c adotada foi igual a 0,46 e 0,52.

5.1.2 Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas

O gráfico da FIGURA 46 mostra a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas no concreto em função da idade e das diferentes séries avaliadas.



FONTE: A autora (2019).

De acordo com o gráfico da FIGURA 46, verifica-se que inicialmente (entre as idades de 1 e 14 dias) a velocidade de propagação ultrassônica (VPU) aumenta com o decréscimo da relação água/cimento, assim como com o avanço da idade. Porém, após 14 dias, essa influência é amenizada de forma expressiva. A série CPV40 registrou a maior velocidade em todas as idades avaliadas, de aproximadamente 5200 m.s⁻¹.

Inicialmente, na idade de 1 dia, os valores de VPU para as séries CPV46, CPV52 e CSS52 mostraram-se baixos, provavelmente em função do período de dormência inicial na hidratação. De acordo com Robeyst *et al.* (2008), o aumento da velocidade de propagação ultrassônica nas primeiras 48 horas de hidratação é retardado quando há o emprego de mais de 30% de escória de alto forno em substituição ao clínquer, pois a hidratação dessa adição inicia-se somente após o estabelecimento da alcalinidade correta, promovida pela hidratação do cimento Portland. Após a primeira leitura, de modo geral, houve um maior acréscimo de VPU nas idades iniciais ao longo dos 14 dias de idade associado ao maior grau de hidratação deste período, seguido por uma fase de estabilização.

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (relação a/c e tipo de cimento) sobre os resultados de velocidade ultrassônica, nas idades de 28 e 91 dias. A interação desses fatores foi significativa em ambas as idades. A TABELA 20 apresenta a comparação de médias dos resultados de VPU, aos 91 dias.

TABELA 20 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO AOS 91 DIAS

Relação a/c	Tipo de cimento		
	CPV ARI	CPIII RS	CSS
0,40	A - I	A - I	A - II
0,46	A - I	B - I	B - II
0,52	A - I	C - II	B - III

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

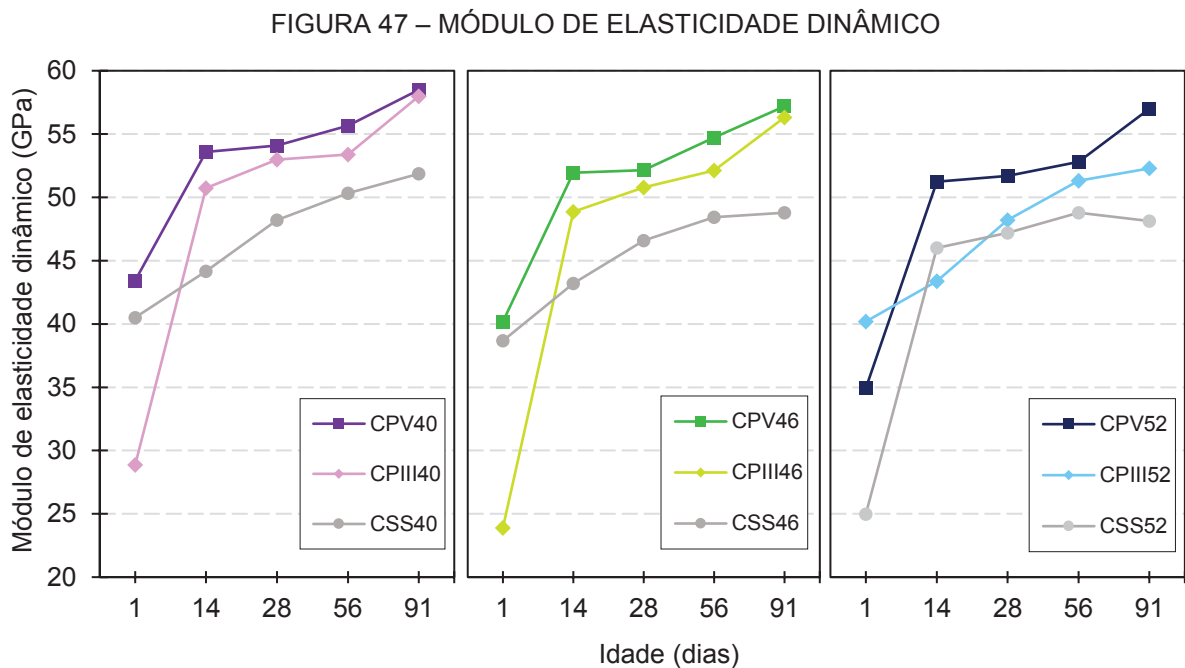
FONTE: A autora (2019).

Observa-se que, independente da relação a/c, as séries compostas com CPV ARI não apresentaram diferença estatística significativa. Isso se repetiu na comparações de médias feita entre as séries CSS46 e CSS52, comportamento também observado na propriedade de resistência à compressão. Ressalta-se que as séries CPIII52, CSS40 apresentaram resultados estatisticamente iguais, aos 91 dias.

Ademais, para as relações a/c iguais a 0,40 e 0,46, os cimentos CP V ARI e CP III RS mostraram-se estatisticamente iguais. Chidiac e Panesar (2008) observaram resultados semelhantes. Os autores relacionam tais resultados ao efeito físico das partículas de escória, já que verificaram acréscimos de densidade em concretos endurecidos com o aumento do teor de escória. Esse fato também fundamenta os resultados de resistência à compressão, aos 91 dias.

Ademais, observa-se que a partir de 28 dias de idade todas as séries avaliadas apresentaram velocidade superior a 4500 m.s^{-1} , ou seja, podem ser classificadas como concretos de excelente qualidade, conforme norma BS EN 12504-4 (2000). Portanto, isso significa que a qualidade dos concretos em estudo é adequada em termos de densidade, homogeneidade e falta de imperfeições.

Na FIGURA 47 são apresentados os valores de módulo de elasticidade dinâmico em função do tipo de cimento e relação água/cimento.



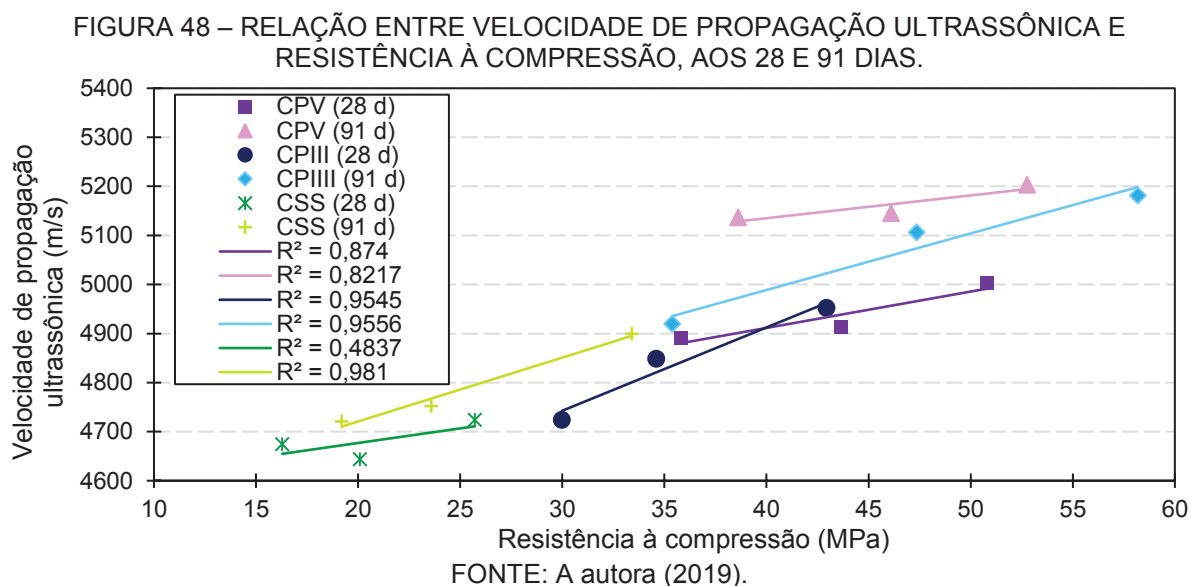
FONTE: A autora (2019).

Pode-se observar na FIGURA 47 que o módulo de elasticidade dinâmico é, em geral, maior nos corpos de prova compostos com cimento CP V ARI, independente da relação água/cimento. Para as relações a/c de 0,40 e 0,46, as séries compostas com CP III RS apresentam na idade de 1 dia valores de módulo de elasticidade inferiores às séries com cimento supersulfatado. Porém, a partir dos 14 dias de idade

as séries CP III 40 e CP III 46 superam as respectivas séries compostas com CSS e, ainda, aos 91 dias, se aproximam dos valores obtidos em relação ao CP V ARI.

Verifica-se que o aumento do módulo de elasticidade no CSS é mais lento e gradual, quando comparado ao cimento CP III RS. O cimento supersulfatado apresenta um endurecimento mais lento devido ao maior teor de escória e de sulfato de cálcio, produtos que irão demandar maior tempo de reação, assim como do menor teor de clínquer, responsável pela ativação alcalina da escória (BIJEN e NIEL, 1981).

Na FIGURA 48 é apresentada a relação entre velocidade de propagação ultrassônica e resistência à compressão para os concretos do presente estudo.



De acordo com a FIGURA 48, observa-se que houve uma correlação linear positiva entre as propriedades de VPU e resistência à compressão aos 91 dias. Com exceção do cimento supersulfatado aos 28 dias, foram encontrados coeficientes de determinação acima de 0,8. Além disso, identifica-se que os cimentos CSS e CP III RS resultaram em retas com tendência a serem coincidentes, aos 91 dias. Nesta análise as séries CSS40 e CP III 52 apresentaram valores de resistência à compressão assim como de VPU próximos, como visto no gráfico da FIGURA 48 e pelas análises estatísticas comprovou-se que tais séries mostraram-se estatisticamente iguais em ambas as propriedades.

Cabe comentar ainda que, apesar de apresentarem boa qualidade com base no parâmetro de velocidade de propagação ultrassônica, as amostras compostas com cimento supersulfatado apresentaram nas idades iniciais uma superfície com aspecto

pulverulento e com bordas quebradiças. A FIGURA 49 apresenta duas amostras pertencentes à séries CSS52 para ilustrar o fenômeno identificado.

FIGURA 49 – ANÁLISE VISUAL DE AMOSTRAS DA SÉRIE CSS52



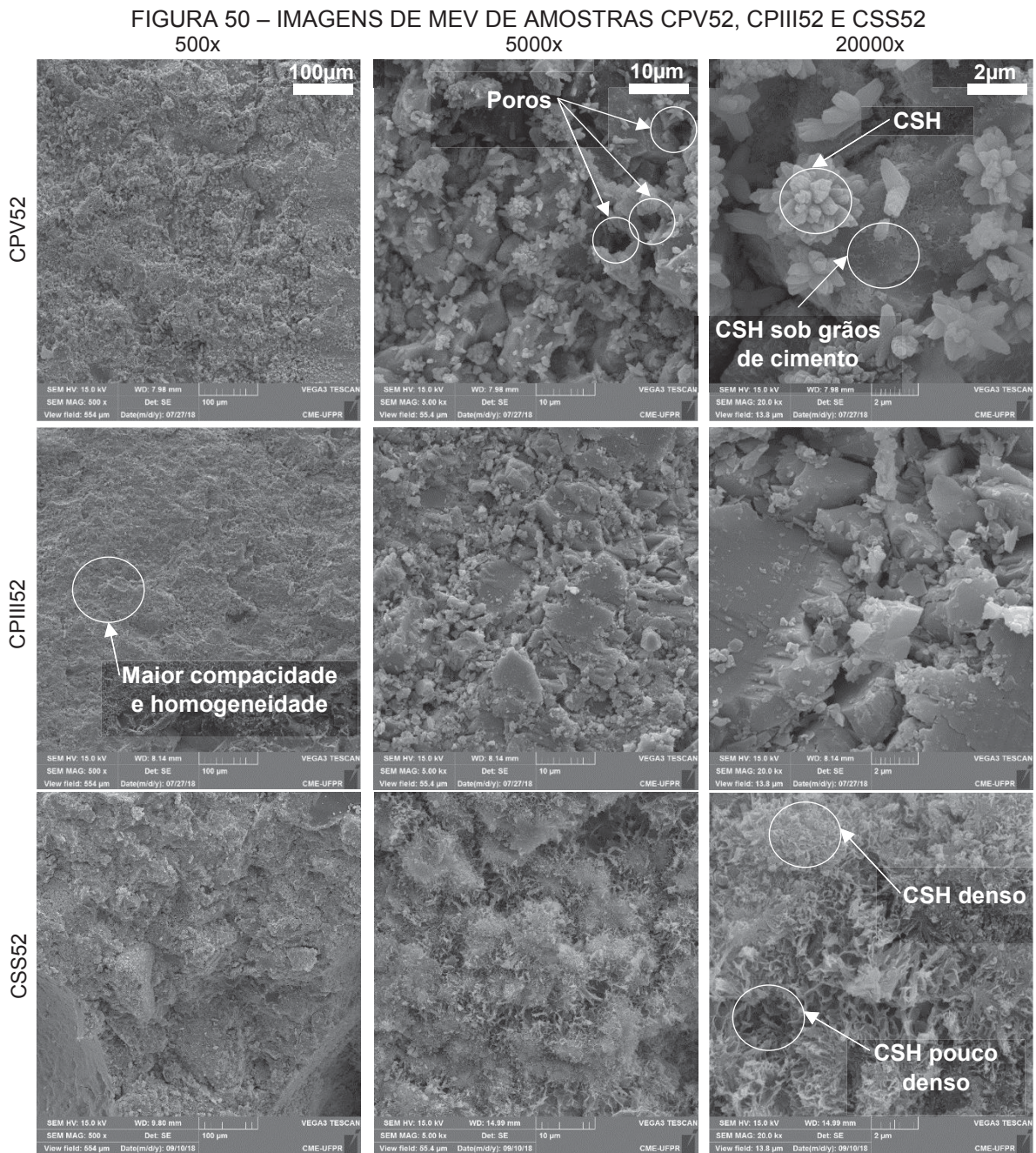
FONTE: A autora (2019).

Bijen e Niel (1981) e Grounds (1985) também relatam a ocorrência desse fenômeno. Embora no presente estudo terem sido adotados procedimentos como cura úmida em câmara climatizada e emprego de escória finamente moída ($500 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$) objetivando acelerar as reações de hidratação nas primeiras idades, conforme recomendado na literatura (BIJEN e NIEL, 1981), tais medidas não foram suficientes para conter o referido fenômeno que, segundo os autores, está associado à ação do dióxido de carbono. A carbonatação nesse caso pode atuar sobre o hidróxido de cálcio, quando a ativação se dá com o uso de cimento Portland, ou também sobre o C-S-H. Esses mecanismos de carbonatação em matrizes CSS será melhor discutido posteriormente no item 5.2.3. Outra hipótese que pode ser levantada é que a baixa resistência apresentada pelo CSS, associada ao efeito parede na interface concreto/forma, tenha promovido maior porosidade nesta região. Desta maneira, a resistência superficial foi reduzida. Portanto, conclui-se que ainda são necessários estudos direcionados à melhoria das condições de hidratação do cimento supersulfatado que visem minimizar tal efeito.

5.1.3 Microscopia eletrônica por varredura

A FIGURA 50 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das séries de concreto CPV52, CPIII52 e CSS52, ou seja, amostras compostas com os 3 tipos de cimentos avaliados e relação a/c igual a 0,52, aos 91

dias de idade. Para comparar a morfologia destas amostras, foram obtidas imagens em três níveis de resolução: 500, 5000 e 20000 vezes.



FONTE: A autora (2019).

Nota-se, primeiramente, em relação às micrografias em baixa e média magnificações (500 e 5000 vezes) que há diferenças de densificação entre as 3 séries. A amostra CPIII52 mostrou-se a mais compacta e homogênea, seguida pela amostra CSS52 e, por fim, a amostra CPV52. Esta última apresentou regiões mais escuras, ou seja, vazios na amostras, como pode ser observado na FIGURA 50.

Ainda, nas micrografias obtidas com ampliação de 20000 vezes (FIGURA 50), destaca-se a formação principalmente de silicatos de cálcio hidratados com morfologias distintas. Diamond (1976)⁹ *apud* Kurdowski (2014) propôs a seguinte classificação quanto à morfologia da fase C-S-H: tipo I, partículas alongadas ou fibrosas, identificadas principalmente em idades iniciais, podendo ter a formação identificadas na superfície dos grãos de cimento; tipo II, partículas que formam uma estrutura reticular ou alveolar, também denominada de colmeia ou favo de mel (*honeycombed structure*); tipo III, partículas isométricas, similares à aglomerados de pequenos discos ou esferas; e tipo IV, partículas com forma indefinida, porém mais densas, característica de pastas com maior idade.

Na amostra CPV52, verifica-se a presença de C-S-H caracterizado pela disposição em forma de aglomerado, assim como a formação desse produto também na superfície de grãos de cimento. Tais formações se assemelham às morfologia tipo III e I, respectivamente. Por outro lado, a amostra CPIII52 apresenta partículas com formas pouco definidas, mas que se mostram densas, indicativo da presença de C-S-H tipo IV. Já a amostra CSS52, diferencia-se por apresentar formações de C-S-H do tipo favo de mel (II), com variação na densidade. Tais formações assemelham-se ao observado por Gruskovnjak *et al.* (2008) e Matschei, Bellmann e Stark (2005). Os últimos autores observaram que com o progresso da hidratação de amostras de CSS formaram-se duas camadas distintas de C-S-H: uma mais densa e homogênea que a outra. Por meio de análises de DRX, os autores identificaram que tais camadas se diferenciavam quimicamente: a mais densa apresentava um maior teor de magnésio, alumínio e menor relação Ca/Si. Isto explica as diferentes formações observadas no presente estudo.

As diferenças de morfologia do C-S-H encontradas nas séries do presente estudo podem ser atribuídas às diferenças na relação Ca/Si do C-S-H, motivada pela presença de adições, neste caso de escória (RICHARDSON, 2000; CHEN *et al.*, 2004). Além disso, verifica-se que dentre os cimentos com escória, o tipo de C-S-H identificado na amostra com cimento supersulfatado indica que possivelmente nesse cimento as reações de hidratação sejam ainda mais lentas, em concordância com os apontamentos de Gracioli *et al.* (2017) e Bazaldúa-Medellín *et al.* (2015).

⁹ DIAMOND, S. Cement paste microstructure-an overview at several levels. In: Proc. Conference held at University of SheffieldHydraulic Cement Paste-Their structure and properties'. Cement and Concrete Association, p. 5-31, 1976.

Apesar de apresentar aparentemente uma boa densificação da amostra, na resolução de 500 vezes, na maior resolução o CSS mostrou-se com uma variação de densidade entre os produtos formados. Neste caso, em comparação com os cimentos Portland, possivelmente a amostra com CSS mostrou-se menos compacta. Ao relacionar os resultados de MEV e de resistência à compressão infere-se que, embora menos densos, os cristais formados nas amostras com CP V ARI possivelmente apresentam grande resistência, equivalente ou superior quando comparado com as formações encontradas no CP III RS. Portanto, em geral, as análises de MEV mostraram-se fundamentais para o entendimento das diferenças entre microestruturas formadas em cada cimento avaliado no presente estudo.

5.1.4 Síntese dos resultados

A seguir, apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos nesta pesquisa quanto aos ensaios de caracterização do concreto.

- Os concretos com cimento supersulfatado apresentaram menor resistência à compressão quando comparados aos concretos com cimentos Portland, para uma dada relação a/c. Também apresentaram menor nível de resistência quando comparado com valores encontrados na literatura. Esse comportamento pode ser explicado pelo menor teor de alumina e de material vítreo presente na escória empregada no CSS do presente estudo, que resultou em uma menor reatividade.
- A resistência à compressão dos concretos com CSS mostrou-se menos sensível à mudança da relação a/c, para a faixa adotada, em relação aos demais cimentos estudados.
- Dentre os cimentos com escória, o CSS foi considerado com o processo de hidratação mais lento, com menor ganho de resistência à compressão entre as idades de 28 e 91 dias. Essa fato está associado a menor quantidade de clínquer disponível para esse material, retardando o ganho de resistência ao longo do tempo.
- Apesar de resultarem em resistências à compressão inferiores aos concretos com cimentos Portland, os concretos com CSS e relação a/c iguais a 0,40 e 0,46 apresentaram capacidade apropriada para uso estrutural. Tais resultados indicam que

há viabilidade para o desenvolvimento do CSS como um material aglomerante para elementos estruturais, do ponto de vista de resistência à compressão.

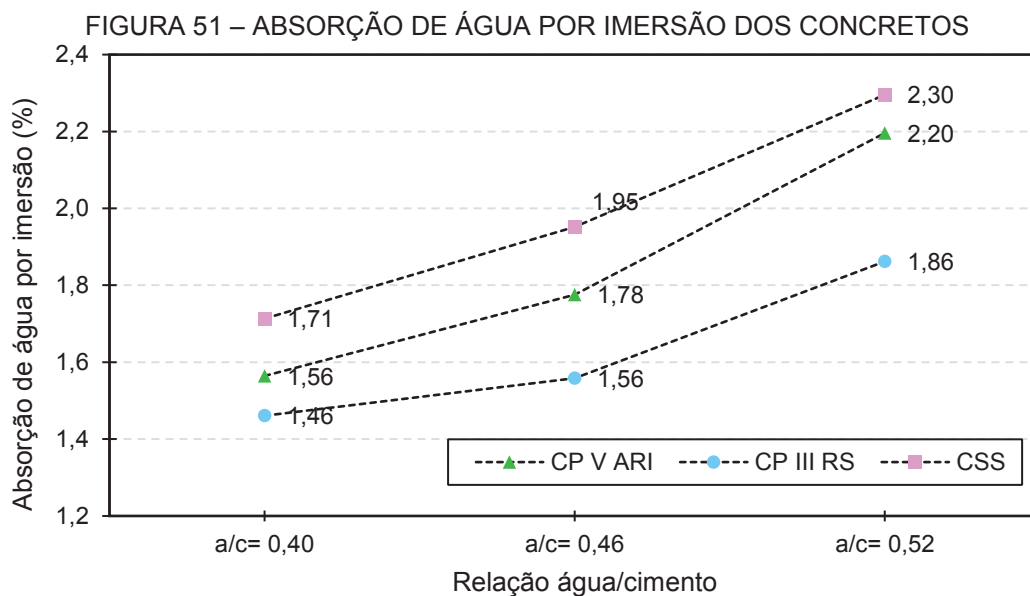
- Do ponto de vista ambiental, avaliando a relação entre a resistência à compressão obtida e o teor de clínquer, o cimento supersulfatado obteve o melhor desempenho, seguido pelo CP III RS e, por último, pelo CP V ARI. Enquanto o CSS apresentou uma taxa de $0,97 \text{ MPa.kg}^{-1}$ (de clínquer empregado), os cimentos CP III RS e CP V ARI atingiram taxas de apenas 0,40 e 0,11, respectivamente.
- A técnica de aferição da velocidade ultrassônica mostrou-se interessante apenas nas idades iniciais (até 14 dias), quando foi possível notar a influência da relação a/c e do tipo de cimento. Após 28 dias, todas as séries foram classificadas como concretos de excelente qualidade conforme norma BS EN 12504-4 (2000)) e o efeito do tipo de cimento se tornou inexistente.
- Mediante as análises de MEV, inicialmente, com uma resolução de 500 vezes, considerou-se que ocorreu uma redução da densificação na seguinte ordem: CP III RS, CSS e CP V ARI. Porém, por meio de maiores ampliações (5.000 e 20.000 vezes) foi possível identificar a formação principal de C-S-H, mas com diferentes morfologias em cada amostra. Na amostra de CSS foi verificada a presença de C-S-H tipo “favo de mel” com considerável variação na densidade, o que sugere uma menor compactação em relação às séries com cimento Portland.

5.2 DURABILIDADE

O estudo da durabilidade contemplou a avaliação em relação à absorção de água (por imersão e capilaridade), ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de íons cloreto. Tais resultados são apresentados e discutidos nos itens a seguir.

5.2.1 Absorção de água por imersão e por capilaridade

Neste item são apresentados os resultados de absorção de água por imersão e por capilaridade. Os resultados do ensaio de absorção por imersão obtidos para os concretos considerando os diferentes tipos de cimento e relação a/c, aos 91 dias de idade, apresentam-se na FIGURA 51.



FONTE: A autora (2019).

De acordo com os resultados apresentados, pode-se notar que, conforme esperado, para todas as amostras, quanto maior a relação a/c , maior a absorção de água por imersão. O aumento da relação a/c de 0,40 para 0,46 resulta em acréscimos na taxa de absorção de água de cerca de 14,1%, 6,8% e 14,0% para os cimentos CP V ARI, CP III RS e CSS, nesta ordem. Esses incrementos tornam-se mais expressivos para o aumento da relação a/c de 0,46 para 0,52: 23,6%, 19,2% e 17,9%.

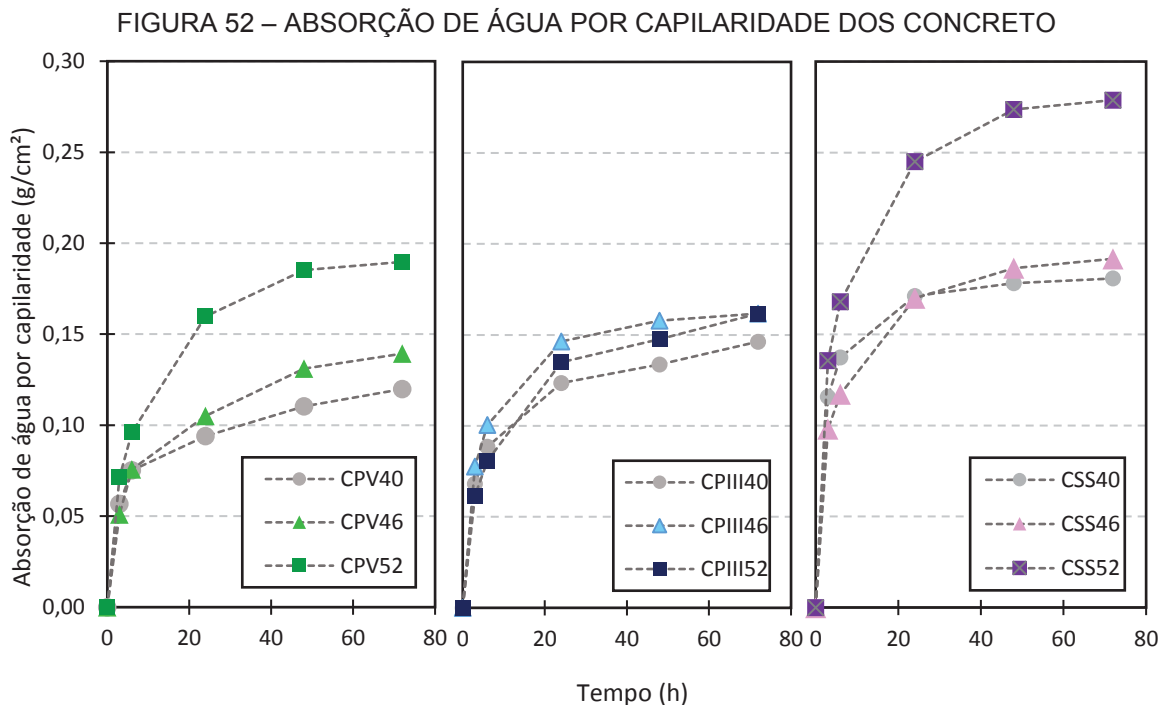
O tipo de cimento também afetou expressivamente a absorção de água por imersão. Em relação ao cimento CP III RS, houve uma efetiva redução da absorção de água em comparação aos resultados do CP V ARI. Para a relação a/c igual a 0,52, esta redução foi de cerca de 15%. A substituição de parte do clínquer por escória resulta em um refinamento dos poros, especialmente na idade avançada de hidratação, conforme também observado por diversos autores na literatura (FELDMAN, 1983; SATO, 1998; AMPADU e TORII, 2001; GUNYISI e GESOGLU, 2008). Outro efeito favorável do uso de escória é a redução da zona de transição, região mais porosa, promovida pelo aumento de material mais fino e consequente efeito físico de preenchimento (BIJEN, 1996). Isto se mostra em conformidade com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme item 5.1.3, onde foi observada uma maior densificação da matriz cimentícia de CP III RS.

Ao analisar os resultados das séries compostas com cimento supersulfatado, nota-se que os valores de absorção de água foram superiores comparados aos demais cimentos estudados, em desacordo com o efeito benéfico da presença da

escória na matriz antes comentado. Em razão da escória se hidratar mais lentamente, isso torna-se mais preponderante no caso do cimento supersulfatado em consequência do alto teor de escória e reduzido teor de clínquer ou demais ativadores. Por essa razão, torna-se admissível que, após 91 dias, as reações de hidratação nas séries com CSS ainda não tenham se processado completamente e resultaram, assim, na formação de fases menos sólidas e uma matriz com maior porosidade. Além disso, cabe ressaltar que trata-se de séries de concretos pertencentes à diferentes patamares de resistência à compressão, conforme visto no item 5.1.1. Portanto, para uma comparação mais equilibrada é preciso considerar essa questão.

Cabe comentar também que, conforme apresentado no item 5.1.3, verificou-se nas amostras de CSS predominantemente a formação de C-S-H do tipo “favo de mel” e aparência menos densa. Como a continuidade da rede de poros é em geral controlada pela existência de C-S-H, no caso do cimento supersulfatado a morfologia distinta desses cristais pode ter contribuído com o aumento da porosidade.

Os valores obtidos no ensaio de absorção de água por capilaridade são apresentados na FIGURA 52.



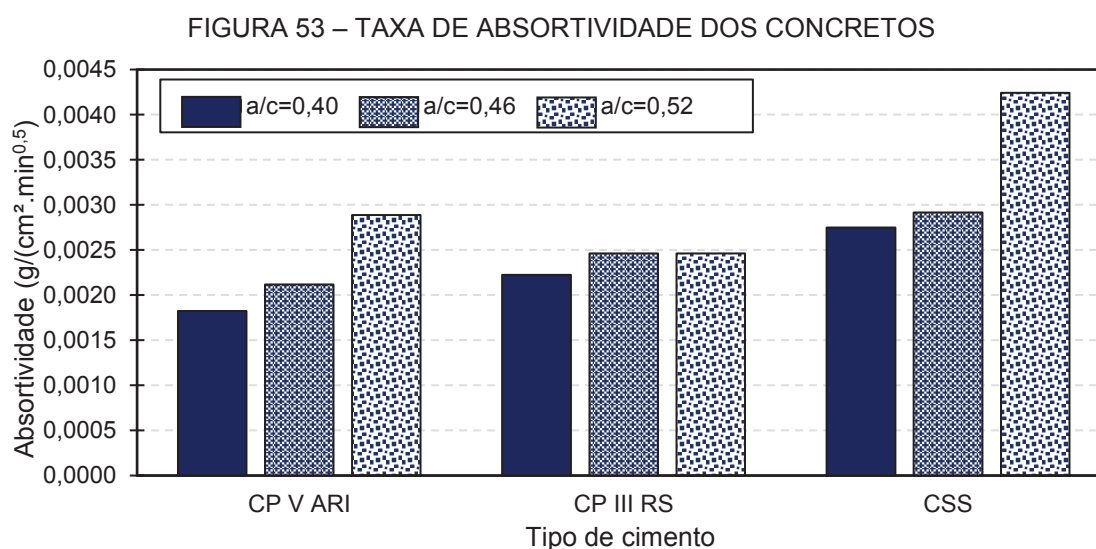
FONTE: A autora (2019).

Da análise da FIGURA 52, constata-se que o efeito da relação a/c para os cimentos CP V ARI e CSS foi mais pronunciado quando este tratamento aumentou para a ordem de 0,52. Segundo resultados de Mehta e Manmohan (1980), após 28

dias de cura, os poros interconectados de 0,01 μm ou mais na matriz cimentícia são reduzidos substancialmente, no caso de relações a/c inferiores a 0,50. Sugere-se, então, que para maiores relações a/c , neste caso 0,52, o aumento na absorção capilar se deu de forma conjunta pelo aumento do volume de poros a serem preenchidos por água e devido à maior profundidade de penetração alcançada em função da continuidade entre poros ainda existente. Por outro lado, para o cimento CP III RS, o efeito da relação a/c não foi tão nítido, já que resultou em valores de absorção aos 72 dias de 0,15, 0,16 e 0,16 para as séries CP III 40, CP III 46 e CP III 52, nesta ordem.

Ao avaliar o efeito do tipo de cimento, verifica-se que os cimentos contendo escória (CP III RS e CSS) resultaram em valores de absorção capilar superiores, com exceção da mistura CP III 52. Este fato é corroborado pelos estudos de Hoppe Filho (2002), Sperb (2003) e Ramadan (2010) que também identificaram maiores valores de absorção de água por capilaridade em concretos com maiores teores de escória de alto-forno. Alves (2016) associa o aumento da absorção por capilaridade em concretos com adições à maior capacidade de sucção da matriz devido à diminuição do diâmetro dos poros. Entretanto, o autor ressalta que a partir desse fato não denota de forma absoluta que o concreto é mais poroso ou permeável, sendo necessário uma análise mais completa por meio de outros ensaios, principalmente de microestrutura.

Na FIGURA 53 são apresentados os valores de taxa de absorvidade calculados a partir dos dados de absorção por capilaridade.



FONTE: A autora (2019).

Nota-se que as misturas CPV52 e CSS46 apresentaram taxa de absorvidade equivalentes, assim como as séries CPV46 e CP III 40. A série CSS52 apresentou a

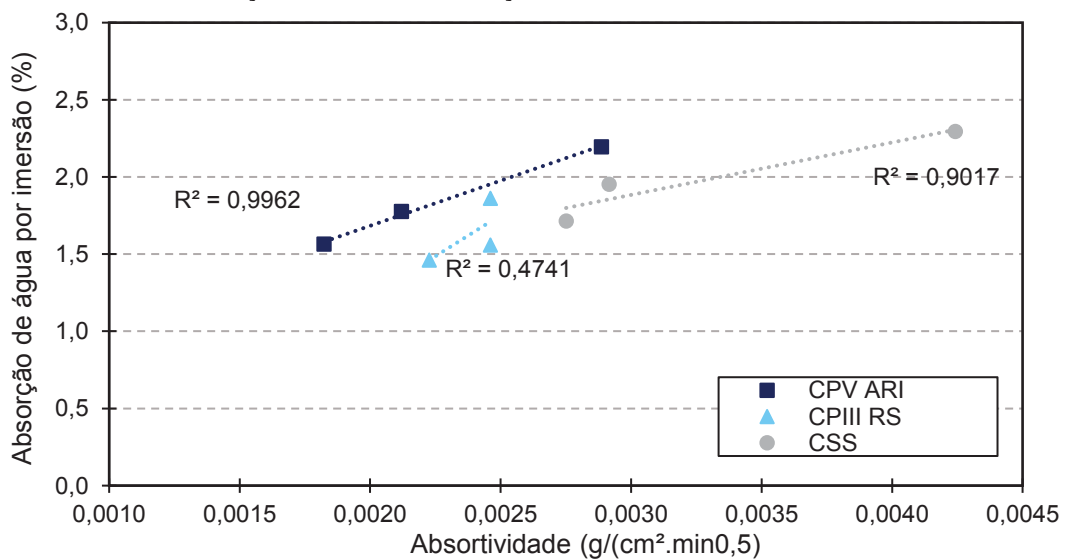
maior taxa de absorção, sendo 47 e 72% superior em comparação às séries CPV52 e CPIII52. Em estudo sobre a durabilidade de matrizes com cimento supersulfatado (80% escória, 15% gipsita e 5% ativador), Ioannou (2012) analisou a absorção por capilaridade e também identificou maiores taxas de absorção de água para o CSS em comparação aos cimentos de referência. Para uma relação a/c igual a 0,50, a taxa de absorção de água do CSS mostrou-se equivalente ao dobro da referida taxa do cimento Portland comum (CEM I).

Um fator que possivelmente tenha atuado na maior absorção capilar do CSS é a ação do dióxido de carbono. Uomoto e Kobayashi (1983) relatam um aumento de poros capilares (0,01 a 1 μm) de cerca de duas vezes ao avaliar amostras não carbonatadas e carbonatadas de cimento supersulfatado (85% escória, 13% gipsita, e 2% ativador). Conforme já comentado no item 5.1.2, as amostras de CSS apresentaram superfície pulverulenta e frágil, associada à carbonatação precoce das amostras. Portanto, não se pode descartar que tal fenômeno tenha promovido o aumento da porosidade das amostras que resultou na maior taxa de absorção de água.

Apesar disso, nota-se que a adoção de relações a/c baixas possibilita o emprego de cimentos com teores elevados de adição em substituição ao clínquer, como é o caso do CP III RS e do CSS, e que apresentem propriedades associadas aos mecanismos de transporte desejáveis frente à durabilidade.

A FIGURA 54 apresenta a correlação entre os resultados obtidos de absorção de água por imersão e absorção.

FIGURA 54 – CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO E ABSORÇÃO



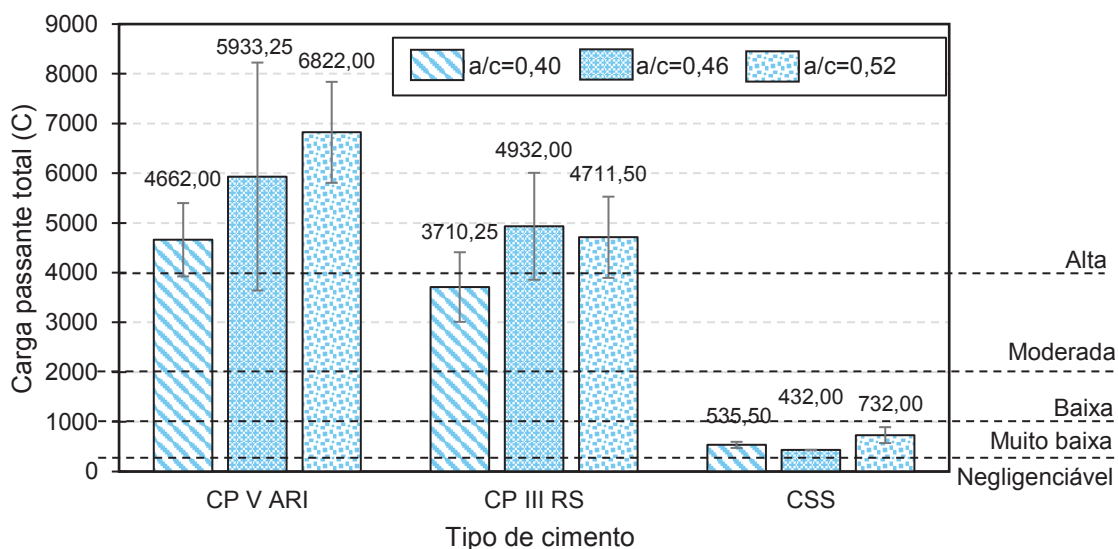
FONTE: A autora (2019).

Verifica-se que há uma ótima correlação entre as referidas propriedades para os cimentos CP V ARI e CSS. Por outro lado, o cimento CP III RS apresentou um valor de r^2 igual a 0,47, ou seja, sem correlação. Esse comportamento pode estar associado à menor sensibilidade ao efeito da relação a/c demonstrado por esse cimento.

5.2.2 Penetração cloretos

A FIGURA 55 exibe a média dos valores de carga passante total para as séries em estudo, com a respectiva classificação quanto ao nível de penetração de íons cloreto, conforme proposto pela norma ASTM C1202 (ASTM, 2017).

FIGURA 55 – CARGA PASSANTE TOTAL EM FUNÇÃO DO TIPO DE CIMENTO E RELAÇÃO A/C



FONTE: A autora (2019).

Observa-se que, com exceção das misturas CP III 46 e CSS 46, há um aumento do total de carga passante com o aumento da relação a/c , tendência também observada nas avaliações de durabilidade quanto à absorção de água e carbonatação. O efeito da relação a/c foi mais pronunciado entre as misturas de cimento CP V ARI, assim como foi observado por Divsholi, Lim e Teng (2014). Em contrapartida, as séries com CSS foram as que menos sofreram influência de tal efeito.

É também constatado que as séries com cimento supersulfatado exibiram maior resistência à penetração de íons cloreto em relação às séries com cimentos Portland. Baseado nesses resultados e na classificação da norma ASTM C1202 (ASTM, 2017), todas as séries de CSS foram consideradas como misturas de penetrabilidade de íons cloreto muito baixa, enquanto que as séries de cimentos

Portland foram enquadradas como alta, com exceção apenas da CP III 40 que foi considerada moderada. Ainda, vale lembrar que as séries com cimento supersulfatado apresentaram resistências inferiores aos cimentos Portland e mesmo assim promoveram altas resistências à penetração de íons cloreto. Espera-se, portanto, que para um mesmo nível de resistência, o cimento supersulfado apresente um desempenho muito melhor quando comparado com cimentos Portland.

Os valores de carga total passante (C) das séries com cimentos Portland mostraram-se relativamente superiores aos encontrados na literatura. Agra, Lobo e Monteiro (2017) encontraram resultado de 1248 C para amostras com CP III RS e relação a/c igual a 0,50, sendo classificadas, portanto, como baixa penetrabilidade. Para este mesmo cimento, relação a/c de 0,55, Frota, Martins e Valério (2018) obtiveram valor de carga total de 3285 C. Crauss (2010) obteve valores de 3036, 3593, 4114 C para concretos com CP V ARI e relações a/c de 0,63, 0,69, 0,76, respectivamente. Essa diferença de resultados pode estar atribuída às diferenças no traço, principalmente o consumo de cimento adotado, assim como à alta variabilidade associada ao método de ensaio, conforme comentado por Troian *et al.* (2011).

A análise estatística mostrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (relação a/c e tipo de cimento) sobre os resultados de carga total passante. Por outro lado, a interação desses fatores não foi significativa. A TABELA 21 apresenta a comparação de médias dos resultados de carga total passante admitindo os efeitos dos fatores de forma isolada.

TABELA 21 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE CARGA TOTAL PASSANTE

Fator 1: Relação a/c				Fator 2: Tipo de cimento			
Trat.	CP V ARI	CP III RS	CSS	Trat.	0,40	0,46	0,52
0,4	A	A	A	CPV ARI	A	A	A
0,46	AB	A	A	CP III RS	B	A	B
0,52	B	A	B	CSS	C	B	C

** Médias na coluna seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

FONTE: A autora (2019).

A partir da TABELA 21 observa-se que não é significativa a mudança da relação a/c quando empregado o cimento CP III RS. Além disso, as séries CSS40 e CSS46 mostraram-se estatisticamente iguais. Ao avaliar o efeito do tipo de cimento, somente as séries CPV46 e CP III 46 não apresentaram diferença estatisticamente significativa.

A substituição parcial de clínquer por escória, principal diferença entre os cimentos CP V ARI e CP III RS, promoveu reduções na carga total passante de 20,4, 16,9 e 30,9%, para as relações a/c 0,40, 0,46 e 0,52, nesta ordem. Isso pode ser explicado pela evolução da estrutura de poros, como mostrado anteriormente na FIGURA 50. Apesar disso, tais reduções não se mostram tão eficientes quanto a classificação de penetrabilidade, visto que refletiu na mudança apenas da série CP III 40 para moderada penetrabilidade à ions. Uma hipótese para a redução desses benefícios na microestrutura pode estar associado à características físico-químicas da escória empregada. Nessa perspectiva, Otieno, Beushausen e Alexander (2014) investigaram concretos com diferentes teores e tipos de escória e comentam que o desempenho insatisfatório frente à resistência à penetração de cloretos pode ser também atribuído à composição química da escória, em especial, ao conteúdo de óxidos (CaO, MgO, Al₂O₃ e SiO₂).

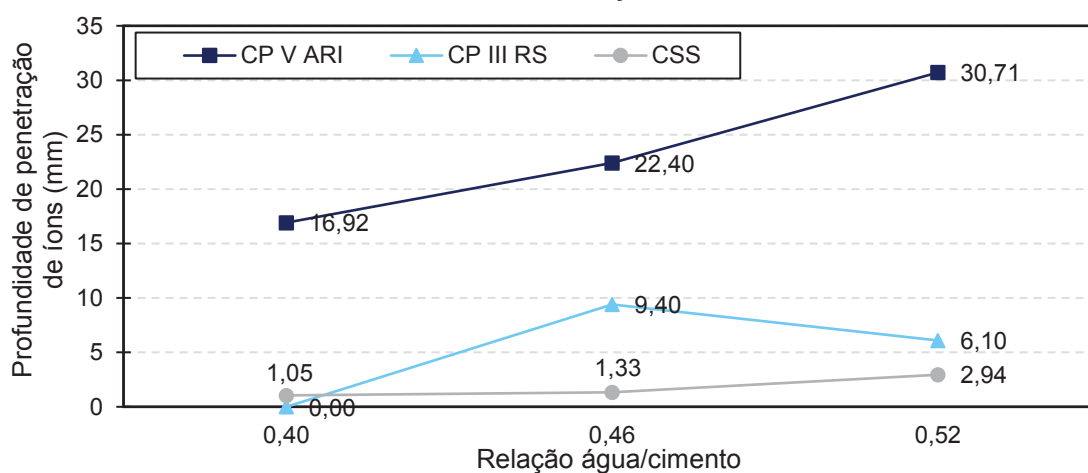
A elevada resistência à penetração de íons cloretos demonstrada pelas séries com CSS se contrapõem aos resultados obtidos neste estudo desse mesmo cimento quanto à absorção por imersão (FIGURA 51) e por capilaridade (FIGURA 52). Isto leva a acreditar que os efeitos associados à composição química dessa matriz tenham sido mais preponderantes benéficamente do que o efeito físico associado à estrutura de poros.

Sabe-se que a migração de íons na microestrutura do concreto está relacionada com a solução aquosa presente na estrutura de poros, sendo que a maior disponibilidade de íons irá favorecer tal mecanismo de transporte, ou seja, irá promover maior condutividade. Dentre os principais íons que podem atuar nesse sentido, podem ser citados: Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e OH⁻. De acordo com Prince e Gagné (2001), o íon OH⁻ é o principal orientador da condutividade e do pH da solução dos poros, de forma que o aumento da concentração de OH⁻ aumenta a intensidade da corrente elétrica. Esse efeito torna-se relevante particularmente em concretos com adições minerais. Lübeck *et al.* (2012) observaram o decréscimo da condutividade da solução de poros com a substituição parcial de clínquer por escória, sendo que esse efeito foi intensificado para altos teores de substituição. Isto se deu em função da capacidade de reação dos silicatos presentes na escória com os álcalis da solução intersticial que, então, reduziu a concentração iônica (LOTHENBACH, SCRIVENER e HOOTON, 2011). Nesse sentido, sugere-se que o baixo teor de clínquer, associado ao alto teor de escória presente nas matrizes com CSS, tenham favorecido os

referidos fenômenos. A partir disso, tais matrizes tiveram redução na sua condutividade elétrica e, como consequência, favoreceram o aumento da resistência à penetração de íons cloreto. Esse benefício também pode estar presente nas matrizes com cimento CP III RS, porém em um menor grau.

A seguir são apresentados na FIGURA 56 os valores de profundidade de penetração de íons cloretos obtidos por meio da aspersão de solução de nitrato de prata.

FIGURA 56 – PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO EM FUNÇÃO DO TIPO DE CIMENTO E RELAÇÃO A/C



FONTE: A autora (2019).

Pela análise do gráfico da FIGURA 56 verifica-se que a profundidade de penetração de íons cloreto para o cimento CP V ARI é significativamente superior em relação aos cimentos CP III RS e CSS e teve maior influência da relação a/c, assim como nos resultados de carga passante total. Dada a relação a/c igual a 0,52, o uso dos cimentos CP III RS e CSS, em vez do CP V ARI, reduz a profundidade de penetração em cerca de 80,1 e 90,4%, respectivamente. Vale ressaltar que a leitura das amostras de CP III RS e CSS foi dificultada não somente pelos baixos valores, mas como também pela menor nitidez e definição entre as áreas.

A definição do limite colorimétrico entre as regiões com e sem cloretos é, em geral, claramente visível em concretos com cimento Portland comum, devido às reações químicas entre íons Cl^- e Ag^+ ou OH^- , as quais resultam na formação de regiões de diferentes tonalidades. Todavia, nas amostras do presente estudo que continham escória na sua composição, ou seja, compostas com CP III RS e CSS, constatou-se maior dificuldade na leitura após a aspersão da solução de nitrato de prata. Isto se deve a fatores como a mudança da tonalidade do concreto, que se torna

em geral mais escura com a presença da escória, a dificuldade associada à baixa magnitude da profundidade de penetração de íons verificada nesses concretos (BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2007) e a menor permeabilidade, que impede a rápida absorção da solução de nitrato de prata na superfície da amostra, dificultando as reações (VAN NOORT, HUNGER e SPIESZ, 2016).

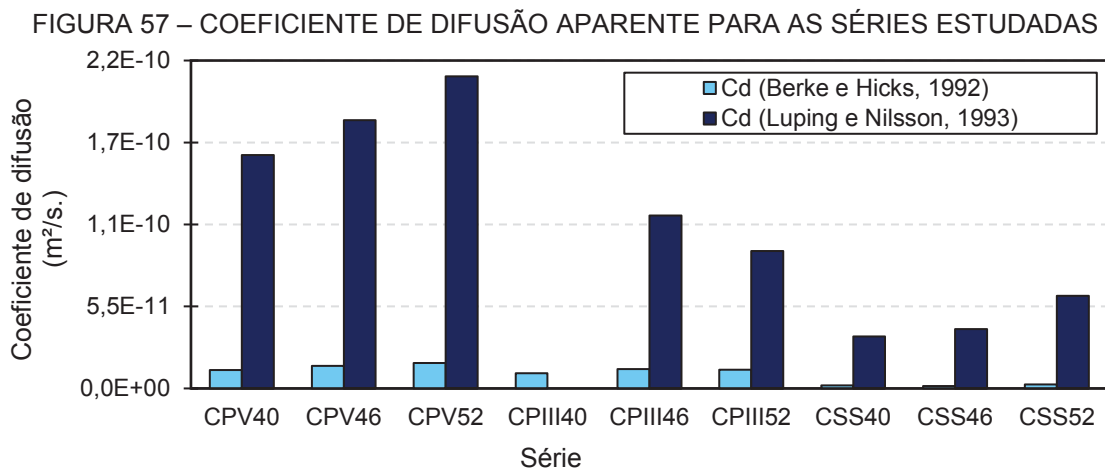
A partir dos resultados de profundidade de penetração de íons cloreto foram estimados os coeficientes de difusão aparente de cloretos, com base na Equação (23), apresentada no item 4.4.2. Considerando que parte dos resultados de profundidade de penetração de íons teve sua precisão prejudicada em função das limitações encontradas na etapa de leitura, julgou-se necessário uma estimativa complementar do coeficiente de difusão de cloretos a partir de outro parâmetro. Portanto, optou-se também pelo uso do método proposto por Berke e Hicks (1992), o qual já foi empregado por diversos autores (JAIN *et al.*, 2012; JANG, KARTHICK e KWON, 2017; HELENE *et al.*, 2018). A proposta consiste na obtenção, de forma empírica, do coeficiente de difusão de íons cloretos utilizando para isso a carga passante total obtida pelo método AASHTO T277, que deu origem à norma ASTM C1202 (2017), conforme Equação (28).

$$C_d = 0,0103 \times 10^{-8} \times Q^{0,84} \quad (28)$$

Sendo: C_d : Coeficiente de difusão aparente de cloretos ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

Q: carga passante total (Coulomb).

A FIGURA 57 apresenta os coeficientes de difusão aparente no estado não estacionário para as séries do presente estudo e referentes às metodologias de cálculo adotadas.



FONTE: A autora (2019).

Observa-se a partir da FIGURA 57 que há uma relevante diferença entre os valores de coeficiente de difusão obtidos por cada metodologia. Enquanto os coeficientes obtidos pelo método proposto por Luping e Nilsson (1993) foram da ordem de 10^{-11} a 10^{-10} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, para o modelo empírico (Berke e Hicks, 1992) os valores foram da ordem de 10^{-12} a 10^{-11} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Embora os coeficientes se distingam na grandeza de valores, estes seguem, em geral, a mesma tendência quando estimados a partir da profundidade de penetração de íons ou então pela carga total passante. Por fim, vale comentar que o modelo empírico mostra-se interessante em situações onde a profundidade de penetração de cloretos, medida pelo método colorimétrico, é considerada nula, como é o caso da série CP1140.

Com o objetivo de avaliar os diferentes concretos do presente estudo do ponto de vista da vida útil, estimou-se também o tempo necessário (t) para o início do processo de despassivação da armadura, sendo considerado neste caso quando o teor de cloretos na superfície da armadura (camada de cobrimento) superar o limite de 0,4% (C_{CL}). A estimativa da vida útil foi realizada por meio da Equação (29), referente à Segunda Lei de Fick (RIBEIRO e CUNHA, 2014).

$$C_{CL} = C_S \times \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{PC}{2 \times \sqrt{D_S \times t}} \right) \right] \quad (29)$$

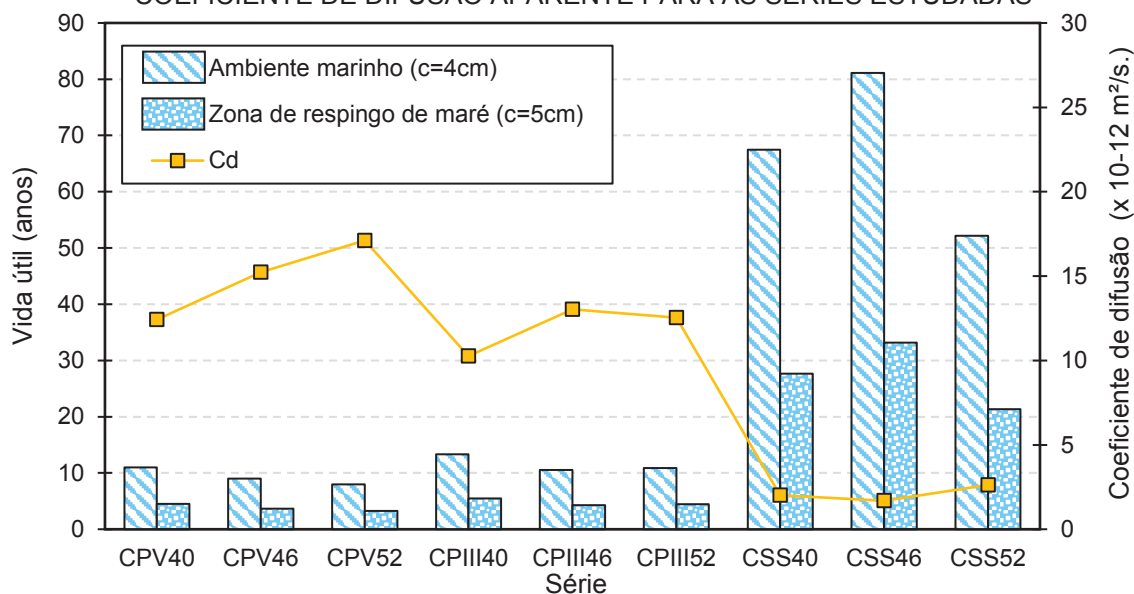
Sendo:

- PC: Profundidade na qual é atingido o limite de cloretos e ocorre da despassivação da armadura (cobrimento) (cm);
- D_S : Coeficiente de difusão no estado não estacionário ($\text{cm}^2.\text{ano}^{-1}$);
- t : tempo de vida útil (anos);
- C_{CL} : Concentração de cloretos limite (%);
- C_S : Concentração de cloretos na superfície (%).

Vale ressaltar que esta etapa foi realizada somente para os valores de coeficiente de difusão calculados pelo método proposto por Berke e Hicks (1992). Para isso, como efeito comparativo, foram adotados dois níveis de cobrimento (PC): 4 e 5 cm. A escolha desses níveis se deu com base na especificação de cobrimento para elementos de viga e pilar, enquadrados nas classes de agressividade ambiental forte e muito forte, que contemplam os ambientes marinho e de respingo de maré, respectivamente, de acordo com a norma NBR 6118 (ABNT, 2014a). Para a concentração de cloretos na superfície, foram adotados os valores de 0,6 e 1,0%, considerando concretos localizados à uma distância de até 800m do mar e submetidos à névoa salina, respectivamente, conforme recomendação do manual do programa

computacional Life-365 v1.0 (THOMAS e BENTZ, 2002). A FIGURA 58 expõe os valores calculados de coeficientes de difusão para cada série avaliada e de vida útil em função dos diferentes ambientes e respectivos cobrimentos.

FIGURA 58 – ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL PARA DIFERENTES COBRIMENTO E RESPECTIVO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS SÉRIES ESTUDADAS



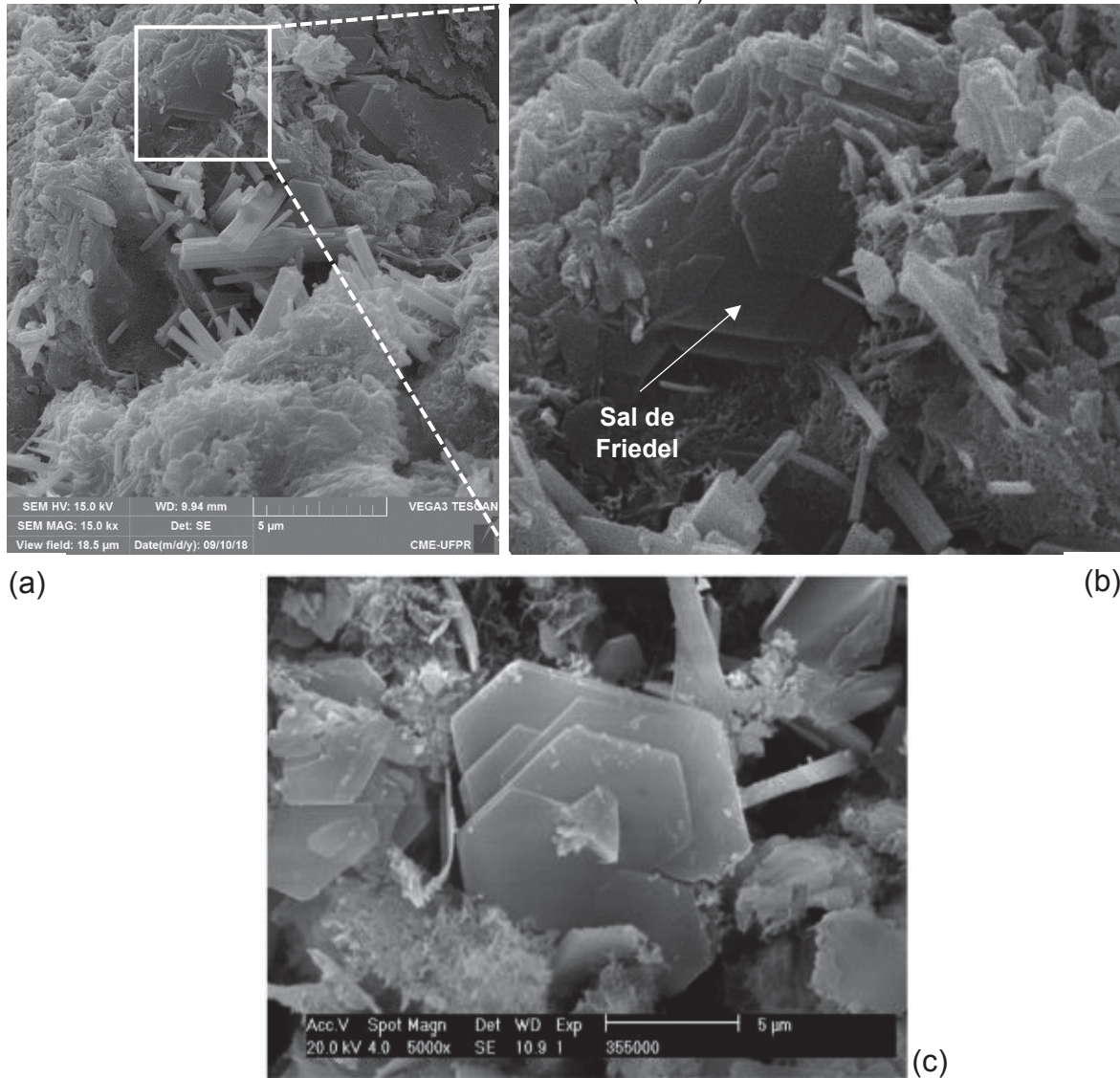
FONTE: A autora (2019).

As séries com cimento supersulfatado obtiveram coeficientes de difusão na faixa de $1,69$ a $2,62 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, valores bastante inferiores quando comparados às séries com cimentos Portland. Comportamento semelhante foi observado por Ding *et al.* (2014), que avaliaram também pelo método da norma ASTM C1202 (ASTM, 2017) a penetração de cloretos em concretos com cimento supersulfatado, relação a/c igual a $0,40$, e obtiveram coeficiente de difusão de $2,35 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Sugere-se que o aprimoramento do coeficiente de difusão seja em parte atribuído à maior capacidade de combinação de íons cloreto tanto física, como quimicamente. Admite-se que a combinação física é associada, sobretudo, à adsorção de íons cloreto na superfície dos cristais de C-S-H por forças eletrostáticas ou de Van der Waals (ZIBARA, 2001). Estudos anteriores relatam um aumento na combinação física de cloretos em concretos com substituição parcial do cimento por escória (DHIR, EL-MOHR e DYER, 1996; LUO *et al.*, 2003). Esse aumento pode ser reflexo da formação de gel C-S-H extra e de menor relação Ca/Si , resultante das reações entre a escória e o hidróxido de cálcio (HOOTON, 2000; LOTHENBACH, SCRIVENER e HOOTON, 2011).

A FIGURA 59 apresenta imagens obtidas por MEV em amostra de concreto da séries CSS52 submetido ao ensaio acelerado de migração.

FIGURA 59 – COMPARATIVO DE FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL. (A) e (B) FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL EM AMOSTRA CSS52. (C) FORMAÇÃO DE SAL DE FRIEDEL IDENTIFICADO POR TALERO (2012).



FONTE: A autora (2019) e Talero e Trusilewicz (2012).

A partir da FIGURA 59 (a) e (b) são identificadas estruturas com morfologia de lamelas sobrepostas e aproximadamente hexagonais, semelhantes à morfologia apresentada por cristais de Friedel identificados por Talero e Trusilewicz (2012). Estudos apontam a existência de maior capacidade de combinação química em concretos com adição de escória associada ao maior teor de aluminatos, que favorece a formação de sais de Friedel (ARYA, BUENFELD e NEWMAN, 1990; DHIR, EL-MOHR e DYER, 1996). Ding *et al.* (2014) atribuem o desempenho superior do CSS

frente aos demais cimentos Portland estudados ao maior teor de etringita presente, a qual foi responsável pela maior fixação de íons cloretos, formando sais de Friedel. Diante disso, infere-se que possivelmente a formação de cloroaluminatos tenha colaborado para a obtenção de baixos valores de coeficiente de difusão de íons cloretos pelas séries com cimento supersulfatado do presente estudo.

É importante mencionar que, apesar dos resultados anteriormente apresentados possam ser, até certo ponto, atribuídos à combinação de íons de cloretos, não há um consenso na literatura sobre a ocorrência ou não das reações de combinação em períodos curtos de exposição, como é o caso do ensaio preconizado pela norma ASTM C1202 (2017). Neste sentido, verifica-se a necessidade de um trabalho experimental complementar a cerca desse fenômeno, em especial em matrizes com CSS.

Os baixos coeficientes de difusão refletiram no aumento expressivo da vida útil das séries com CSS. Para uma adoção de cobrimento de 4 cm em ambiente marinho, o emprego do CSS para todas as relações a/c estudadas proporciona uma vida útil superior a 50 anos. Por outro lado, os cimentos Portland CP V ARI e CP III RS com menor relação a/c (0,40) resultaram em vidas úteis de apenas cerca de 11 e 13 anos, respectivamente. Em relação ao ambiente de respingo de maré, o CSS também demonstrou bom desempenho em relação aos demais cimentos estudados ao resultar em vidas úteis superiores a 20 anos. Cabe lembrar que tais ponderações fundamentam-se em ensaios de exposição acelerada em laboratório e modelos de estimativa de vida útil, sendo necessário, portanto, a validação para casos reais.

A TABELA 22 mostra os coeficientes de determinação entre os resultados de carga total passante e diferentes propriedades avaliadas no presente estudo.

TABELA 22 – COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) ENTRE OS RESULTADOS DE CARGA PASSANTE TOTAL E OUTRAS PROPRIEDADES DO ESTUDO

Variável	CP V ARI	CP III RS	CSS
Resistência à compressão aos 28 dias	0,98	0,74	0,31
Resistência à compressão aos 91 dias	0,98	0,56	0,21
Velocidade de propagação ultrassônica	0,91	0,35	0,11
Absorção de água por imersão	0,92	0,31	0,52
Absortividade	0,88	0,97	0,81
Coeficiente de carbonatação	0,99	0,72	0,39
Profundidade de penetração de íons cloreto	0,95	0,97	0,78

FONTE: A autora.

A partir da TABELA 22 verifica-se que o cimento CP V ARI apresentou boas correlações ($r^2 \geq 0,7$) em todas análises realizadas. Por outro lado, o cimento CP III RS apresentou boas correlações em relação às propriedades de resistência à compressão aos 28 dias, absorvidade, profundidade de íons cloreto e coeficiente de carbonatação. Já o cimento supersulfatado apresentou boa correlação somente em relação as propriedades de absorvidade e profundidade de penetração de cloretos. Isto ressalta a diferença no comportamento de matrizes com cimento supersulfatado frente aos cimentos Portland, que em geral apresenta um conhecimento sobre correlações entre as principais propriedades mais bem consolidado na literatura.

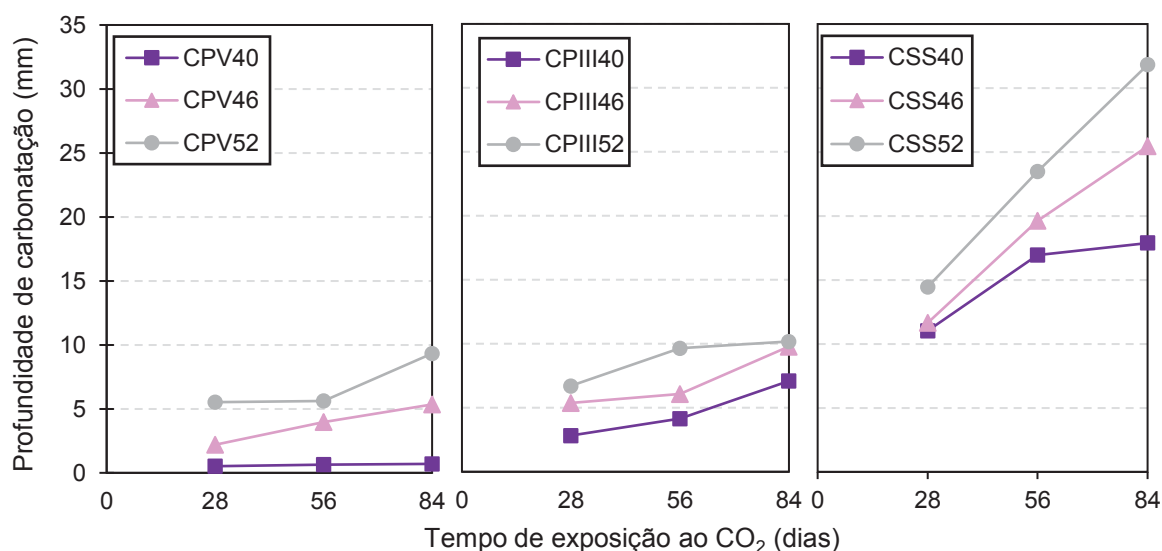
5.2.3 Carbonatação

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios realizados para avaliar a resistência à carbonatação das séries em estudo. Para essa análise foram empregadas amostras em concreto e em pasta, ambas com período de cura adotado de 91 dias.

- Profundidade de carbonatação

A FIGURA 60 apresenta, comparativamente, a evolução da profundidade de carbonatação ao longo do período de exposição (28 a 84 dias), em função do tipo de cimento e relação a/c.

FIGURA 60 – EVOLUÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO CO₂



FONTE: A autora (2019).

Verifica-se que a profundidade de carbonatação aumentou com o acréscimo da relação água/cimento (FIGURA 60). Dentre os fatores que orientam a difusão de dióxido de carbono, destaca-se a porosidade da matriz cimentícia. Com a adoção de menores relações a/c, há um refinamento do poros, reduzindo a porosidade total, assim como a conectividade entre poros. Com isso, a entrada e o movimento do CO₂ no concreto é dificultada, resultando em uma taxa de carbonatação mais lenta. Tais resultados são corroborados pelas constatações obtidas nos ensaios de absorção de água (item 5.2.1). Nota-se ainda que, para o cimento supersulfatado, à medida que o período de exposição é prolongado o efeito da relação a/c torna-se mais preponderante.

Com relação ao tipo de cimento, os concretos com CP V ARI obtiveram melhores resistências à carbonatação, ao passo que os concretos com CSS apresentaram maiores profundidades de carbonatação. Cabe ressaltar que, enquanto os concretos com cimento CP V ARI e CP III RS apresentaram resistências à compressão aos 91 dias similares, os concretos com cimento supersulfatado apresentaram valores bem inferiores. Diante disso, é possível que, caso se tratasse de níveis equivalentes de resistência, a comparação entre tais concretos seria mais equilibrada. A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (relação a/c e tipo de cimento) sobre os resultados de profundidade de carbonatação, nos tempos de exposição ao CO₂ de 28, 56 e 84 dias. Com exceção do segundo período de exposição (56 dias), a interação desses fatores também se mostrou significativa. A TABELA 23 apresenta a comparação de médias dos resultados de profundidade de carbonatação após 84 dias de exposição ao CO₂.

TABELA 23 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂

Relação a/c	Tipo de cimento		
	CPV ARI	CPIII RS	CSS
0,40	A - I	A - II	A - III
0,46	B - I	AB - II	B - III
0,52	C - I	B - I	C - II

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

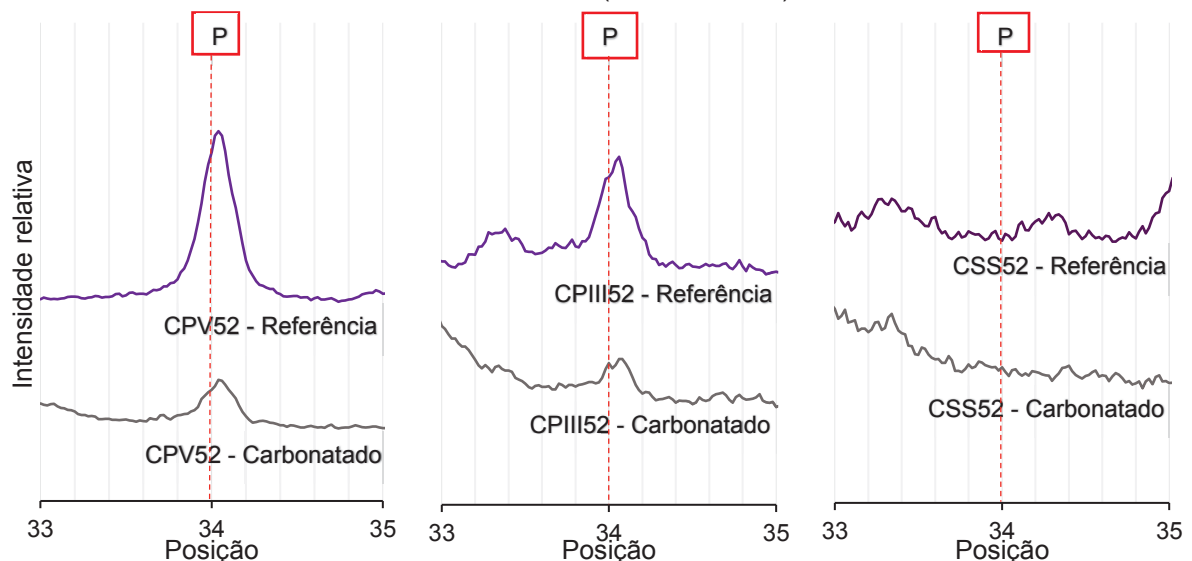
FONTE: A autora (2019).

Observa-se pela comparação de médias que as séries CPV52 e CPIII52 mostraram-se estatisticamente iguais. Além disso, a série CPIII46 mostrou-se igual

em relação à série CP III 40, bem como em relação à CP III 52, ou seja, o cimento CP III RS apresenta menor sensibilidade à variação da relação a/c.

Por meio dos resultados apresentados (FIGURA 60), verifica-se que a carbonatação aumenta com o acréscimo do teor de adições utilizado em substituição ao clínquer, o que é consistente com o observado por vários pesquisadores (SULAPHA *et al.*, 2003; DINAKAR, BABU e SANTHANAM, 2007; BORGES *et al.*, 2010). Conforme relata Shah e Bishnoi (2018), a resistência à carbonatação para um cimento que contém adições minerais é inferior quando comparado ao cimento Portland comum, devido à menor quantidade de hidróxido de cálcio formada durante a hidratação. Essa redução se dá tanto pelo menor teor de clínquer como pela reação pozolânica que consome Ca(OH)_2 , diminuindo assim a reserva alcalina disponível para reagir com o CO_2 , o que pode resultar em uma aceleração da frente de carbonatação. Enquanto o cimento CP III RS apresenta teores de 60 a 70% de escória, o cimento supersulfatado neste estudo foi composto por cerca de 79% de escória e 14% de fosfogesso. Assim sendo, mostra-se coerente a menor resistência apresentada pelo CP III RS em relação ao CP V ARI porém, superior ao CSS. Essa questão foi confirmada por meio dos resultados de difração de raios X, antes e após a exposição ao CO_2 por 84 dias. Esta análise foi realizada em amostras em pasta e somente para a maior relação a/c (0,52). A FIGURA 61 destaca os trechos entre posições (2θ) de 33 a 35° buscando analisar o pico principal de identificação da portlandita ($34,1^\circ 2\theta$).

FIGURA 61 – ANÁLISE COMPARATIVA DO PICO PRINCIPAL DA PORTLANDITA ($34,1^\circ 2\theta$) EM AMOSTRAS NÃO CARBONATADAS (REFERÊNCIA) E CARBONATADAS



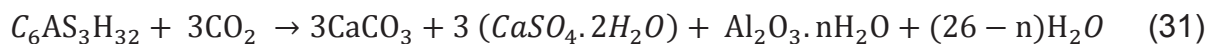
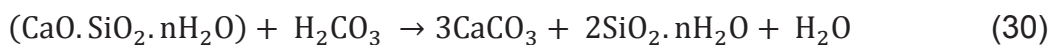
FONTE: A autora (2019).

Com base nos difratogramas (FIGURA 61), constata-se que a série CPV52 apresentou pico intenso de portlandita na amostra de referência e um pico menor, mas ainda evidente, na amostra carbonatada, o que pode indicar a existência de reserva alcalina mesmo após a exposição ao CO₂. Já a amostra de referência CP III 52 apresentou um pico com significativa intensidade; e a amostra de CP III 52 apresentou pico com menor intensidade, aproximando-se da intensidade nula. Isto pode indicar um possível consumo mais intenso de portlandita. Por fim, a amostra de CSS contrastou das demais amostras ao resultar na ausência do pico principal relativo à portlandita, inferindo-se portanto que houve um baixo teor ou uma possível ausência de portlandita tanto na amostra de referência, quanto na amostra carbonatada, em conformidade com o relatado por Ding *et al.* (2014) e Nguyen *et al.* (2017).

Ademais, ressalta-se que a resistência à carbonatação depende não só do conteúdo de compostos suscetíveis à carbonatação, mas também da porosidade das matrizes (YOUNSI *et al.*, 2013). Quanto maior e mais conectada a estrutura de poros do sistema, maior será o espaço disponível para a difusão de CO₂. Nesse sentido, o melhor desempenho das séries com CP III RS em relação ao CSS pode também estar atribuído à maior densificação dessas matrizes, conforme observado nas imagens de microscopia eletrônica (item 5.1.3) e ensaios de absorção de água (item 5.2.1). Por outro lado, ressalta-se que tal efeito não foi suficiente para compensar a menor reserva alcalina em relação ao concreto com CP V ARI.

Na primeira leitura realizada (28 dias), as séries CP III 40 e CSS 40 mostraram-se, nesta ordem, 445% e 2019% superiores em comparação à série CP V 40. Com o aumento da relação a/c para 0,52 essa diferença foi reduzida: as séries CP III 52 e CSS 52 apresentaram profundidade de carbonatação 22% e 162% superiores, nesta ordem, em relação à série CP V 52. Isto demonstra que as matrizes com CP V ARI foram mais sensíveis à mudança de relação a/c, considerando o primeiro período de exposição. Porém, com o prolongamento do tempo de exposição, observou-se que tais diferenças foram intensificadas: 911% e 2449%, respectivamente. Esse crescimento pode estar associado aos diferentes efeitos promovidos pela carbonatação em matrizes de cimento Portland e matrizes com CSS. Enquanto no primeiro sistema é esperado, em geral, uma redução da porosidade em função do preenchimento de poros por carbonato de cálcio, no segundo, devido ao menor teor de Ca(OH)₂ disponível, intensifica-se a carbonatação de outras fases, como etringita e C-S-H, conforme Equações 30 e 31, o que pode resultar na redução no volume total

de sólidos da matriz (PAPADAKIS, FARDIS e VAYENAS, 1992; NISHIKAWA, SUZUKI e ITO., 1992; ZHOU e GLASSER, 2000; SHAH *et al.*, 2018).



Esse rearranjo da estrutura de poros impacta nas propriedades de transporte do concreto. Parrot (1992) relata um aumento na taxa de absorção de água em concretos carbonatado e que apresentavam adições de escória e de cinza volante (50% e 30%, nesta ordem). Shah e Bishnoi (2018) constataram um aumento significativo da porosidade e da taxa de absorção de água por capilaridade após a carbonatação de concretos com adições minerais, enquanto que em concretos com cimento Portland comum houve mudanças pouco significativas.

Os valores obtidos para as séries com cimento supersulfatado comportaram-se de forma semelhante ao observado por Ioannou (2013). O referido autor avaliou a carbonatação de concretos com CSS (80% escória, 15% de fosfogesso e 5% de ativador) e obteve profundidades de carbonatação de 6,5, 14 e 27 mm, após 4 semanas de exposição (4% de CO₂), para relações a/c de 0,35, 0,50 e 0,65, nesta ordem. No presente estudo, a série CSS52 apresentou profundidade de carbonatação igual a 14,45 mm após 4 semanas de exposição (5% de CO₂). Destaca-se também que para as amostras com CSS e menor relação a/c (0,40), o processo de carbonatação entre os períodos de exposição de 56 e 84 dias teve sua velocidade atenuada, diferentemente das séries CSS46 e CSS52. Isto demonstra que a redução da relação a/c é um fator decisivo para diminuir os efeitos negativos da carbonatação em matrizes com cimento supersulfatado.

- Análise visual das superfícies carbonatadas

Durante a etapa de leituras, verificou-se nas amostras com cimento supersulfatado a formação de regiões de tonalidade distintas, associadas possivelmente ao processo de carbonatação. A FIGURA 62 exhibe o aspecto visual apresentado pelos corpos de prova compostos com cimento supersulfatado logo após a ruptura transversal e anteriormente à aspersão de solução de fenolftaleína.

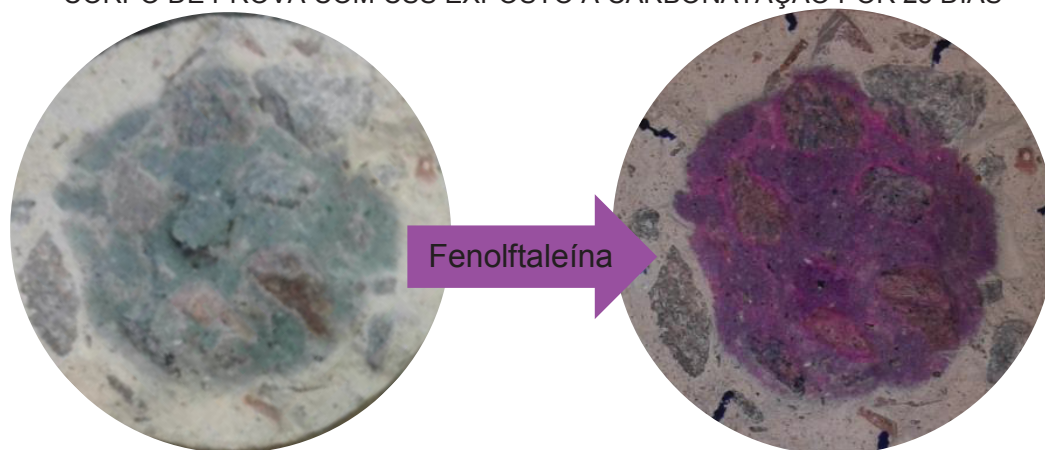
FIGURA 62 – ASPECTO VISUAL ANTES DA ASPERSÃO DE FENOLFTALEÍNA EM CORPO DE PROVA COM CIMENTO SUPERSULFATADO EXPOSTO À CARBONATAÇÃO POR 28 DIAS



FONTE: A autora (2019).

Com o propósito que verificar tal real relação com a ação do CO_2 , procedeu-se a aspersão de solução de fenolftaleína e posterior comparação entre as áreas destacadas. Pode-se observar na FIGURA 63 que as áreas destacadas antes (a) e após (b) a aspersão são iguais. Isto demonstra que as reações de carbonatação em matrizes com CSS é caracterizada pela mudança natural de tonalidade do concreto.

FIGURA 63 – ASPECTO VISUAL ANTES E DEPOIS DA ASPERSÃO DE FENOLFTALEÍNA EM CORPO DE PROVA COM CSS EXPOSTO À CARBONATAÇÃO POR 28 DIAS



(a) Amostra antes da aspersão

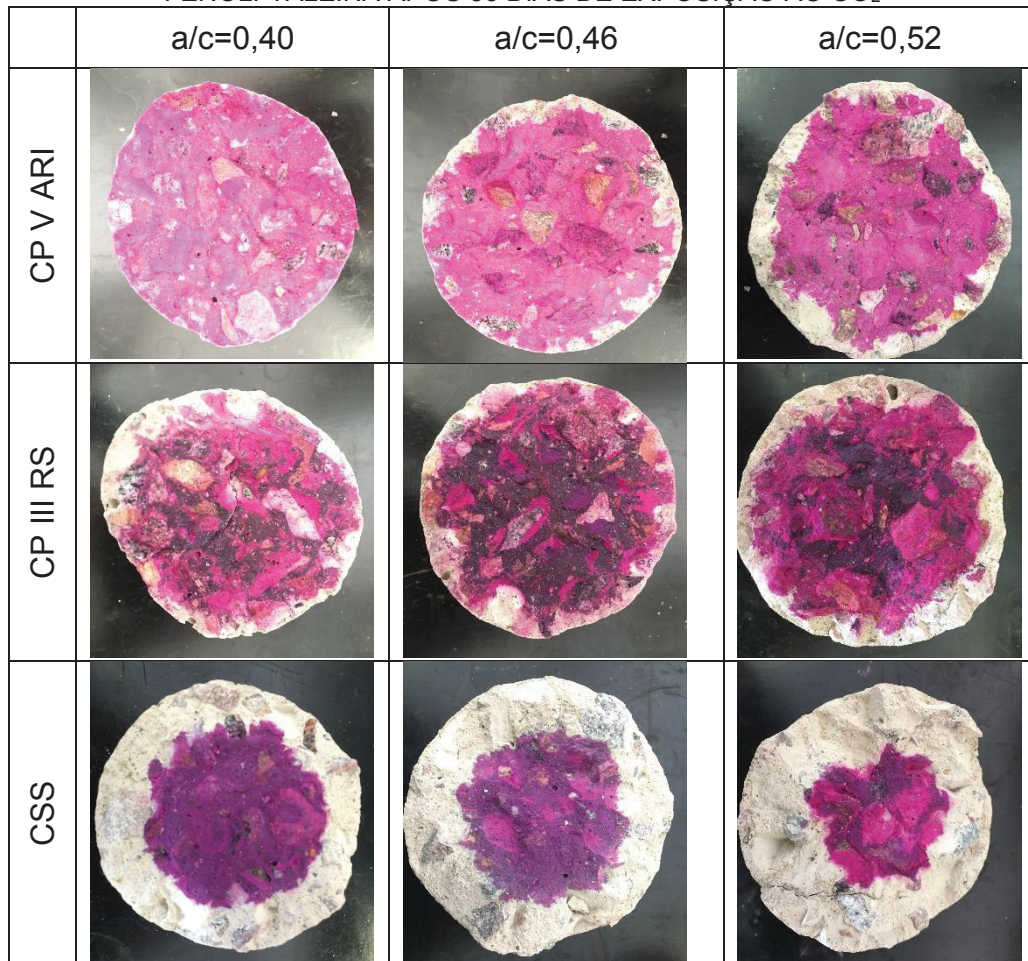
(b) Amostra após da aspersão

FONTE: A autora (2019).

Kobayashi, Suzuki e Uno (1994) relataram que ao investigarem testemunhos de concreto de uma fundação de um prédio de 5 andares e 10 anos de idade, identificaram que parte das amostras, cerca de 20 mm da superfície exposta à atmosfera, apresentava-se esbranquiçada. Ressalta-se que informações sobre traço, relação a/c e tipo de cimento empregados não foram disponibilizados no estudo. Ao aspergirem solução de fenolftaleína, não houve mudança na coloração da referida

região, demonstrando que se tratava da ação da carbonatação. Por meio de análises de difração de raios X, os autores atribuíram tal mudança visual à carbonatação da fase C-S-H, que foi decomposto em carbonato de cálcio (CaCO_3) e sílica amorfa (SiO_2). Como o CSS apresenta baixo ou nulo teor de portlandita, conforme visto na FIGURA 61, e maior tendência de carbonatação do C-S-H, deduz-se que esse efeito de mudança de tonalidade seja mais pronunciado para os materiais baseados nesse cimento. A seguir é apresentado na FIGURA 64 o registro fotográfico das superfícies fraturadas com posterior aspersion de solução de fenolftaleína para aferição da profundidade de carbonatação para o período de exposição intermediário (56 dias).

FIGURA 64 – FRENTE DE CARBONATAÇÃO VERIFICADA POR ASPERSÃO DE SOLUÇÃO DE FENOLFTALEÍNA APÓS 56 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO_2



FONTE: A autora (2019).

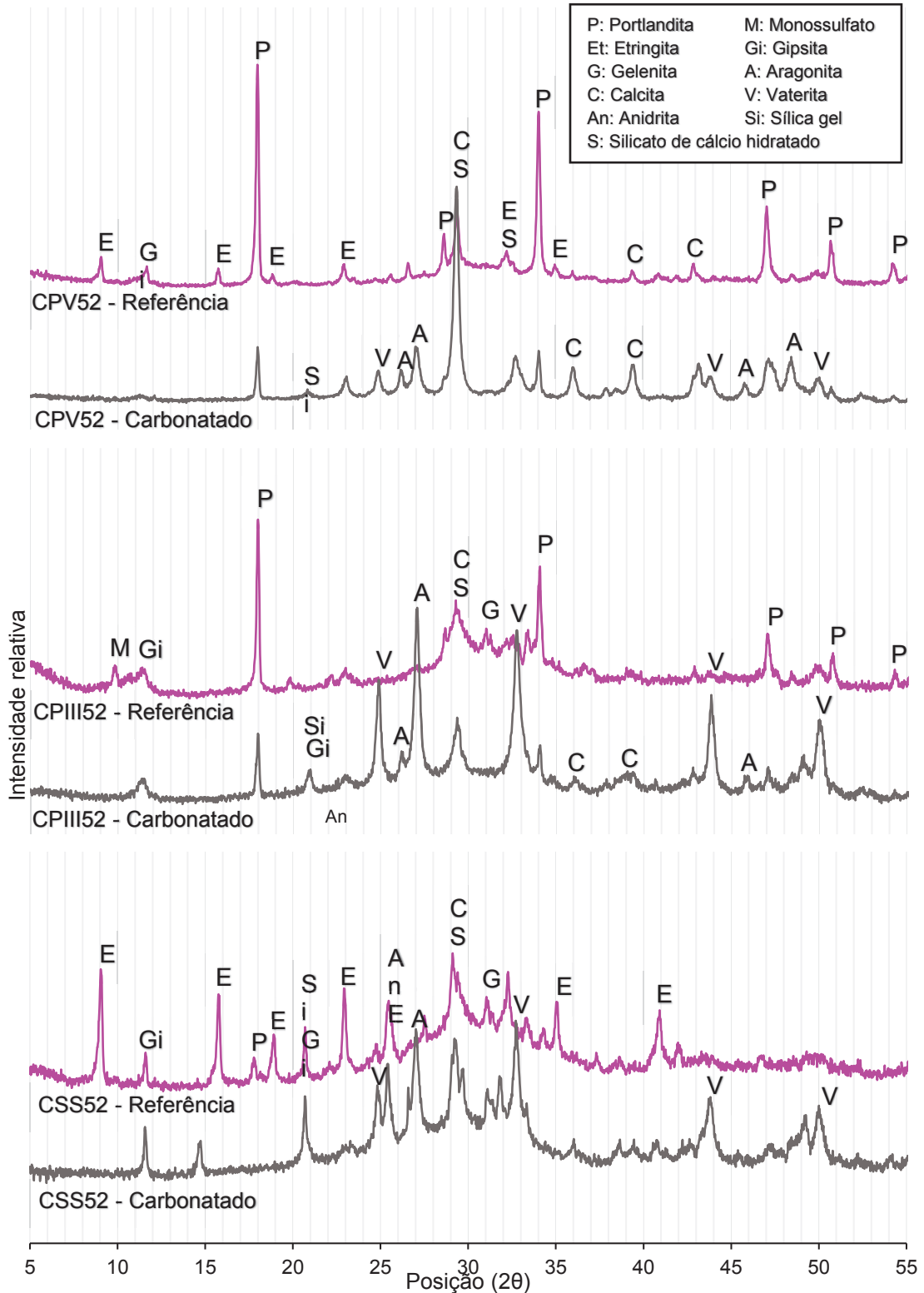
Nota-se na FIGURA 64 que logo aos 56 dias de exposição ao CO_2 , a carbonatação nas séries com CSS se mostra bem avançada, quando comparadas com as demais séries do estudo. Isto pode estar relacionado com as diferenças na velocidade de carbonatação apresentadas pelos produtos da hidratação. Conforme

observado por Castellote *et al.* (2008), os cristais de C-S-H apresentam alta velocidade de carbonatação, seguidos pela etringita. Por outro lado, a carbonatação da portlandita ocorre mais lentamente, porém de forma prioritária e duradoura. Visto o baixo ou nulo conteúdo de portlandita, os principais produtos encontrados em misturas de CSS, e portanto suscetíveis à carbonatação, são o C-S-H e a etringita. Presume-se que isto tenha motivado as altas taxas de carbonatação logo nas primeiras avaliações. Na sequência, são apresentados na FIGURA 65 difratogramas que colaboram com esse entendimento.

A partir do difratograma da série CPV52, da amostra de referência, foram identificados picos referentes à etringita, gipsita, calcita, C-S-H e portlandita. Na amostra carbonatada (CPV52) os picos de etringita e gipsita desapareceram ou foram reduzidos, e houve redução da intensidade dos picos de portlandita, como já comentado anteriormente. Além disso, identifica-se picos relativos à compostos como: calcita, vaterita e aragonita, formas polimórficas do carbonato de cálcio; de um pico representativo de sílica, porém pouco intenso; e possível redução do pico de C-S-H que tem a sua identificação dificultada pela sobreposição do pico mais intenso de calcita. Portanto, com bases nesses resultados, infere-se que a formação de produtos de carbonatação da amostra CPV52 origina-se majoritadamente a partir da fase portlandita e, em menor grau, a etringita e o C-S-H.

Com relação à amostra CPV52 não carbonatada, observa-se também a presença de picos referentes à portlandita e C-S-H, porém de menor intensidade. Não foi verificado a presença significativa de etringita, apenas de monossulfato. O menor teor de portlandita mostra-se em acordo com a ocorrência das reações pozolânicas que tendem à consumir o Ca(OH)_2 disponível. Após a carbonatação, infere-se que houve um consumo significativo de portlandita, assim como de C-S-H. Os produtos da carbonatação encontrados foram principalmente vaterita e aragonita. A maior intensidade do pico relativo à sílica leva ao entendimento que tenha ocorrido maior carbonatação de C-S-H, quando comparado com a amostra CPV52. Enquanto a carbonatação do C-S-H decompõe-se em carbonato de cálcio e sílica amorfa, a etringita decompõe-se em carbonato de cálcio, gipsita e gel alumina (NISHIKAWA, SUZUKI e ITO, 1992; KOBAYASHI, SUZUKI e UNO, 1994; ZHOU e GLASSER, 2000).

FIGURA 65 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS NÃO CARBONATADAS E CARBONATADAS APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂



FONTE: A autora (2019).

No difratograma de referência da amostra CSS52, predomina-se a presença de etringita e C-S-H, sendo que não há evidência significativa da existência de

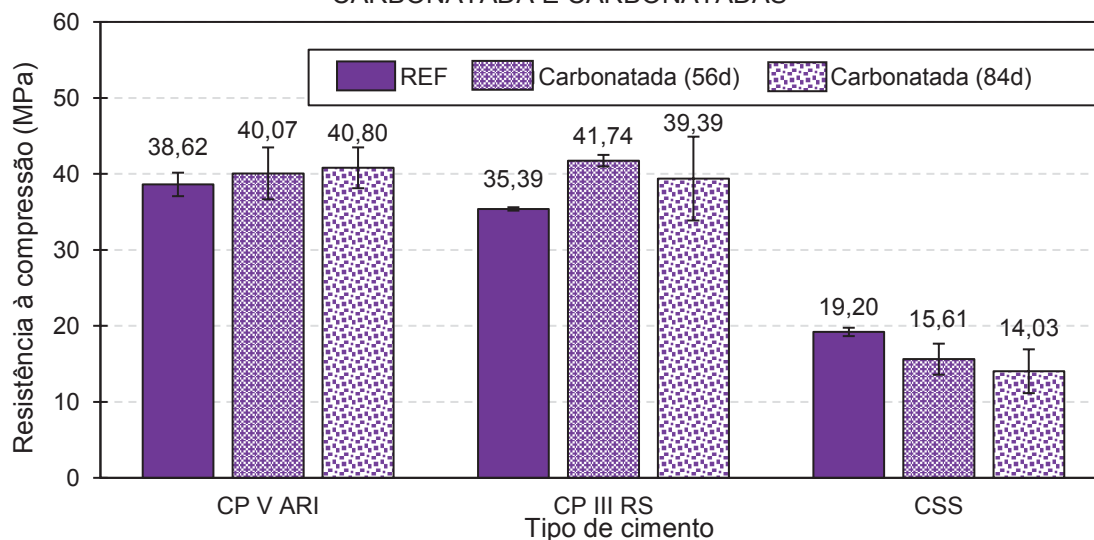
portlandita, com excessão do baixo pico entre 17-18°. O difratograma, após a exposição ao CO₂, confirma que a carbonatação em matrizes de CSS se dá majoritadamente nas fase C-S-H e etringita, conforme hipótese levantada anteriormente. Comparando de forma qualitativa com as amostras CPV52 e CP11152, a amostra CSS52 apresentou picos de gipsita e sílica amorfa com maior intensidade. Ademais, há um indicativo de uma formação principalmente de vaterita e, em menor intensidade, de calcita e aragonita. Com base na investigações realizadas por Auroy *et al.* (2018), o tipo de forma polimórfica do carbonato de cálcio formada pode ser influenciada, entre outros fatores, pelo tipo de fase carbonatada. Os autores verificaram que a carbonatação acelerada (3% de CO₂) da portlandita resultou em calcita e aragonita; da etringita em aragonita e, em menor teor, calcita; e do C-S-H, em vaterita. Tais observações mostram-se em conformidade com os resultados do presente estudo.

- Variação de resistência à compressão

A FIGURA 66 expõe os resultados de resistência à compressão avaliada antes (referência) e posteriormente aos períodos de carbonatação de 56 e 84 dias. Salienta-se que essa avaliação foi realizada somente para as séries com maior relação a/c (0,52).

A análise estatística para a propriedade da resistência à compressão contemplou como fatores o tipo de cimento e o tempo de exposição ao CO₂ (56 e 84 dias) e indicou que houve influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, somente do primeiro fator. Ademais, a interação desses fatores também se mostrou significativa. A TABELA 24 apresenta a comparação de médias dos resultados de resistência à compressão de amostras carbonatadas e não carbonatadas.

FIGURA 66 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AMOSTRAS EM CONCRETO NÃO CARBONATADA E CARBONATADAS



FONTE: A autora (2019).

TABELA 24 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tipo de cimento	Tempo de exposição ao CO ₂ (dias)		
	0	56	84
CPV ARI	A - I	A - I	A - I
CP III RS	A - I	A - II	A - I/II
CSS	B - I	B - II	B - III

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

FONTE: A autora (2019).

Analisando os resultados da FIGURA 66 e da TABELA 24, constata-se que para o cimento CP V ARI, o tempo de exposição adotado não foi suficiente para promover mudanças significativas na resistência à compressão. Já para o cimento CP III RS, os resultados mostraram-se diferentes apenas para a comparação entre os períodos 0 e 56 dias. O cimento CSS foi o único a apresentar médias significativamente distintas com a variação do período de exposição, inclusive com um decréscimo de resistência à compressão com o avanço da carbonatação.

Um dos efeitos conhecidamente associado à carbonatação de matrizes com cimento Portland é a redução da porosidade por meio da conversão da portlandita em carbonato de cálcio, que implica em um aumento de volume de cerca de 12% (CASTELLOTE *et al.*, 2008). Esperava-se, portanto, que a série com CP V ARI apresentassem maior resistência à compressão após a carbonatação em função da maior densificação dessas matrizes. Porém, tal comportamento não foi verificado. A boa resistência à carbonatação apresentada por essas séries (profundidade máxima

atingida igual a 9,33 mm), conforme exposto anteriormente, pode ter sido responsável pela redução na quantidade de produtos carbonatados que, portanto, acabaram por não influenciar de forma efetiva o preenchimento de poros e, conseqüentemente, a resistência à compressão. Isso sugere que neste caso, a avaliação do efeito da carbonatação na resistência à compressão seja realizada para períodos de exposição que, após comprovação prévia por ensaio, promovam maior profundidade de carbonatação.

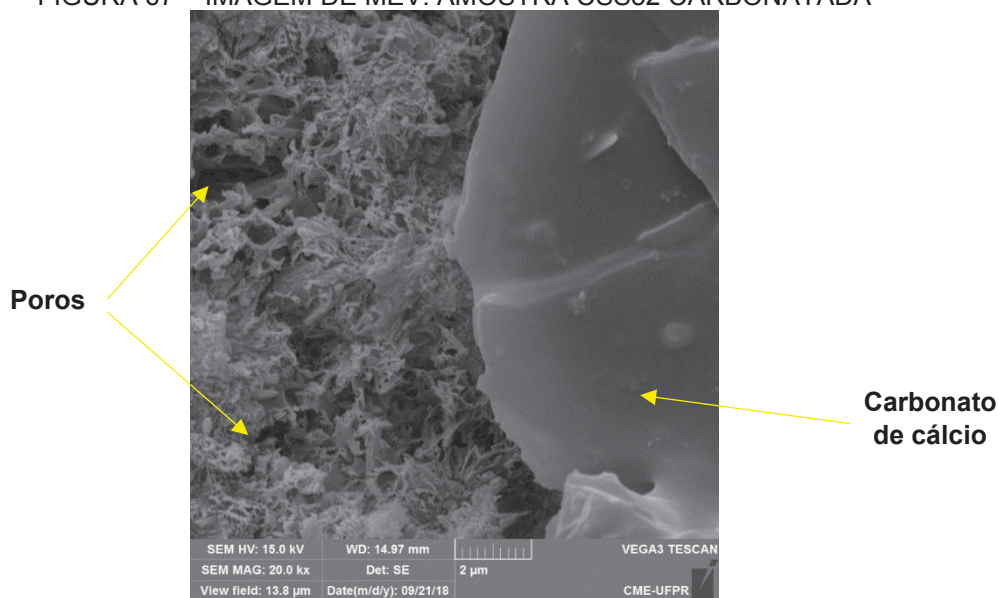
Por outro lado, foi verificado ganho de resistência à compressão de cerca de 18% após 56 dias de carbonatação da amostra de CP III RS. Esse efeito pode estar atribuído à dois fatores: maior profundidade carbonatada, ou seja, maior área afetada pela deposição de produtos carbonatados; e estrutura de poros mais refinada, conforme comprovado pelos ensaio de MEV (item 5.1.3) e absorção de água (item 5.2.1), que necessita de menor quantidade de produtos para ser preenchida. Além disso, a maior idade das amostras, as quais permaneceram em ambiente com umidade relativa de $60 \pm 2\%$, pode ter colaborado com a hidratação de grãos anidros presente no sistema, que dessa forma contribuíram com o ganho de resistência mecânica. Chi, Huang e Yang (2002) estudaram o efeito da carbonatação nas propriedades mecânicas de concretos com escória e também observaram moderados acréscimos de resistência à compressão após 28 dias de carbonatação.

A significativa redução de resistência à compressão verificada nos concretos com cimento supersulfatado é atribuída ao baixo ou nulo conteúdo de hidróxido de cálcio. Conforme confirmado pelos resultados de difração de raios X, a carbonatação em matrizes de CSS ocorre majoritariamente e, de forma prematura, nas fases C-S-H e etringita, que são responsáveis pela resistência mecânica dos concretos com esse tipo de cimento.

Outra explicação baseia-se na relação Ca/Si do C-S-H formado nessas matrizes. Conforme já comentado na discussão do ataque por sulfatos, a relação Ca/Si do C-S-H em cimentos de escória é reduzida, podendo atingir valores entre 1,1 a 1,2 (RICHARDSON, 2000). Este valor é muito menor quando comparado ao apresentado por cimentos Portland, cerca de 1,8. Conforme explica Suzuki *et al.* (1985), quanto menor a relação Ca/Si, maior será o volume de meso e macro poros criados após a carbonatação. O aumento da porosidade foi verificado também por outros autores (UOMOTO e KOBAYASHI, 1983; MATSCHEI, BELLMANN e STARK,

2005) e no presente estudo foi reafirmada na análise de MEV de amostras após a carbonatação (FIGURA 67).

FIGURA 67 – IMAGEM DE MEV: AMOSTRA CSS52 CARBONATADA



FONTE: A autora (2019).

Além disso, concretos com alto teor de escória são mais suscetíveis à retração devido à carbonatação (BORGES *et al.*, 2010; GRUYAERT, VAN DEN HEEDE e BELIE, 2013). Conforme proposto por Chen, Thomas e Jennings (2006), esse fenômeno inicia-se com a descalcificação do C-S-H, que remove íons Ca^{2+} e causa um excesso de cargas negativas. O equilíbrio é restaurado com a formação de ligações Si-OH, que condensam entre si; aumentam o comprimento da cadeia de silicatos; e por fim, ao se aproximarem entre si, promovem a retração do sistema. Portanto, essa polimerização das cadeias de silicato é capaz de promover a diminuição volumétrica e, conseqüentemente, resultar na fissuração da matriz. Borges *et al.* (2010) constataram que amostras carbonatadas, compostas com escória em proporção 90:10 (cimento Portland: escória), apresentaram aumento de permeabilidade ao ar, assim como uma extensa microfissuração. Uma vez que foi verificada pelos ensaios de DRX nesta dissertação uma significativa carbonatação de C-S-H na amostras de cimento superulfatado, comprovado pela presença de picos de sílica e vaterita, presupõe-se que a retração por carbonatação também tenha impactado na resistência à compressão dessa matriz.

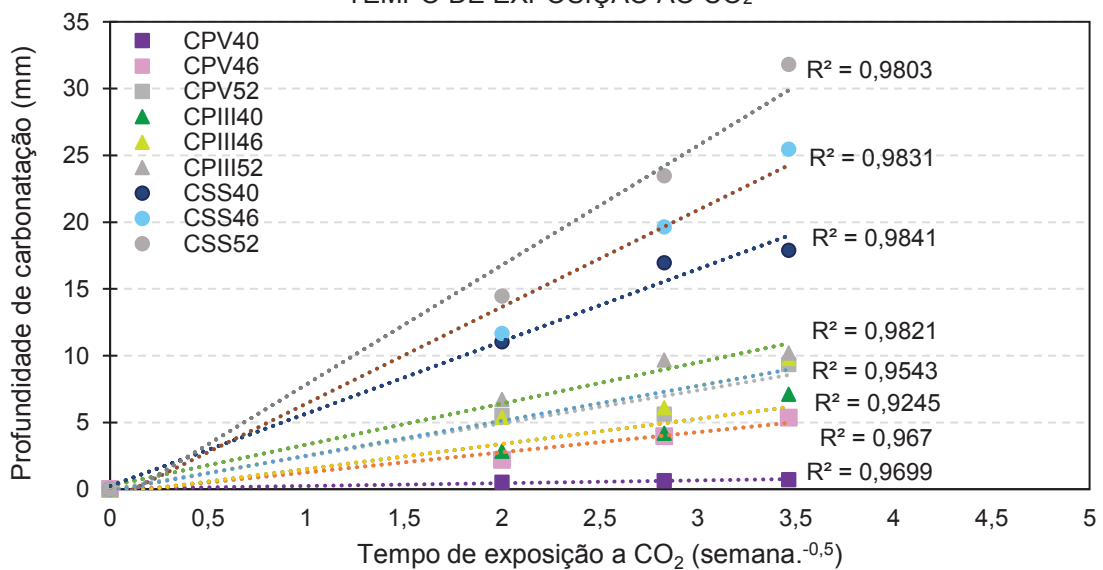
Enfim, vale salientar que a avaliação da resistência à compressão, após carbonatação, foi feita para a maior relação a/c estudada. Portanto, assim como

verificado na profundidade de carbonatação, a adoção de menores relações a/c pode também favorecer a redução dos efeitos negativos sobre a resistência à compressão de concretos com cimento supersulfatados expostos ao efeito do CO₂.

▪ Coeficiente de carbonatação e estimativa de profundidade de carbonatação após 50 anos

A partir dos resultados de profundidade de carbonatação, buscou-se estimar o coeficiente de carbonatação das séries avaliadas no presente estudo. Para isso, empregou-se o procedimento analítico de regressão linear entre os dados de profundidade de carbonatação em função da raiz quadrado do tempo de exposição ao CO₂. Para cada série, obteve-se uma linha de tendência do tipo $F(x) = ax + b$, na qual o coeficiente angular “a” representa o ângulo de inclinação da reta, assim como o coeficiente de carbonatação, como pode ser observado na FIGURA 68.

FIGURA 68 – PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO CO₂



FONTE: A autora (2019).

A TABELA 25 sintetiza os valores de coeficiente de carbonatação para as séries avaliadas, em função do tipo de cimento e relação a/c.

TABELA 25 – COEFICIENTE DE CARBONATAÇÃO DAS SÉRIES AVALIADAS (mm.semana^{-0,5})

Relação a/c	CP V ARI	CP III RS	CSS
0,40	0,21	1,88	5,41
0,46	1,51	2,62	7,25
0,52	2,47	3,08	8,95

FONTE: A autora (2019).

Nesta análise global dos coeficientes de carbonatação acelerada, o concreto com cimento Portland CP V ARI e relação a/c igual a 0,40 apresentou isoladamente o melhor desempenho, com coeficiente igual a 0,21 mm/semana^{0,5}. O coeficiente de carbonatação foi maior na seguinte ordem, considerando o tipo de cimento: CP V ARI, CP III RS e CSS.

Para uma análise mais ampla da durabilidade dos concretos avaliados quanto à carbonatação, realizou-se também uma estimativa da profundidade de carbonatação a ser atingida após 50 anos de uso, tempo mínimo de vida útil de projeto recomendado para sistemas estruturais em concreto armado, pela norma NBR 15 575 (ABNT, 2013). Com base no coeficiente de carbonatação obtido pelo ensaio acelerado, determinou-se o coeficiente de carbonatação natural por meio da Equação (32) (SISOMPHON e FRANKE, 2007). Para isso, com base no levantamento bibliográfico realizado por POSSAN (2010), foram adotadas as seguintes concentrações médias de CO₂, referentes, respectivamente, à ambientes de campo aberto, urbano e industrial: 0,015, 0,036 e 0,5%.

$$\frac{k_{ac}}{k_n} = \frac{\sqrt{c_{ac}}}{\sqrt{c_n}} \quad (32)$$

Sendo: k_{ac} : Coeficiente de carbonatação acelerada (mm.semana⁻¹);

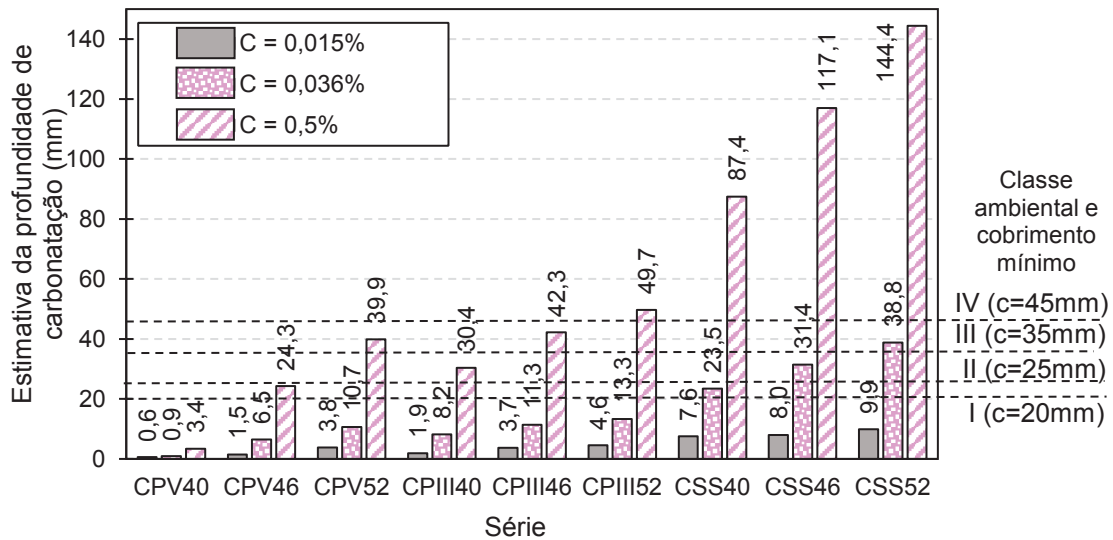
k_n : Coeficiente de carbonatação natural (mm.semana⁻¹);

c_{ac} : Concentração de CO₂ no ensaio acelerado (%);

c_n : Concentração de CO₂ no ambiente (%).

A FIGURA 69 apresenta os valores estimados de profundidade de carbonatação após 50 anos de carbonatação natural. Além disso, para comparação, foram delimitados na referida imagem os cobrimentos mínimos exigidos pela NBR 6118 (ABNT, 2014a) para elementos de lajes, para os quais são especificados menores cobrimentos, ou seja, o cenário mais crítico em relação à carbonatação.

FIGURA 69 – ESTIMATIVA DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 50 ANOS DE EXPOSIÇÃO À CARBONATAÇÃO NATURAL EM AMBIENTE RURAL, URBANO E INDUSTRIAL



FONTE: A autora (2019).

Verifica-se, a partir da FIGURA 69, que após 50 anos de carbonatação natural em ambiente rural, todas as séries apresentam profundidade carbonatada inferior ao cobrimento mínimo exigido para a classe ambiental I, de 20 mm. Quando considera-se um ambiente urbano ($C=0,036\%$), as profundidades de carbonatação aumentam significativamente, sendo que as séries com cimento supersulfatado CSS46 e CSS52 ultrapassam o cobrimento mínimo exigido para a classe II, que enquadra o ambiente urbano. Deste modo, para tal concentração de CO_2 (0,036%), as referidas séries atenderiam à especificação de desempenho, quanto à vida útil de 50 anos, caso fossem empregados cobrimentos mínimos de 35 e 40 mm, contemplando a faixa da classe de agressividade ambiental III.

Admitindo-se o ambiente industrial ($C=0,5\%$), os cimentos Portland continuam a apresentar bom desempenho, com exceção da série CPIII52 que atinge uma profundidade de carbonatação de 49,7 mm. Vale ressaltar que essa série já não seria adequada para uso em ambientes tipo IV em função da sua relação a/c ser superior à 0,45. Por outro lado, o cimento supersulfatado não mostrou-se adequado para o uso em ambiente industrial pois resultou em elevadas profundidades de carbonatação. As séries CSS40 e CSS46, mostram-se capazes de manter a passividade das armaduras ao longo dos 50 anos caso seja adotado cobrimento mínimo de 35 mm, no caso de ambientes urbanos. Por fim, destaca-se que apesar da baixa resistência à carbonatação apresentada pelo cimento supersulfatado, quando emprega-se uma relação a/c baixa ($\leq 0,46$) é possível a produção de concretos com CSS que

apresentem adequada proteção à armadura, no mínimo, por 50 anos de vida útil. Porém esse uso deve ser limitado à ambientes que apresentem concentrações médias de CO₂, ou seja, o emprego do cimento supersulfatado não é recomendado em regiões industriais ou de concentração de gases, como túneis e garagens.

Por fim, conforme já comentado no item 5.2.2, cabe comentar que tais considerações são baseadas em ensaios de exposição acelerada em laboratório e modelos de estimativa de vida útil. Ambas as técnicas citadas apresentam erros próprios naturais das simplificações adotadas. Portanto, torna-se necessária uma validação para casos reais.

▪ Correlação entre resultados de carbonatação e outras variáveis de estudo

A TABELA 26 apresenta os valores de coeficiente de correlação entre os resultados de profundidade de carbonatação após 84 dias de exposição e outras variáveis do estudo.

TABELA 26 – COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R²) ENTRE OS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO (84 DIAS) E OUTRAS PROPRIEDADES DO ESTUDO

Variável	CP V ARI	CP III RS	CSS
Resistência à compressão aos 28 dias	0,95	0,89	0,96
Resistência à compressão aos 91 dias	0,98	0,96	0,71
Velocidade de propagação ultrassônica aos 91 dias	0,88	0,64	0,91
Absorção de água por imersão	0,95	0,59	0,98
Absortividade	0,92	0,99	0,79
Carga total passante	0,99	0,92	0,37
Profundidade de penetração de íons cloreto	0,97	0,80	0,82

FONTE: A autora.

Observa-se que, em geral, foram obtidos bons coeficientes de correlação para a variável profundidade de carbonatação e demais variáveis em estudo, para os três tipos de cimento avaliados. A correlação mostrou-se baixa ($r^2 \leq 0,7$) somente para as variáveis de velocidade de propagação ultrassônica e absorção de água por imersão, para o cimento CP III RS, e carga total passante, para o cimento CSS.

5.2.4 Ataque por sulfatos (sódio e magnésio)

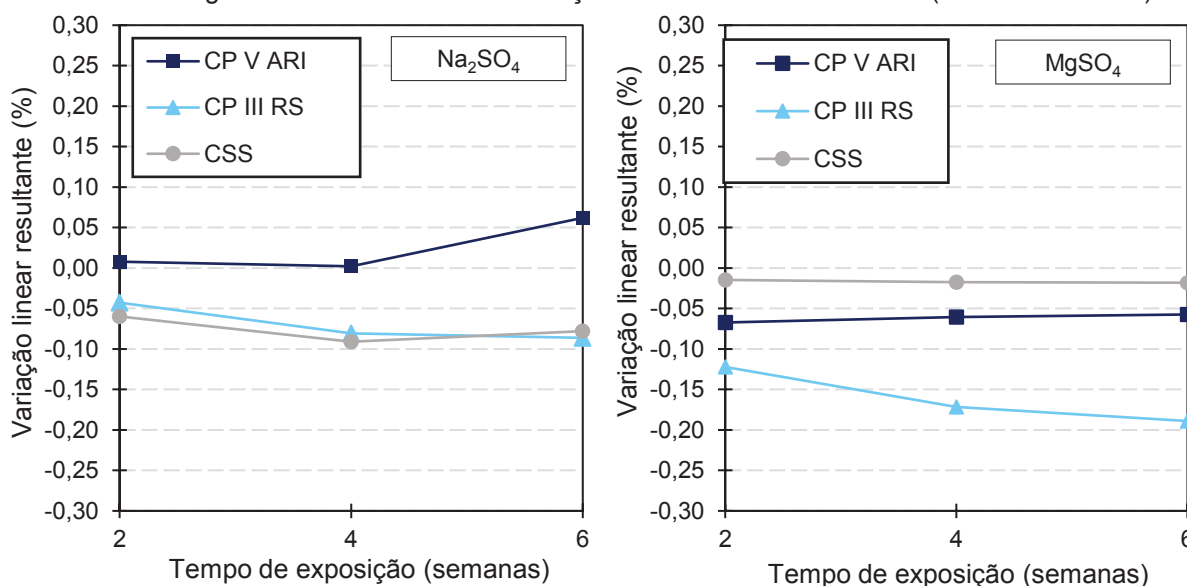
A seguir são apresentados os resultados dos ensaios executados para a avaliação do ataque por sulfatos. Para isso, foram empregadas amostras prismáticas

em argamassa de (25x25x285) mm e (40x40x160) mm que foram expostas ao longo de 120 e 84 dias, respectivamente, à diferentes soluções (sulfato de sódio, sulfato de magnésio e de referência).

▪ Variação dimensional linear (amostras 25x25x285 mm)

Os resultados de variação linear resultante das barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio e de magnésio, para o período de exposição de 6 semanas (42 dias) proposto pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014b), são apresentados na FIGURA 70. Os resultados para o período prolongado (20 semanas) serão apresentados posteriormente.

FIGURA 70 – VARIACÃO LINEAR RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 E MgSO_4 AO LONGO DA EXPOSIÇÃO DURANTE 6 SEMANAS (NBR 13583/2014)



FONTE: A autora (2019).

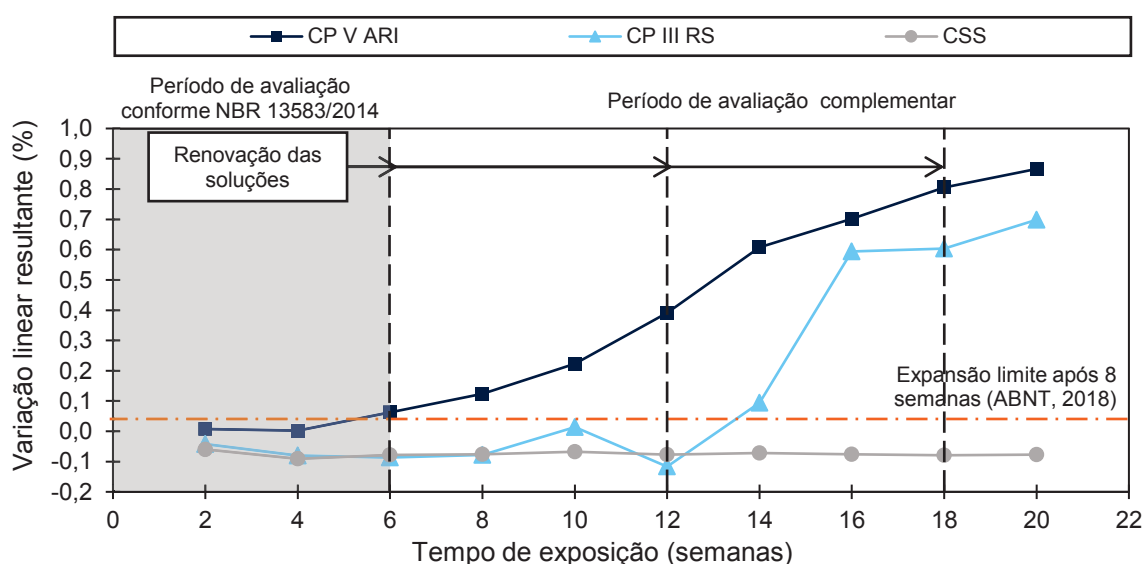
Com base nos resultados apresentados, verifica-se que houve uma variação dimensional positiva, ou seja, uma expansão nas amostras compostas com cimento CP V ARI expostas ao sulfato de sódio. Além disso, essa expansão ultrapassou o valor limite de 0,03%, aos 42 dias, proposto por Marciano (1993). Portanto, tal cimento não apresenta resistência ao ataque por sulfato de sódio. Já os demais cimentos avaliados (CP III RS e CSS) não apresentaram comportamento expansivo em relação ao sulfato de sódio, sendo considerados, portanto, resistentes.

Em relação ao sulfato de magnésio, todos os cimento avaliados (CP V ARI, CP III RS e CSS) não apresentaram expansão até o final da exposição de 6 semanas. A análise estatística demonstrou que não houve influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, tanto do tipo de cimento como da solução

de exposição sobre os resultados de variação dimensional linear para o período de exposição de 42 dias. A interação desses fatores também não se mostrou significativa. Souza (2016) ao investigar o ataque por sulfato de sódio e magnésio também verificou igualdade estatística entre séries com diferentes adições minerais para o mesmo período de 6 semanas. O autor ainda comenta que tais resultados são indicativos que o período de ensaio de 6 semanas seja insatisfatório. Diante disso, os resultados aqui apresentados reforçam a importância do prolongamento do período de exposição.

Na sequência, são apresentados na FIGURA 71 os resultados de variação dimensional linear resultante para o período total avaliado de 20 semanas (140 dias).

FIGURA 71 – EXPANSÃO RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4



FONTE: A autora (2019).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação dimensional resultante, no período de exposição de 20 semanas (Na_2SO_4). A TABELA 27 apresenta a comparação de médias dos resultados de variação dimensional resultante para após 20 semanas de exposição.

TABELA 27 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (Na_2SO_4)

Tipo de cimento		
CP V ARI	CP III RS	CSS
A	A	B

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

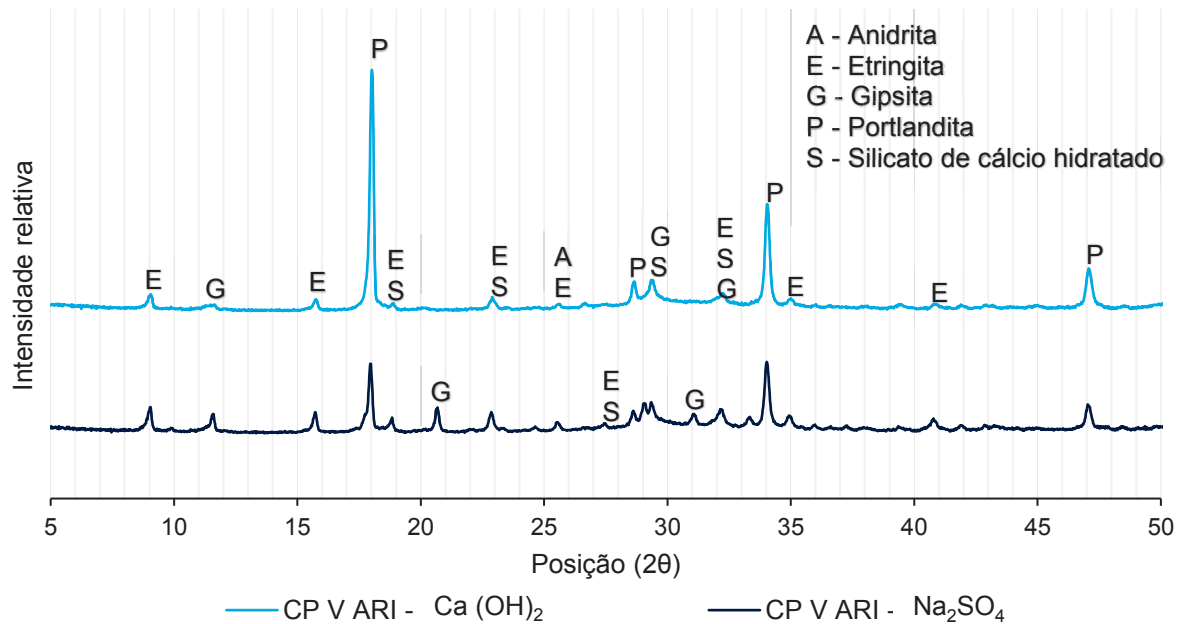
FONTE: A autora (2019).

Pela gráfico da FIGURA 71, observa-se que os cimentos Portland seguiram uma tendência de crescimento da expansão. Pela comparação de médias (TABELA 27), comprovou-se que para a última leitura (20 semanas), tais cimentos mostraram-se estatisticamente iguais.

Após o período de 6 semanas (FIGURA 71), observa-se que ocorreu um expressivo aumento na taxa de expansão da série com cimento CP V ARI, atingindo 0,86% após 20 semanas. Com base na fórmula apresentada na norma brasileira NBR 5737 (ABNT, 1992), o cimento CP V ARI apresentou um teor de C_3A igual a 5,96%, ou seja, atenderia um dos requisitos da referida norma para ser admitido como um cimento resistente a sulfatos (teor de C_3A inferior a 8%). Esta análise reforça a hipótese de que tal definição normativa empregava um limite desfavorável à durabilidade, assim como desproporcional aos limites de outras normas internacionais, como exemplos as normas europeia e americana EN 196 (EN, 2016) e ASTM C1157 (ASTM, 2003), de 3 e 5%, respectivamente. Conforme já comentado a norma NBR 5737/1992 foi recentemente substituída pela norma NBR 16697/2018, que contempla como requisito para resistência à sulfatos uma expansão inferior a 0,03% após 8 semanas de ensaio realizado conforme norma NBR 13583/2014. Portanto, com base neste requisito o cimento CP V ARI é enquadrado como não resistente ao ataque por sulfatos e os cimentos CP III RS e CSS podem ser considerado resistentes, tal como na análise anterior (6 semanas).

A baixa resistência apresentada pelo CP V ARI está associada à maior disponibilidade de aluminatos, representada pelo alto teor de C_3A , e de portlandita, devido ao alto teor de clínquer presente neste cimento (HADJSADOK *et al.*, 2012). Essas considerações são confirmadas pelos resultados da análise por difração de raios X em amostras imersas na solução de referência e de sulfato de sódio, ao longo do período de 20 semanas (140 dias) de exposição, conforme difratogramas apresentados na FIGURA 72.

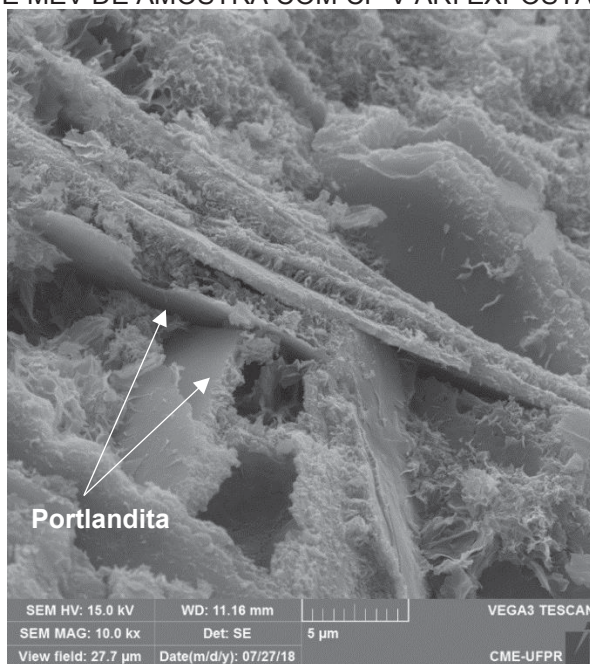
FIGURA 72 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE Na_2SO_4



FONTE: A autora (2019).

Observa-se na amostra de referência (FIGURA 72) a presença majoritariamente de picos relativos à portlandita, etringita e C-S-H, e em menor intensidade de gipsita. Já na amostra exposta ao sulfato de sódio, infere-se que possivelmente houve consumo de parte da portlandita e formação de etringita, a qual é a principal responsável pela expansão da matriz. Há também um provável aumento da presença de gipsita, porém menos expressiva.

Na FIGURA 71, observa-se também que ao longo do período avaliado não ocorre uma estabilização da expansão das amostras com CP V ARI, indicando que há ainda a disponibilidade de produtos a serem consumidos pelas reações expansivas, o que é confirmado pelo difratograma da FIGURA 72 e pela imagem obtida por MEV apresentada na FIGURA 73, que registra placas de portlandita com parte de sua estrutura decomposta pelas reações.

FIGURA 73 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CP VARI EXPOSTA À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 

FONTE: A autora (2019).

Em relação ao CP III RS (FIGURA 71), verifica-se que ocorreu um período inicial de estabilidade dimensional, mas que a partir da 12ª semana, as argamassas com esse cimento passaram a apresentar uma tendência de expansão, ao passo que resultou em um valor de cerca de 0,7% na 20ª semana. Comportamento semelhante foi observado por Higgins (2003). O emprego de escória, como adição ao cimento Portland, apresenta a capacidade de reduzir significativamente o volume de poros da matriz cimentícia, tornando-a mais impermeável (SONG e SARASWATHY, 2006), conforme comprovado nos ensaios de absorção de água dessa dissertação. A estabilidade inicial pode estar associada à menor permeabilidade que promoveu a redução na taxa de difusão de íons sulfato por meio da matriz (Ogawa *et al.*, 2012). Vale comentar ainda que o ponto de desenvolvimento da intensificação da expansão (12 semanas) coincide com uma das trocas de solução realizada. Além disso, esse procedimento pode ter favorecido a ocorrência de lixiviação da pasta de cimento das amostras. Isto demonstra que a restauração das condições de agressividade tem efeito nas reações expansivas e, portanto, deve ser levada em consideração a fim de garantir um ensaio mais realístico.

Tal mudança de comportamento verificada a longo prazo põe em questão a validade do já referido parâmetro adotado pela norma NBR 16697/2018. Alguns autores observaram a ocorrência de dois estágios distintos ao estudar a expansão em amostras submetidas ao ataque por sulfato: um primeiro, com poquíssima expansão;

e um segundo, caracterizado por um relevante aumento da expansão (FERRARIS *et al.*, 1997; SANTHANAM, COHEN e OLEK, 2001). Conduta semelhante foi verificada a partir da 12ª semana para o cimento CP III RS, neste estudo. Diante disso, cabe comentar que a avaliação da capacidade de resistência ao ataque por sulfato aos 56 dias, conforme sugere a referida norma, pode ainda não ser representativa do real comportamento verificado em estruturas de concreto em ambientes com sulfatos.

Conforme explorado na revisão da literatura, o emprego de escória tem mostrado-se, em geral, benéfico para a redução das reações expansivas em matrizes cimentícias, devido ao efeito de dissolução do conteúdo de C_3A , à redução da disponibilidade de portlandita e ao refinamento da estrutura de poros (VEIGA e GASTALDINI, 2012; HADJSADOK *et al.*, 2012; SCHULDYAKOV, KRAMAR e TROFIMOV, 2016). Entretanto, verificou-se que o desempenho do cimento CP III RS no presente estudo não seguiu a mesma tendência ao longo prazo. A ocorrência de maiores expansões pode estar atribuída à maior densificação da estrutura de poros que provocou menor disponibilidade de vazios internos para a acomodação dos produtos expansivos, principalmente etringita. Al-Amoudi *et al.* (1995), ao investigar amostras de argamassa expostas à soluções de sulfato de sódio e magnésio, da mesma maneira relacionou esse fenômeno ao pior desempenho de matrizes mais densas, mas nesse caso, devido à menor relação a/c. Cabe lembrar que conforme imagens de MEV apresentadas no item 5.1.3, o cimento CP III RS é o aglomerante que promove uma matriz mais densa, dentre os cimentos estudados.

Do ponto de vista químico, levanta-se a hipótese de que o baixo desempenho do cimento CP III RS ao longo prazo para o sulfato de sódio tenha relação com o emprego em sua composição de uma escória com elevado teor de alumina, e também ao teor de escória adotado em substituição ao clínquer. Higgins (2003) investigou o uso de escória (Al_2O_3 igual a 12,5%) na mitigação do ataque por sulfato de sódio e verificou que, enquanto o uso de um teor de 70% de escória resultou em expansão de aproximadamente 0,02%, o uso de um teor de 60% resultou em expansão quatro vezes maior. Quanto ao cimento CP III RS deste estudo, o fabricante não disponibilizou as informações de teor de escória e do respectivo teor de alumina. Por isso, realizou-se uma estimativa desses valores com base na composição química fornecida. Para tanto, adotou-se um teor médio de 4,5% de alumina para o cimento Portland comum (clínquer) e teores de adição de escória na faixa de 60 a 70%, conforme requisito para enquadramento como cimento de resistência à sulfatos,

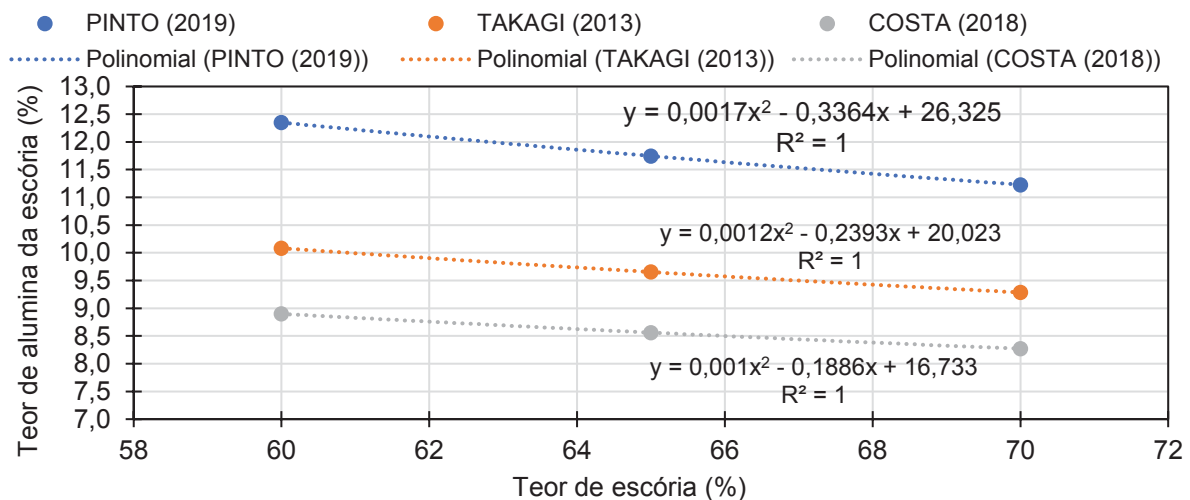
elencado pela norma NBR 5737 (ABNT, 1992). Assim sendo, a estimativa foi realizada conforme Equação (33) mostrada a seguir.

$$A_{CP\text{III}} = A_{CP} \times T_{CP} + A_E \times T_E \quad (33)$$

Sendo: $A_{CP\text{III}}$: teor de alumina presente no CP III RS (%);
 A_{CP} : teor de alumina presente no clínquer (%) (adotado 4,5%);
 T_{CP} : teor de clínquer no CP III RS (%) (30 a 40%);
 A_E : teor de alumina presente na escória empregada no CP III RS (%);
 T_E : teor de escória no CP III RS (%) (60 a 70%).

A FIGURA 74 apresenta o teor de alumina em função do teor de escória hipoteticamente empregado para o cimento CP III RS usado neste estudo e nos estudos desenvolvidos por Takagi (2013) e Costa (2018), para efeito comparativo. Os teores de Al_2O_3 dos cimentos CP III RS empregados em cada estudo são de 9,21, 7,85 e 7,14%, nesta ordem.

FIGURA 74 – ESTIMATIVA DO TEOR DE ALUMINA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ESCÓRIA EMPREGADO EM DIFERENTES CIMENTOS CP III RS.



FONTE: A autora (2019).

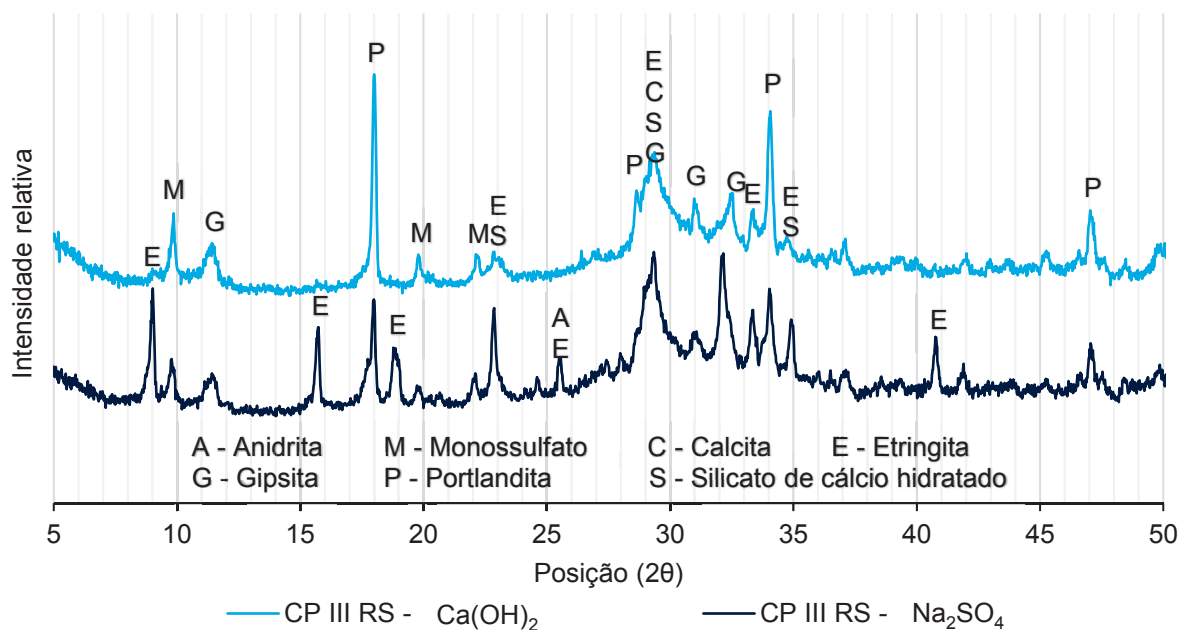
Nota-se pela simulação, que o cimento CP III RS utilizado neste estudo é composto com uma escória com teor de, no mínimo, 11,23% de Al_2O_3 , valor significativamente superior ao comparado com os cimentos utilizados pelas outras pesquisas. Admitindo um teor de substituição de 60% de escória, os cimentos com escória de alto forno utilizados por Costa (2018), Takagi (2013) e no presente estudo possivelmente teriam utilizado escórias com teores de alumina de no máximo 8,90, 10,08 e 12,35%. Segundo Hooton e Emery (1990), à proporção que se aumenta o teor

de alumina da escória, maior quantidade de escória em substituição ao clínquer é demandada para um efetivo aumento na resistência à sulfatos. A presença de um alto teor de alumina age como uma fonte extra para a ocorrência das reações com sulfatos externos e consequente formação de etringita (OGAWA *et al.*, 2012). Portanto, acredita-se que para níveis de adição mais baixos, esse fator tem-se mostrado mais preponderante que os benéficos físicos de densificação da estrutura promovidos pela escória.

Outro aspecto que reforça a hipótese de um alto teor de alumina é a resistência à compressão apresentado pelas séries com CP III RS (item 5.1.1). A composição química da escória, em especial o alto teor de Al_2O_3 , orientam a obtenção de maiores resistências à compressão nas primeiras idades e um desenvolvimento mais rápido em idades posteriores (BOUGARA, LYNSDALE e MILESTONE, 2010).

Diante disso, considera-se que o uso de uma escória com alto teor de alumina, associado à um teor de substituição insuficiente, tenha motivado a baixa resistência ao sulfato de sódio do CP III RS utilizado neste estudo. A seguir são apresentados os difratogramas para as amostras de CP III RS expostas à solução de referência e de sulfato de sódio (FIGURA 75).

FIGURA 75 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE Na_2SO_4

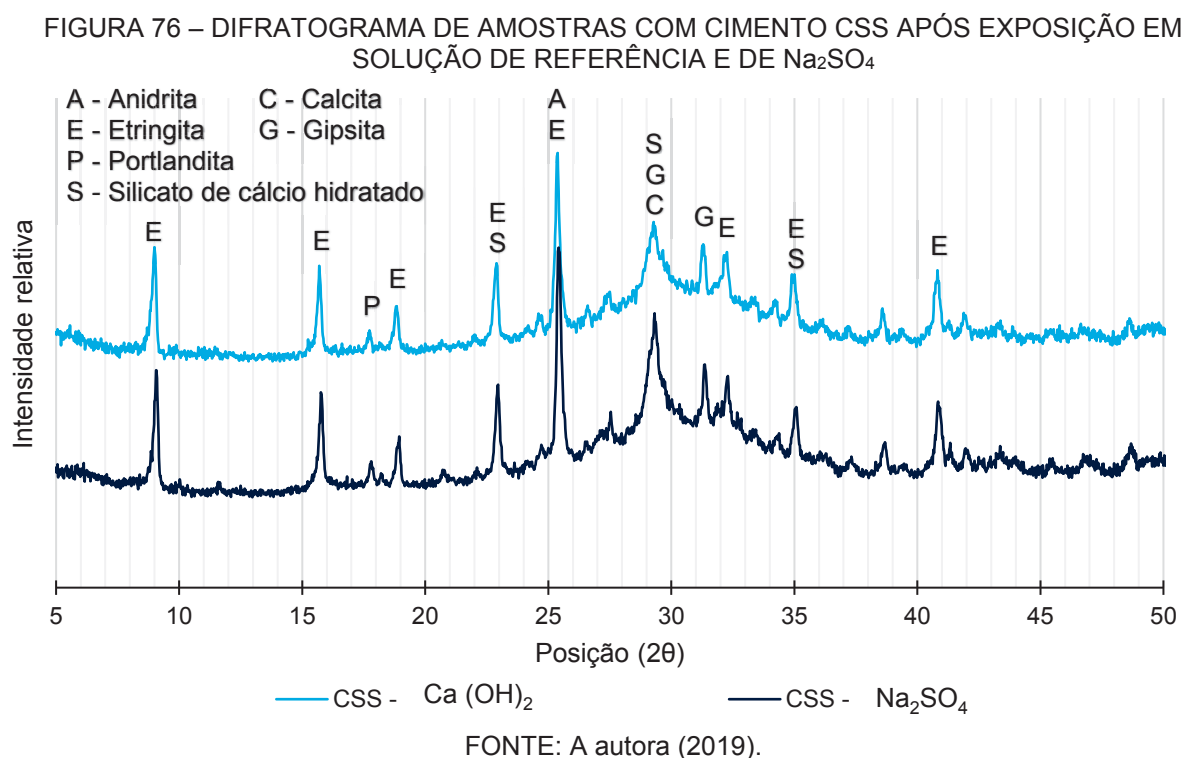


FONTE: A autora (2019).

Identifica-se pelos difratogramas, a presença de picos relativos ao monossulfato. A formação de monossulfato ocorre pela conversão da etringita após

o esgotamento da fonte de sulfato. Na presença de íons sulfatos, verifica-se que houve a formação de etringita, devido ao consumo de grande parte do monossulfato e possivelmente de outros aluminatos; e também o consumo de portlandita. Dentre os cimentos Portland, o CP III RS mostrou-se com formação mais intensa de etringita, caracterizada particularmente pela conversão de monossulfato. Tal reação também se mostra muito expansiva.

Por fim, o cimento supersulfatado foi o que se mostrou mais resistente à ação do sulfato de sódio, independente do período de avaliação. Esses resultados mostram-se em concordância com outras pesquisas (GROUNDS, NOWELL e WILBURN, 2003; QUANLIN e RUI, 2015). A estabilidade dimensional do CSS demonstrada na FIGURA 71 mostrou-se em acordo com os resultados da análise de difração de raios X (FIGURA 76).

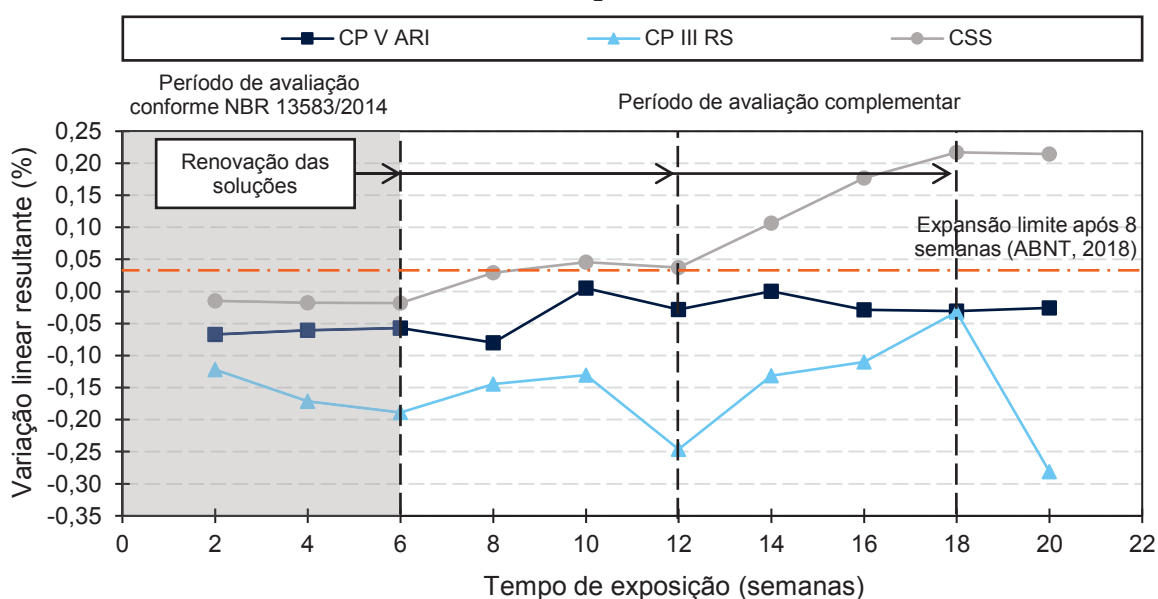


Observa-se pelos difratogramas (FIGURA 76) um indicativo de que não houve mudanças de compostos ao comparar as duas soluções avaliadas. Isso é atribuído à menor disponibilidade de fases hidratadas que apresentam capacidade de reagir com os íons sulfatos. Primeiramente, observa-se que há um teor baixo, praticamente nulo, de portlandita, associado ao reduzido teor de clínquer presente no CSS do presente estudo. Além disso, o alto teor de sulfato de cálcio que compõe o CSS é responsável pela maior formação de etringita logo nas idades iniciais, de forma não prejudicial à

matriz (GOLLOP e TAYLOR, 1996). A antecipação dessa formação reduz a disponibilidade de aluminatos que possam reagir em idades mais avançadas com os íons SO_4^{2-} externos, e previne, portanto, a formação de produtos expansivos, deletérios à matriz. Além disso, a grande disponibilidade de sulfato de cálcio previne a conversão de etringita em monossulfato, produto suscetível ao ataque por sulfatos.

Quanto ao ataque por sulfato de magnésio, são apresentadas na FIGURA 77 as variações dimensionais resultantes obtidas ao longo das 20 semanas de ensaio. A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação dimensional resultante, no período de exposição de 140 dias (MgSO_4). A TABELA 28 apresenta a comparação de médias dos resultados de variação dimensional, após 20 semanas de exposição.

FIGURA 77 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE MgSO_4



FONTE: A autora (2019).

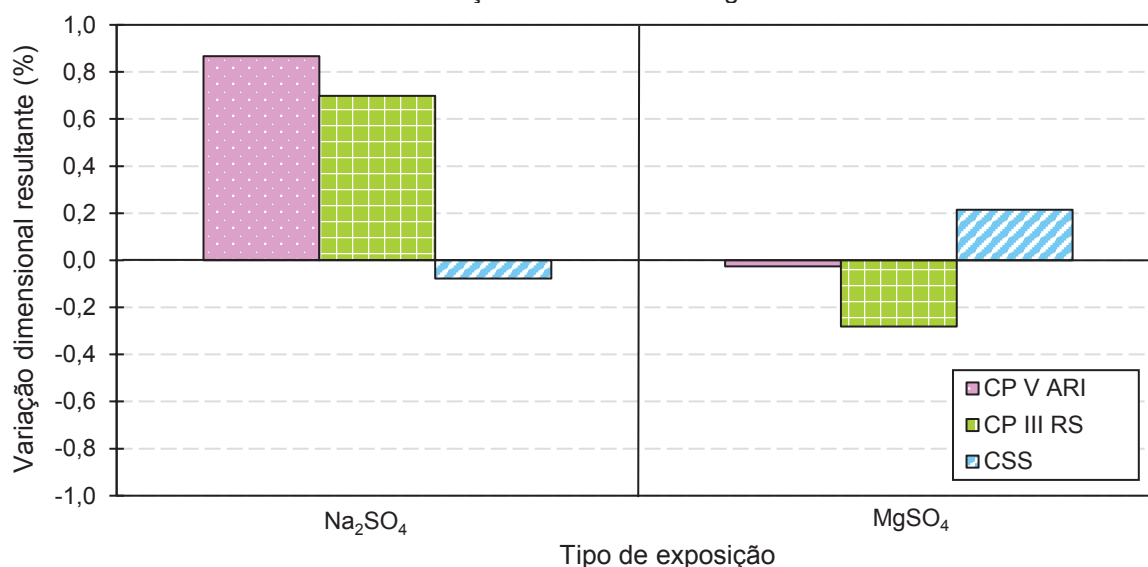
TABELA 28 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (MgSO_4)

Tipo de cimento		
CP V ARI	CP III RS	CSS
A	B	C
** Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.		

FONTE: A autora (2019).

Verifica-se pela comparação de médias que as três séries avaliadas diferenciam-se estatisticamente. Ao avaliar a FIGURA 77, observa-se que o cimento supersulfatado se distingue por apresentar uma expansão, enquanto que as amostras de CP V ARI comportam-se de forma mais estável, e de CP III RS contemplam maiores oscilações de variação dimensional. Ao comparar o efeito das soluções agressivas estudadas, após 20 semanas de exposição, observa-se maiores valores de variação dimensional resultante para o sulfato de sódio (FIGURA 78), em concordância com o verificado por Santhanam, Cohen e Olek (2002) e Hadjsadok *et al.* (2012).

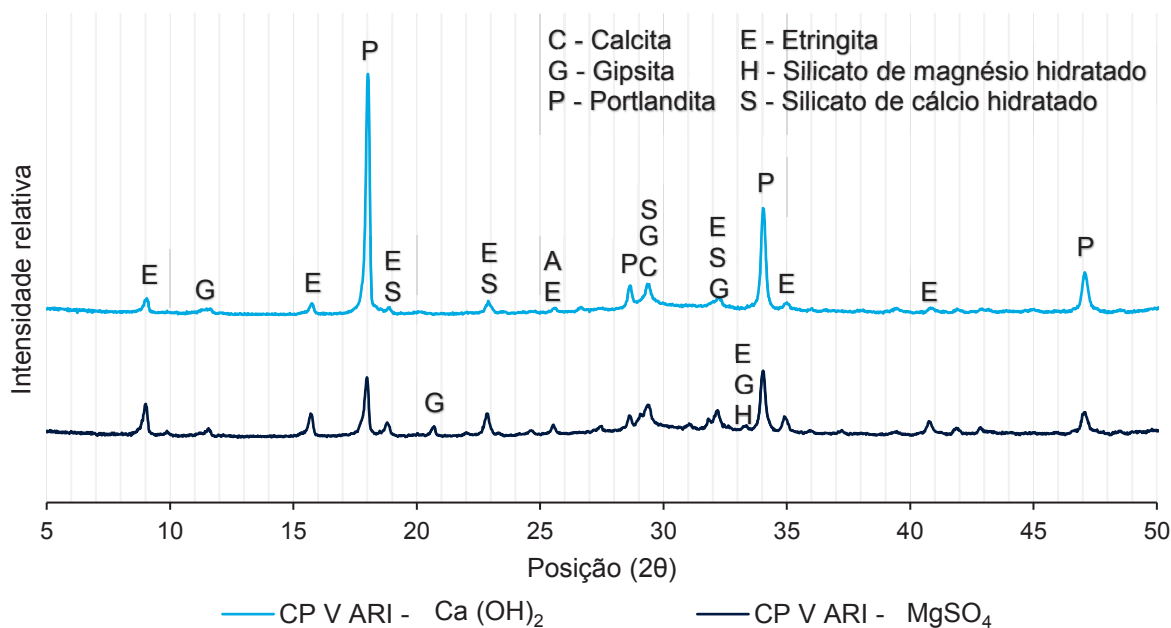
FIGURA 78 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 E MgSO_4



FONTE: A autora (2019).

Considerando o limite de expansão de 0,03%, aos 56 dias (ABNT, 2018), os três cimentos avaliados podem ser classificados como resistentes ao sulfato de magnésio, embora a série com CSS esteja próxima ao limite. A seguir são apresentados na FIGURA 79 os difratogramas das amostras de CP V ARI, para a solução de referência e de sulfato de magnésio.

FIGURA 79 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE $MgSO_4$



FONTE: A autora (2019).

É possível notar que na presença da solução de magnésio, houveram mudanças menos expressivas, comparativamente à solução de sulfato de sódio (FIGURA 79). A formação de etringita foi identificada pelo aumento do pico principal ($9,1^\circ$), porém em pouca intensidade. Ainda, o consumo de portlandita mostrou-se muito mais acentuado. A reação de sulfatos de magnésio com o $Ca(OH)_2$ tem como produtos a gipsita e a brucita ($Mg(OH)_2$), esta como diferencial quando em comparação ao ataque do sulfato de sódio. Além disso, a maior agressividade do sulfato de magnésio está na capacidade de descalsificação do C-S-H, resultando em M-S-H. A formação de gipsita foi comprovada no difratograma, porém não foi possível identificar a presença de brucita, possivelmente pela sua baixa cristalinidade (COHEN, 1992). Já em relação ao M-S-H, foi identificado um pico com pouca intensidade, indicando que o ataque ocorreu em menor extensão na série com CP V ARI. Entretanto, ao longo da inspeção visual foi possível a identificação de uma camada composta por um gel esbranquiçado, indicativo da formação de brucita, conforme apresentado na FIGURA 80.

FIGURA 80 – FORMAÇÃO DE BRUCITA SOBRE A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA CP V ARI EXPOSTA A SOLUÇÃO DE $MgSO_4$

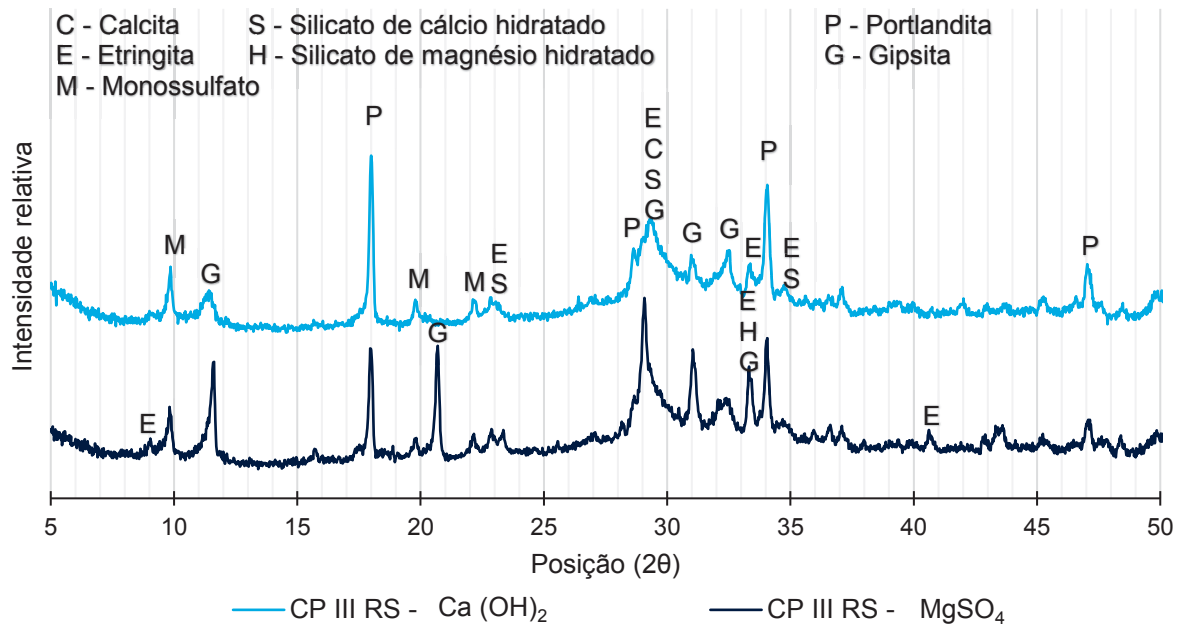


FONTE: A autora (2019).

A formação de brucita na superfície das amostras pode desempenhar uma função de barreira protetora ao reduzir a difusão de íons sulfato, em função da sua baixa solubilidade (SANTHANAM, COHEN e OLEK, 2006). Tais observações explicam a boa estabilidade dimensional apresentada pela série CP V ARI frente ao sulfato de magnésio.

Em relação à série composta com CP III RS, percebe-se que as oscilações de variação dimensional resultante são delimitadas principalmente pelos momentos de troca de solução (6, 12 e 18 semanas, conforme FIGURA 40). Esse efeito pode estar atribuído à mudanças do pH do meio. De acordo com Al-Amoudi (2002), com a formação de $Mg(OH)_2$, há uma redução de hidroxilas no meio, o que promove um decréscimo do pH. Nesta condição, pode ocorrer a desestabilização de alguns cristais da pasta hidratada, como etringita e C-S-H. Como consequência, reduz-se a formação de etringita e promove-se a descalcificação do C-S-H, que libera $Ca(OH)_2$ buscando o equilíbrio do meio. Com o avanço desse processo, ocorre a substituição total de íons Ca^+ por Mg^+ , formando silicatos de magnésio hidratado (M-S-H), que apresenta capacidade cimentícia limitada (BONEN e COHEN, 1992). Enquanto isso, há o aumento de gipsita e brucita na matriz. No caso de cimentos com altos teores de adição em substituição ao clínquer, situação do CP III RS, esse fenômeno será intensificado devido à menor reserva de portlandita, que reduz a formação inicial de brucita, ou seja, reduz a barreira protetora de ingresso dos íons, e antecipa o processo de descalcificação do C-S-H. Na FIGURA 81 são apresentados os difratogramas das amostras de CP III RS após exposição em soluções de referência e de sulfato de magnésio.

FIGURA 81 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE $MgSO_4$

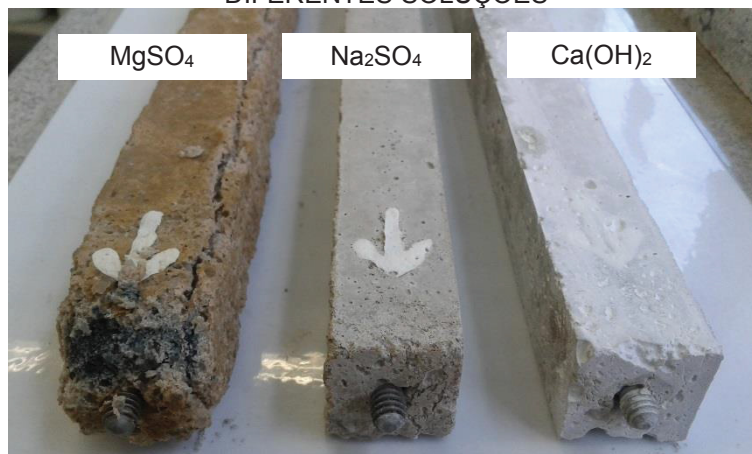


FONTE: A autora (2019).

Observa-se que, comparado à referência, a amostra imersa em sulfato de magnésio apresentou aumento de picos relativos à gipsita, juntamente com uma redução do conteúdo de portlandita (FIGURA 81). Além disso, não houve aumento expressivo de etringita, assim como da conversão de monossulfato. Rasheeduzzafar *et al.* (1994) identificam resultados semelhantes em amostras com teor de 60% de escória. Desta maneira, constata-se que os resultados de DRX colaboram para a confirmação das hipóteses anteriormente levantadas.

O comportamento da série com cimento supersulfatado, similarmente ao CP III RS, também mostrou-se mais sensível com as renovações de solução. Todavia, em geral, esta série apresentou valores de expansão mais elevados: 0,037 e 0,215%, aos 12 e 20 semanas, nesta ordem. Ao longo das inspeções visual essa expansão dimensional pode ser notada. A FIGURA 82 apresenta amostras de cimento supersulfatado expostas por 20 semanas à solução de sulfato de magnésio, de sulfato de sódio e de referência ($Ca(OH)_2$).

FIGURA 82 – ASPECTO VISUAL DE AMOSTRAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO EXPOSTAS À DIFERENTES SOLUÇÕES

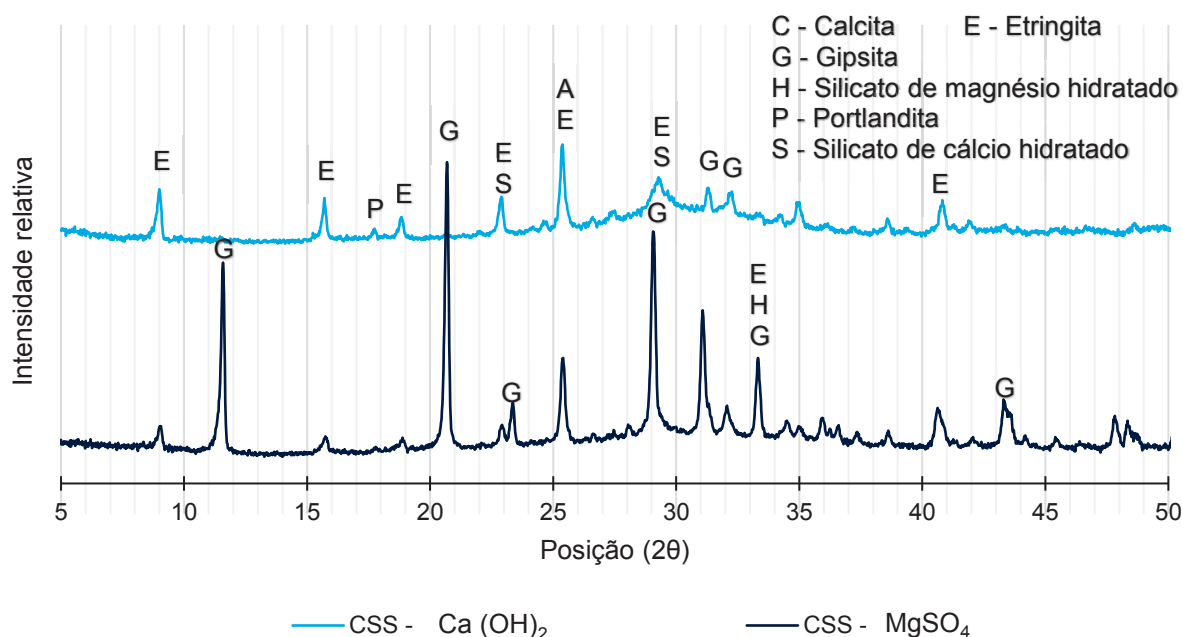


FONTE: A autora (2019).

Verifica-se que, enquanto a amostra exposta à solução de sulfato de sódio mostra-se íntegra e sem mudanças quando comparada à amostra de referência, a amostra submetida ao sulfato de magnésio apresenta elevada deterioração, com significativo aumento de dimensão e conseqüente inchamento, que promove o surgimento de fissuras expressivas nas arestas da amostra.

Grounds (1985) também estudou a exposição de amostras de CSS em solução de sulfato de magnésio e verificou deterioração semelhante. Assim como relatado pelo referido autor, nesse estudo não foi identificada a formação de brucita na superfície das amostras de CSS expostas à solução de sulfato de magnésio. Portanto, infere-se que devido ao baixo ou nulo conteúdo de portlandita, não houve a formação dessa camada protetora. Sem tal fator limitante, a difusão de íons ocorre mais rapidamente e o mecanismo de ataque inicia-se diretamente com a descalsificação do C-S-H, que posteriormente é convertido em M-S-H, levando à perda de rigidez da matriz (HIGGINS, 2003; SANTHANAM, COHEN e OLEK, 2003). Por meio dos resultados de DRX (FIGURA 83), foi possível comprovar a intensa formação de gipsita; o consumo de C-S-H devido à reduções do seu pico principal ($28,7^\circ$) e do halo amorfo; e ainda, redução do conteúdo de etringita devido à desestabilização em relação ao pH, conforme comentado anteriormente.

FIGURA 83 – DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS COM CIMENTO CSS APÓS EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA E DE $MgSO_4$

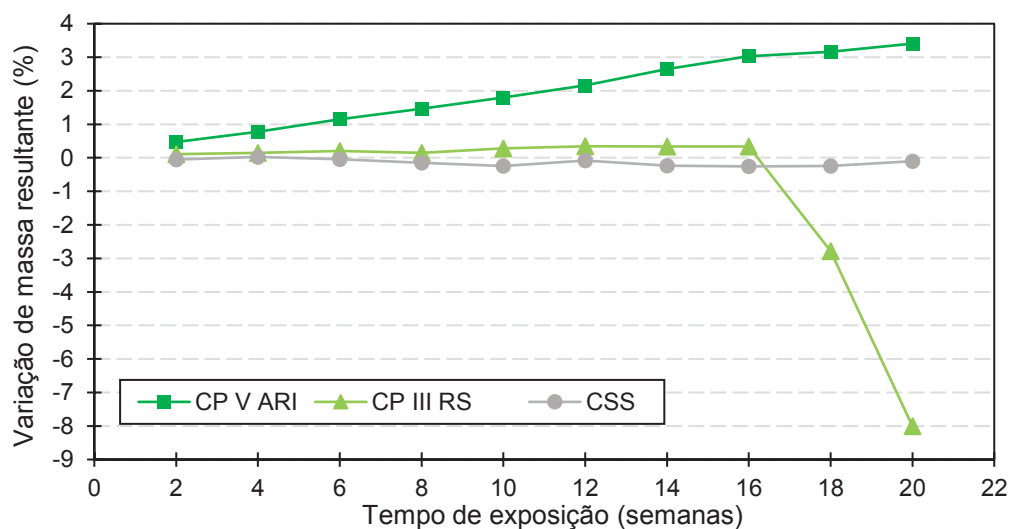


FONTE: A autora (2019).

A partir dos resultados de DRX, conclui-se que a elevada expansão verificada está associada à intensa formação de gipsita. Em estudo recente, Kunther, Lothenbach e Skibsted (2015) estudaram o efeito da relação Ca/Si da fase C-S-H na interação com os íons sulfato. Os resultados indicaram que a desclasificação do C-S-H foi intensificada com a redução da relação Ca/Si e esse efeito foi mais proeminente para o sulfato de magnésio. Por meio de modelos termodinâmicos, verificou-se que para uma maior relação Ca/Si, houve maior produção de brucita e ainda, uma redução na formação de M-S-H. De acordo com Richardson (2000), a relação Ca/Si do C-S-H em cimentos de escória decresce para 1,1 a 1,2 com o aumento do teor de escória. Nesse sentido, sugere-se que estas questões tenham também motivado a baixa resistência do cimento supersulfatado ao sulfato de magnésio, assim como, respaldam a melhor resistência apresentada pelo CP V ARI.

▪ Variação massa (amostras 25x25x285 mm)

Os resultados da variação de massa das misturas de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio são apresentados na FIGURA 84. A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação de massa resultante. A TABELA 29 apresenta a comparação de médias para estes resultados.

FIGURA 84 – VARIAÇÃO DE MASSA RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 

FONTE: A autora (2019).

TABELA 29 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (Na_2SO_4)

Tipo de cimento		
CP V ARI	CP III RS	CSS
A	B	C
** Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.		

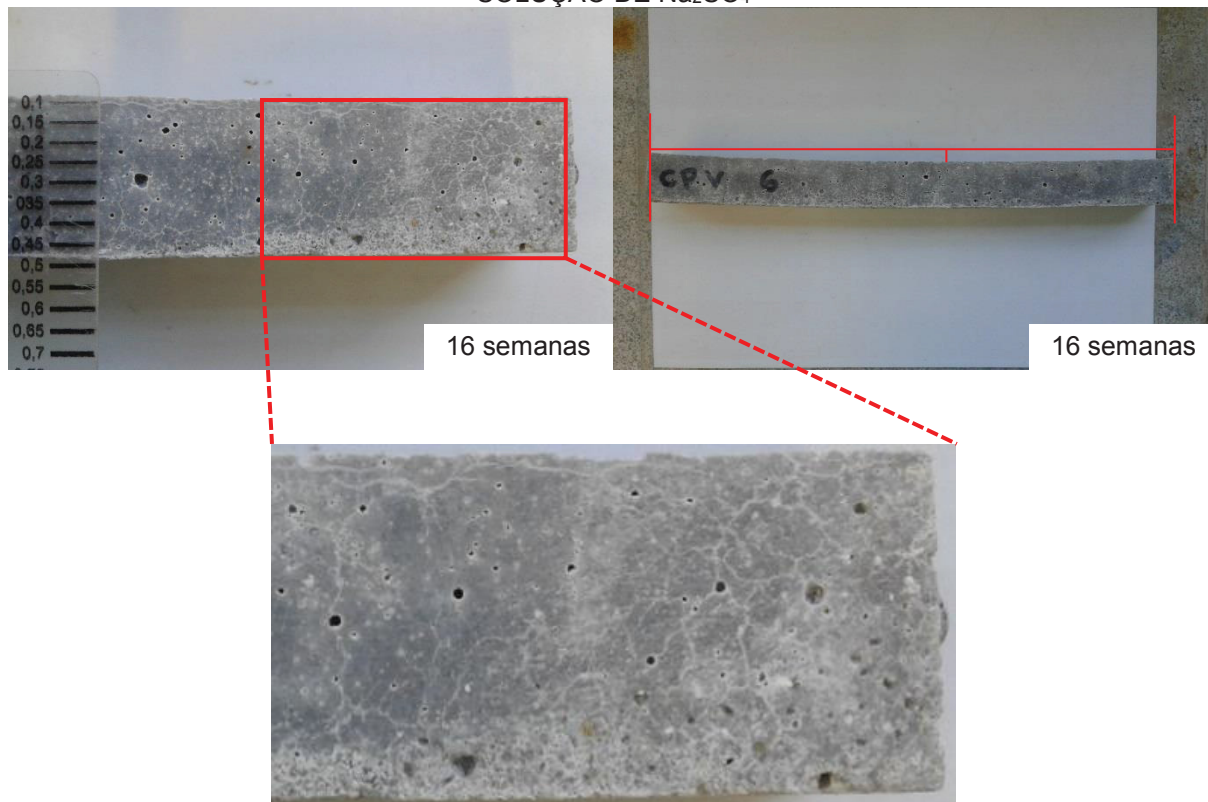
FONTE: A autora (2019).

A variação de massa resultante das séries avaliadas apresentou comportamento análogo ao verificado na variação dimensional, sendo que pela comparação de médias as séries mostraram-se estatisticamente diferentes (TABELA 29). Apenas a série com CP V ARI apresentou ganho de massa, que ao final do período de avaliação (20 semanas) atingiu o valor de 3,4%. Este fato pode estar associado a formação de produtos da reação entre os íons sulfatos e fases hidratadas, que se depositam nos espaços vazios disponíveis e promovem a densificação da amostra. Além disso, ocorre também maior absorção da própria solução de exposição, o que influencia no ganho de massa. Já a série com CP III RS apesar de apresentar inicialmente um período de estabilidade, a partir da 16ª semana iniciou um processo de perda de massa, que atingiu um valor de cerca de 8% após 20 semanas de exposição. Em concordância com a estabilidade dimensional e de composição química (DRX), a série com CSS não apresentou variação de massa.

Apesar dos significativos valores de expansão e de ganho de massa, visualmente as amostras de CP V ARI apresentaram mudanças menos expressivas

ao longo da avaliação. Somente após 16 semanas as mudanças tornaram-se mais visíveis, conforme apresentado na FIGURA 85.

FIGURA 85 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS COM CIMENTO CP V ARI EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4



FONTE: A autora (2019).

Verifica-se na FIGURA 85, à esquerda, a formação de microfissuração concentrada nas bordas da amostra, que em geral são regiões de concentração de tensões. Já à direita da FIGURA 85, observa-se uma deflexão da amostra de aproximadamente 4 mm. A menor intensidade do efeito das reações expansivas nestas matrizes pode estar associado à maior capacidade mecânica, por se tratar de um cimento de alta resistência inicial. Com a formação dos produtos expansivos e consequente aumento de tensões no sistema, a maior resistência mecânica, neste caso a resistência à tração em especial, pôde absorver melhor as variações dimensionais e portanto, manter a integridade das amostras com o surgimento de fissuras de menor dimensão.

Por outro lado, a inspeção visual demonstrou que nas amostras com CP III RS as mudanças foram mais relevantes, como pode ser visualizado na FIGURA 86.

FIGURA 86 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS COM CIMENTO CP III RS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4



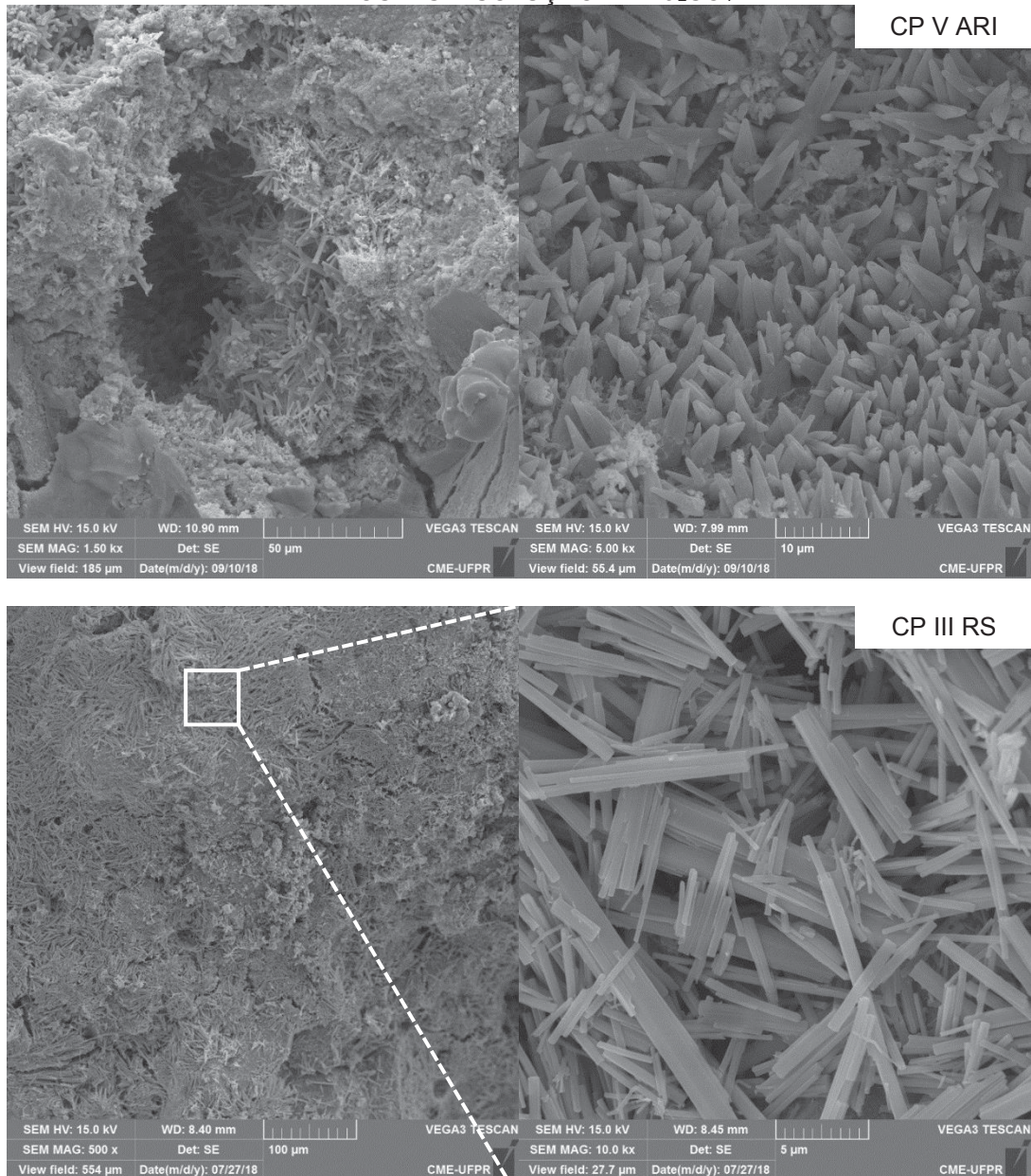
FONTE: A autora (2019).

Observa-se na FIGURA 86 que, a partir da 10^a semana, as amostras com CP III RS expostas à solução de sulfato de sódio apresentaram expansões visuais expressivas nas bordas da amostra, acompanhadas por fissuras e deslocamento superficial (14^a semana), sendo que algumas amostras desintegraram-se após 16 semanas. Essa observação explica a queda de massa verificada a partir da 16^a semana, conforme visto na FIGURA 84. Após 140 dias de exposição (20 semanas), a perda de massa atingiu 8%.

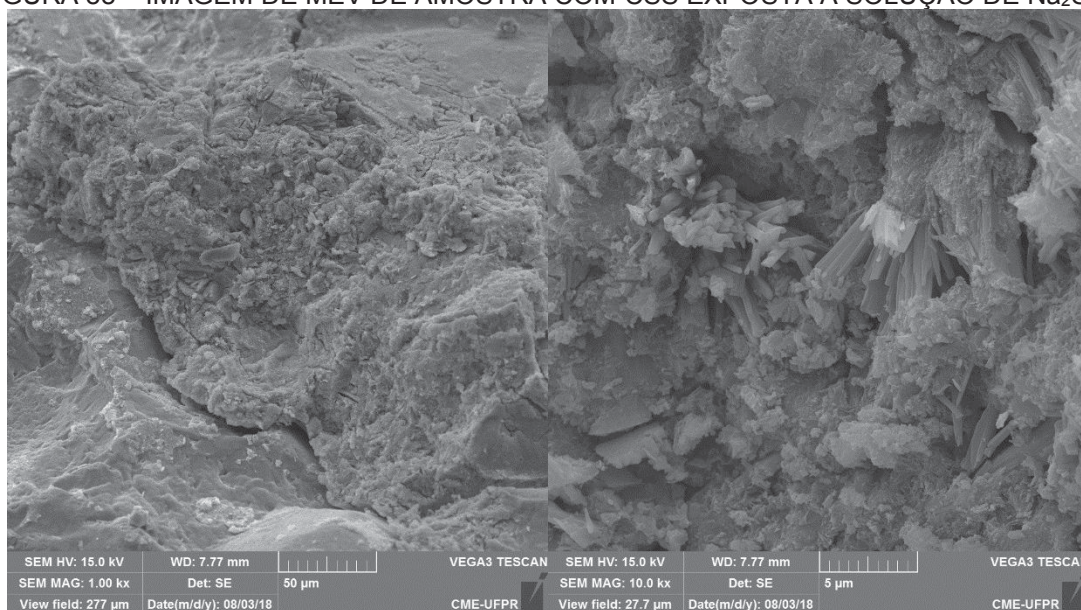
De acordo com Feng *et al.* (2015), no caso da formação de etringita a partir do monossulfato (fase identificada no difratograma), a intensidade da expansão irá depender de dois fatores microestruturais: o volume de poros adjacentes ao monossulfato, e a dispersão dessa fase no sistema. Quanto maior o volume de poros em torno do monossulfato e maior a sua dispersão, menor serão as tensões promovidas na matriz. Como já levantado anteriormente, a densificação da estrutura neste caso possivelmente contribuiu para o aumento de tensões e consequente fissuração do sistema. O desenvolvimento de resistência mais lento do CP III RS e o período de cura curto (14 dias) anterior ao início do ensaio de ataque por sulfatos são outros fatores preponderantes nesse caso. Isto pode ter impactado em menor capacidade de absorção das tensões e portanto, maior fissuração da matriz em

comparação com o cimento CP V ARI, o qual teve maiores valores de variação dimensional mas visualmente mostrou-se mais estável. Imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura colaboram com os resultados anteriormente expostos, conforme ilustrado nas FIGURAS 87 e 88.

FIGURA 87 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTOS PORTLAND CP V ARI E CP III RS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE Na_2SO_4



FONTE: A autora (2019).

FIGURA 88 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CSS EXPOSTA A SOLUÇÃO DE Na₂SO₄

FONTE: A autora (2019).

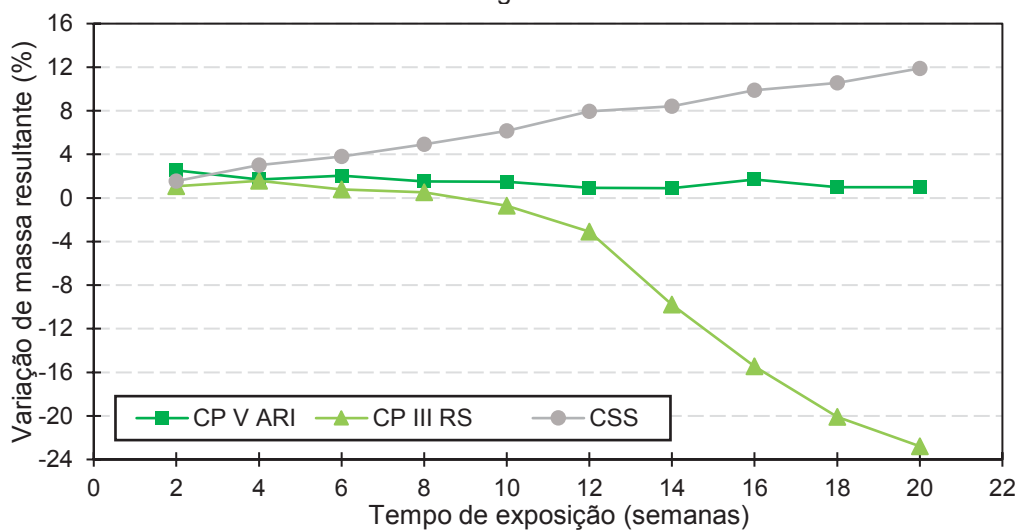
Destaca-se na FIGURA 87, que a formação de etringita na amostra com CP V ARI ocorre em grande quantidade, com formação predominantemente nos poros da matriz. Na amostra com CP III RS (FIGURA 87), verifica-se uma formação abundante em toda a área da amostra. A fissuração da matriz provavelmente favoreceu o ingresso de íons sulfato e possivelmente contribuiu para a formação mais intensa de etringita devido ao ataque por sulfato de sódio. Já na FIGURA 88, verifica-se uma matriz mais homogênea, com formações pontuais de etringita, possivelmente originadas na fase de hidratação da matriz, ou seja, do tipo não expansiva.

Quanto à morfologia, pode-se notar que há diferenças na formação dos cristais de etringita identificados nas diferentes amostras. Os cristais de etringita formados na amostra de CP V ARI são predominantemente agulhas, que possuem seção transversal circular variável e terminações pontiagudas, e apresentam comprimento de cerca de 10 µm e espessura de 2 µm. Na amostra de CP III RS, observa-se a formação de etringita com morfologia de bastões, ou seja, com formato prismático, e com comprimento (2,5 a 17,5 µm) e espessura (0,25 a 2,4 µm) bastante variável. Por fim, na amostra com CSS, há majoritariamente a formação de etringita com morfologia de bastonetes, com comprimento de aproximadamente 5 µm e espessura de 1 µm. Matschei, Bellmann e Stark (2005) ao investigarem a formação de produtos na hidratação do CSS identificaram a presença de cristais de etringita com

comprimento de cerca de 4 μm , após 12 horas de hidratação. Isso reforça que a etringita identificada na amostra de CSS neste estudo seja de formação primária.

A FIGURA 89 apresenta os resultados de variação de massa resultante obtidos nas amostras expostas à solução de sulfato de magnésio, durante 20 semanas.

FIGURA 89 – VARIÇÃO DE MASSA RESULTANTE DE AMOSTRAS EXPOSTAS À SOLUÇÃO DE MgSO_4



FONTE: A autora (2019).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação de massa resultante (MgSO_4). A TABELA 30 apresenta a comparação de médias para estes resultados.

TABELA 30 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VARIÇÃO DE MASSA APÓS 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (MgSO_4)

	Tipo de cimento		
	CP V ARI	CP III RS	CSS
	A	B	C

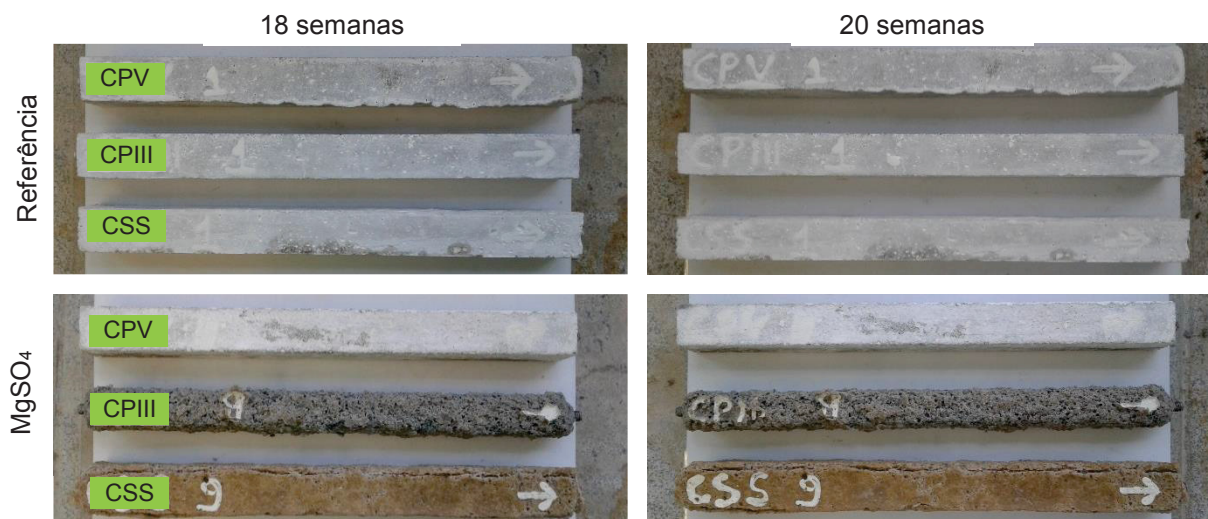
* Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

FONTE: A autora (2019).

Observa-se primeiramente que, alinhado com os resultados de variação dimensional, a série com CP V ARI apresentou em geral um baixo ganho de massa. Uma perda significativa de massa foi verificada nas amostras compostas de CP III RS, enquanto que, as amostras compostas com CSS apresentaram ganho de massa contínuo durante o período avaliado. Essas mudanças foram notadas também na

inspeção visual realizadas nas amostras a cada leitura de massa. A FIGURA 90 apresenta as amostras do Grupo A após 18 e 20 semanas de exposição. O tipo de cimento está demarcado nas barras.

FIGURA 90 – INSPEÇÃO VISUAL DAS AMOSTRAS APÓS 18 e 20 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2019).

Como pode ser observado na FIGURA 90, a deterioração das amostras foi visualmente perceptível nas séries com CP III RS e CSS, enquanto que na amostra CP V ARI houve apenas a formação de uma camada esbranquiçada, indicativa de brucita. Em relação ao CP III RS, destaca-se a ocorrência de uma fragmentação da superfície da amostra, caracterizada pelo consumo da pasta cimentícia que perde coesão, levando a exposição do agregado, neste caso, a areia. Após 20 semanas, nota-se que há uma expressiva redução da seção transversal da amostra de CP III RS exposta ao sulfato de magnésio, em comparação com a amostra de referência. Esse mecanismo, também classificado como ataque sulfático do tipo ácido, esclarece os resultados obtidos de perda de massa para esse cimento (AL-AMOUDI, 1998). Segundo Dehwah (2007), este tipo de deterioração está normalmente associada à formação de gipsita, conforme foi identificado na análise de difração de raios X. Gruyaert *et al.* (2012), ao estudar amostras submetidas à ciclos de exposição à solução de sulfato de magnésio, constatou que a resistência diminuía quando adotavam-se altos teores de escória. Os autores atribuíram a maior deterioração dessas amostras à maior pressão de cristalização dos sais.

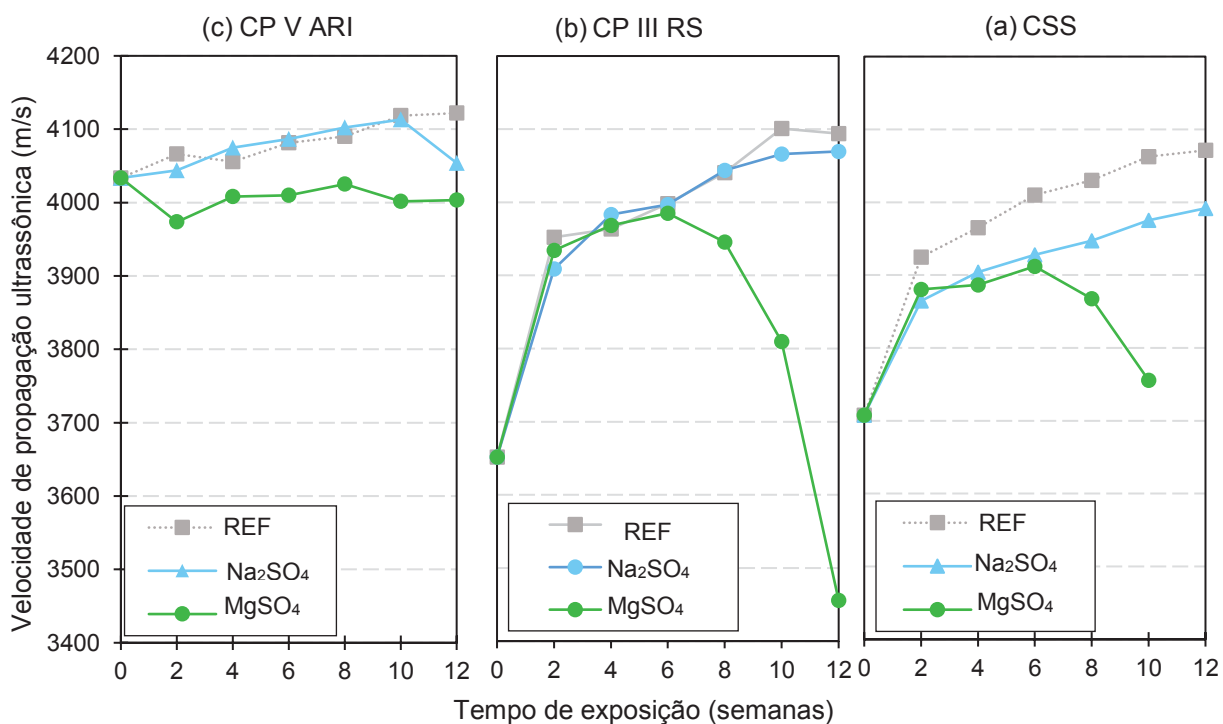
Enquanto isso, as amostras pertencentes à série com CSS revelaram pela inspeção visual uma elevada expansão, que resultou no aparecimento de fissuras nas

arestas das amostras, reflexo da grande formação de gipsita, conforme observado na FIGURA 81. Todavia, não se verificou a ocorrência de deterioração do tipo fragmentação, conforme observado na série CP III RS. As modificações observadas nas amostras de CSS se assemelham ao ataque sulfático do tipo “casca de cebola”, o qual consiste na delaminação das camadas superficiais (AL-AMOUDI, 1998). Nesse sentido, acredita-se que a formação de gipsita e o preenchimento dos vazios internos pela solução de exposição tenham sido fatores que orientaram o ganho de massa que atingiu um valor de 11,89%, após 20 semanas, conforme visto na FIGURA 89.

▪ Velocidade de propagação ultrassônica (amostras 40x40x160 mm)

A seguir são apresentados os resultados de velocidade ultrassônica para os três cimentos avaliados, em função da solução de exposição (FIGURA 91). Ressalta-se que essa avaliação foi realizada até 12 semanas de exposição, conforme comentado anteriormente, devido ao nível de degradação avançado verificado nas amostra. Caso fosse mantido o período de 20 semanas, a avaliação da resistência à compressão e tração na flexão poderia ser comprometido.

FIGURA 91 – VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO ULTRASSÔNICA AO LONGO DO PERÍODO DE EXPOSIÇÃO DE 12 SEMANAS EM FUNÇÃO DA SOLUÇÃO DE EXPOSIÇÃO



FONTE: A autora (2019).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (tipo de cimento e

exposição) sobre os resultados de velocidade de propagação ultrassônica, aos 84 dias. A interação desses fatores também se mostrou significativa. A TABELA 31 apresenta a comparação de médias realizadas para tais resultados.

Nota-se que, em geral, a VPU das amostras em argamassa imersas na solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aumentaram com o tempo de exposição, sendo que ao final todas as séries atingiram velocidades próximas e superiores à 4000 m/s (FIGURA 91). Essa tendência é comprovada pela comparação de médias (TABELA 31) que demonstrou que a VPU das três séries em estudo são estatisticamente iguais aos 84 dias na solução de referência. Isso mostra-se em acordo com os resultados de VPU realizados na caracterização do concreto deste estudo, apresentados no item 5.1.2, onde foi verificado que as variáveis em estudo influenciaram apenas nas primeiras idades (14 dias). O aumento de velocidade ultrassônica foi mais sensível nas séries com CP III RS e CSS, em entendimento com o processo de hidratação mais prolongado nestes cimentos.

TABELA 31 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE ULTRASSÔNICA APÓS EXPOSIÇÃO AO LONGO DE 12 SEMANAS

Relação a/c	Tipo de cimento		
	REF	Na_2SO_4	MgSO_4
CP V ARI	A - I	A - I	A - I
CP III RS	A - I	A - I	B - II
CSS	A - I	A - I	C - II

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

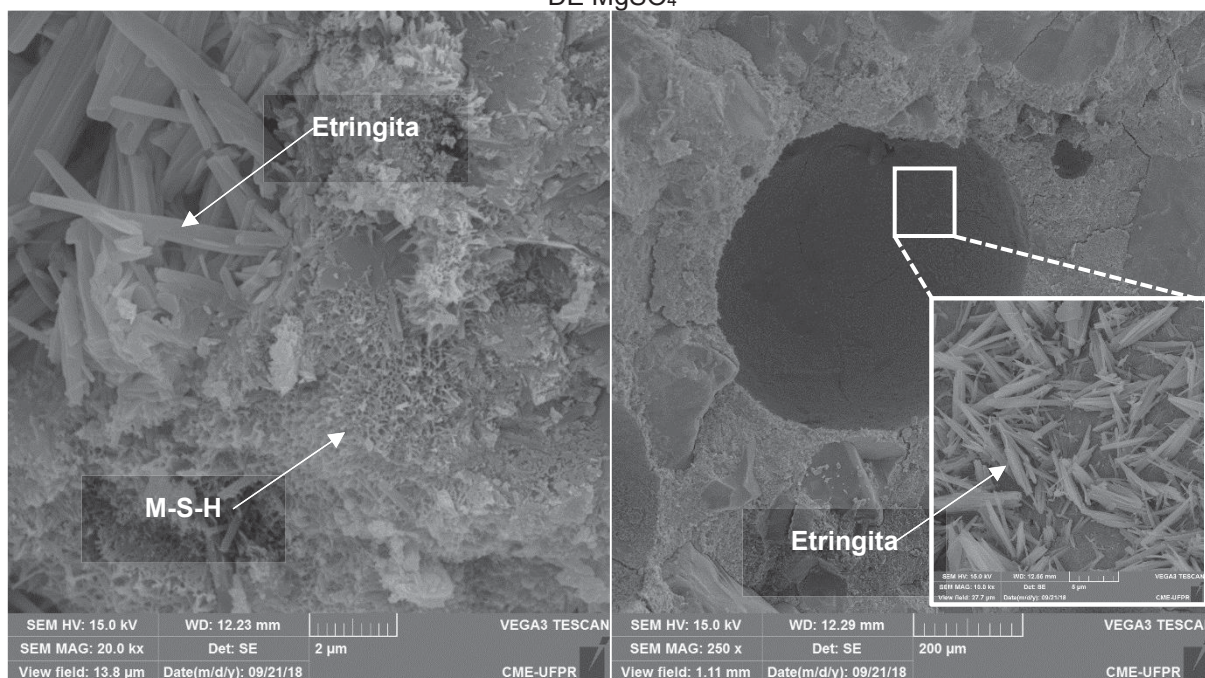
FONTE: A autora (2019).

Em relação à exposição ao sulfato de sódio, verificou-se que os resultados para as três séries não apresentaram diferença estatística significativa ao comparar com o respectivo resultado obtido na solução de referência. Portanto, neste caso a avaliação do ataque por sulfato de sódio por meio da velocidade ultrassônica não se mostrou válida. Borsoi *et al.* (2000) também relatam que o monitoramento de amostras por meio de leituras de velocidade ultrassônica não foi capaz de identificar mudanças devido ao ataque de sulfato ao longo de 5 anos de exposição. É possível que no caso dos cimentos Portland, a deposição dos produtos da reação – etringita e gipsita – tenham promovido uma densificação das amostras, ao se acomodar nos vazios disponíveis, favorecendo assim a manutenção da VPU. Esse comportamento mostra-se coerente aos resultados de variação de massa para tais séries. Além disso, o período de exposição adotado pode não ter sido suficiente para provocar mudanças

nas propriedades físico-mecânicas, como o surgimento de fissuras nas séries avaliadas. Como os íons sulfato e produtos de hidratação partem da superfície da amostra, as mudanças devido ao ataque podem não alcançar as partes internas das amostras, as quais se mantêm íntegras (ATAHAN e ARSLAN, 2016). Como exemplo, Zhu, Cao e Chen (2013) avaliaram o módulo de elasticidade dinâmica de amostras imersas em 8% de Na_2SO_4 e encontraram decréscimo de VPU apenas após 90 dias. Recentemente, Yu *et al.* (2018) identificaram esse decréscimo após 150 dias de imersão, mas para uma concentração de 5% de Na_2SO_4 .

Para o CP V ARI, também não foi verificada mudança significativa entre soluções de referência e de sulfato de magnésio. O bom comportamento da série CP V ARI frente ao sulfato de magnésio também foi comprovada pelas análises de microscopia eletrônica por varredura, conforme mostra a FIGURA 92. Identifica-se a presença de etringita, porém de forma mais localizada, e um início de formação de M-S-H, semelhante ao identificado por Gu *et al.* (2016). Porém, na análise em questão não foi identificada presença de gipsita.

FIGURA 92 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CP V ARI EXPOSTA À SOLUÇÃO DE MgSO_4



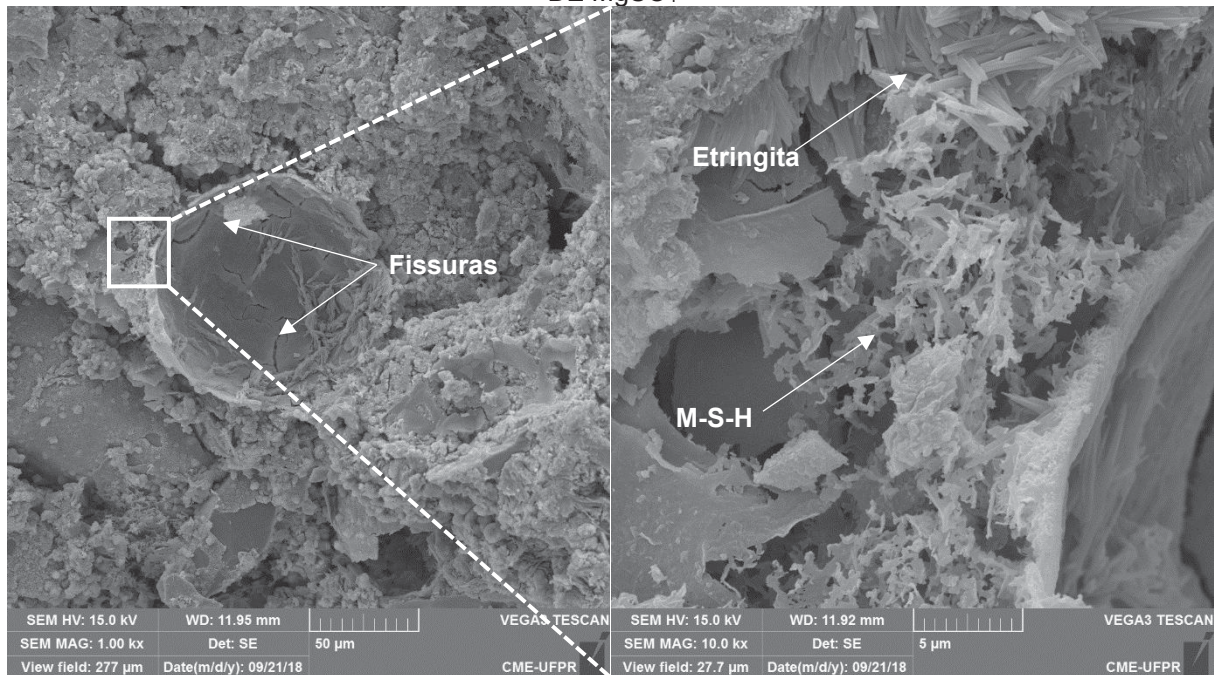
FONTE: A autora (2019).

Por outro lado, foi perceptível a ação do sulfato de magnésio nas amostras com cimento CP III RS e CSS. Para ambos os cimentos, verificou-se um decréscimo na velocidade de propagação ultrassônica a partir da 6ª semana. Ao final do período

de exposição, esse decréscimo foi de 18,47 e 8,17%, para os cimentos CP III RS e CSS, respectivamente, em relação à referência. Vale comentar que no caso do CSS esse valor refere-se ao período de 10 semanas, pois na última data prevista (12 semanas) não houve estabilização da leitura, possivelmente devido à avançada deterioração superficial das amostras e pelo efeito “casca de cebola”.

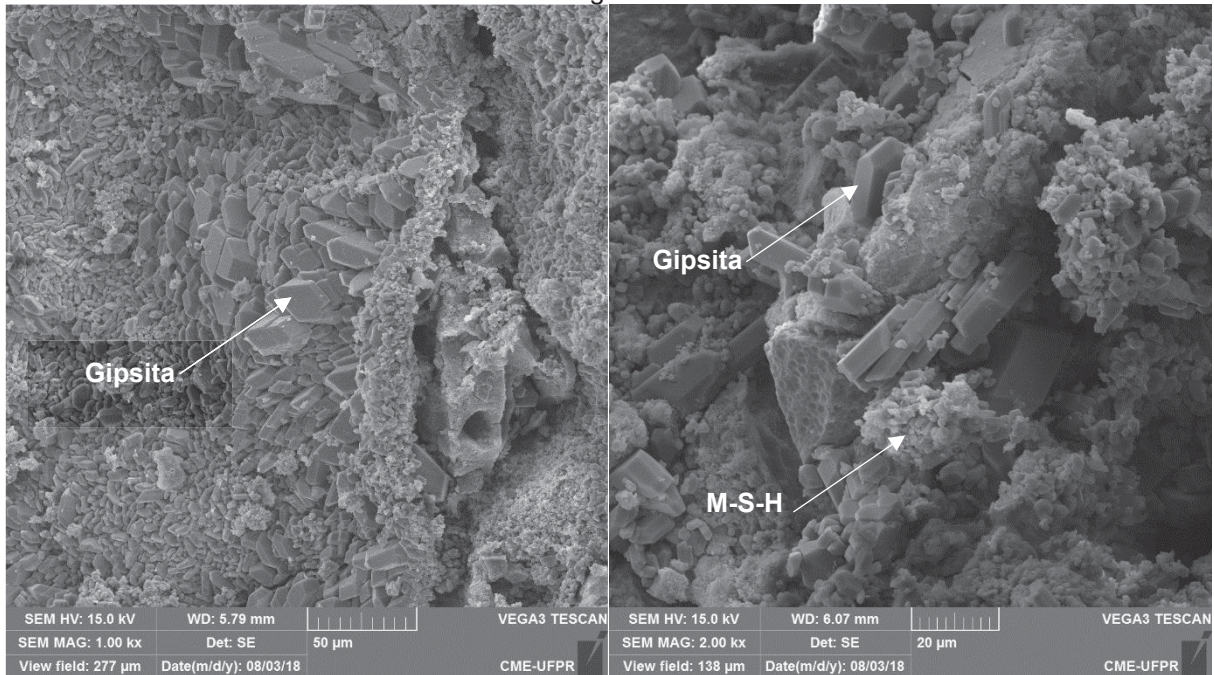
A queda na velocidade de propagação ultrassônica indica que houve uma redução na qualidade e homogeneidade dessas amostras. Tal mudança pode estar associada à maior suscetibilidade ao processo de descalcificação do C-S-H, conforme já levantado anteriormente. O surgimento de fissuras e a formação de gipsita e M-S-H, conforme identificado nas imagens de MEV das FIGURAS 93 e 94, contribuem para a perda da continuidade e coesão da matriz. Como reflexo disso, aumenta-se o tempo necessário para a transmissão do pulso por meio do sistema e, como resposta, obtém-se uma velocidade ultrassônica inferior.

FIGURA 93 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CP III RS EXPOSTA À SOLUÇÃO DE $MgSO_4$



FONTE: A autora (2019).

FIGURA 94 – IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA COM CIMENTO CSS EXPOSTA À SOLUÇÃO DE $MgSO_4$

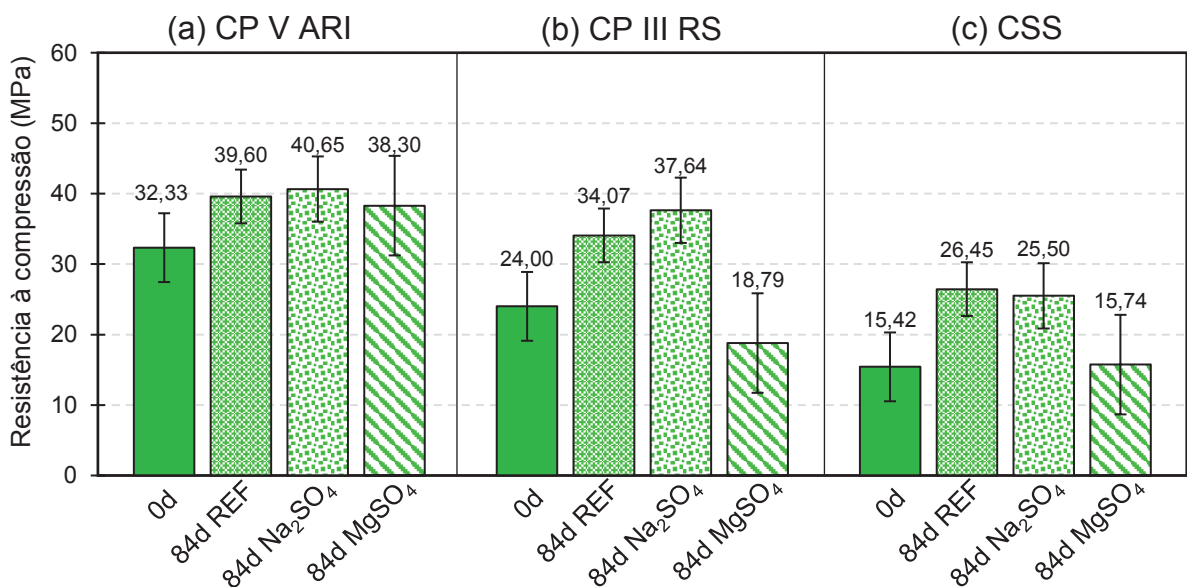


FONTE: A autora (2019).

▪ Resistência à compressão e à tração na flexão (amostras 40x40x160 mm)

Os resultados obtidos para a resistência à compressão das amostras em argamassa pertencentes ao Grupo B são apresentados na FIGURA 95. Em função do tipo de cimento são expostos os resultados antes (0 dias) e depois da exposição (84 dias), neste caso para as 3 soluções distintas.

FIGURA 95 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO ANTES DE DEPOIS DA EXPOSIÇÃO ÀS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na_2SO_4 E $MgSO_4$



FONTE: A autora (2019).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, de ambos os fatores (tipo de cimento e de exposição) sobre os resultados de resistência à compressão. A interação desses fatores também se mostrou significativa. A TABELA 32 apresenta a comparação de médias realizadas para tais resultados.

TABELA 32 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS EXPOSIÇÃO NAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na₂SO₄ E MgSO₄

Relação a/c	Tipo de cimento		
	REF	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄
CP V ARI	A - I	A - I	A - I
CP III RS	B - I	A - I	B - II
CSS	C - I	B - I	B - II

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

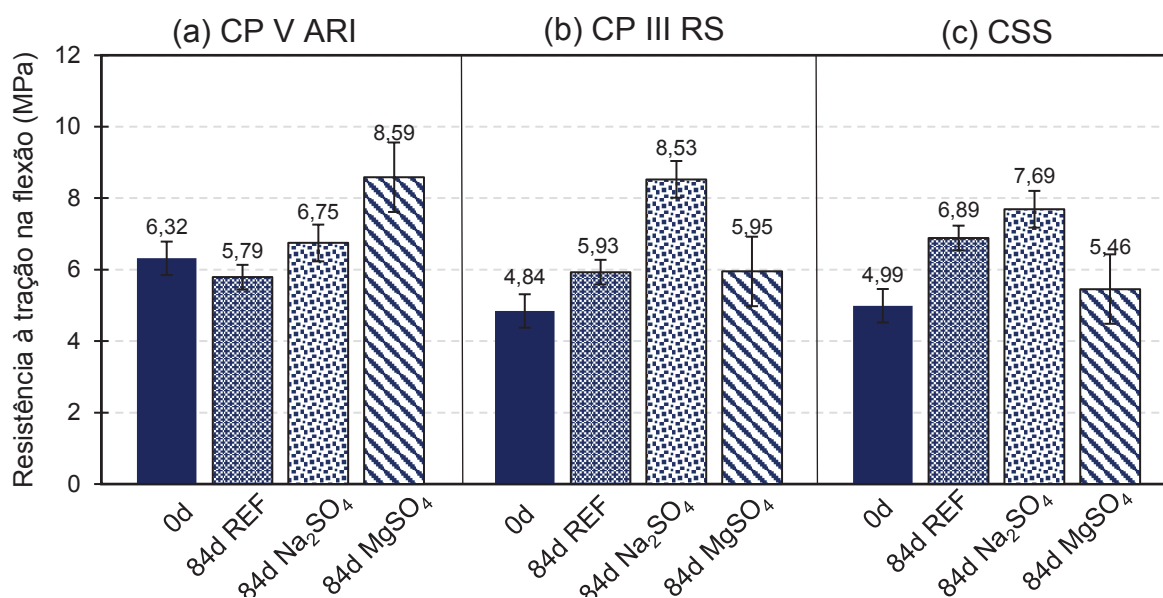
FONTE: A autora (2019).

Observa-se que, em geral, são encontrados maiores valores de resistência à compressão na seguinte ordem: CP V ARI, CP III RS e CSS. Seguindo o comportamento verificado na velocidade ultrassônica, não houve diferença significativa estatisticamente entre os resultados obtidos após 12 semanas na solução de referência e de sulfato de sódio, para os três cimentos avaliados. E ainda, para o CP V ARI, as resistências à compressão obtidas nas 3 exposições mostraram-se estatisticamente iguais.

A exposição ao sulfato de magnésio provocou uma redução de 44,8 e 40,4% na resistência à compressão para as séries com CP III RS e CSS, nesta ordem, em relação à referência. Essa significativa perda de resistência está relacionada principalmente ao efeito da descalsificação do C-S-H. No ataque de sulfato de magnésio, em matrizes com elevado teor de escória, devido ao menor teor de portlandita, as fases do CSH são mais suscetíveis à descalsificação, que promove a perda de coesão e resistência da matriz (CAO *et al.*, 1997; YU *et al.*, 2018). Isto foi confirmado no presente estudo pelas imagens de MEV, que indicam a presença de fissuras, formação de gipsita e transformação dos cristais de C-S-H em M-S-H (FIGURAS 93 e 94). A maior perda de resistência à compressão da série com CP III RS, em relação à composta com CSS, deve-se possivelmente à diferença do mecanismo de deterioração que promoveu a fragmentação superficial com consequente perda de massa significativa, conforme visto nas FIGURA 90.

A seguir são apresentados os resultados de resistência à tração na flexão em função da solução de exposição e tipo de cimento empregado (FIGURA 96).

FIGURA 96 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO ANTES E DEPOIS DA EXPOSIÇÃO ÀS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na_2SO_4 E MgSO_4



FONTE: A autora (2019).

A análise estatística demonstrou haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, apenas do fator tipo de exposição sobre os resultados de resistência à tração na flexão. A interação desses fatores também se mostrou significativa. A TABELA 33 apresenta a comparação de médias realizada para tais resultados.

TABELA 33 – COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DOS RESULTADOS RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO APÓS EXPOSIÇÃO NAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA, Na_2SO_4 E MgSO_4

Relação a/c	Tipo de cimento		
	REF	Na_2SO_4	MgSO_4
CP V ARI	A - I	A - I	A - II
CP III RS	A - I	B - II	B - I
CSS	A - I	B - I	B - II

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

FONTE: A autora (2019).

Observa-se que há majoritariamente um aumento na resistência à tração nas amostras expostas às soluções de sulfato de sódio, em relação à referência. Esse comportamento é corroborado pelo estudo realizado por Hartshorn, Swamy e Sharp (2001), no qual os autores verificaram que a principal deterioração mecânica devido ao ataque sulfático ocorreu pela perda de cerca de 75% da resistência à compressão

de amostras em argamassa, enquanto que a perda na resistência à flexão foi relativamente pequena. À vista disso, os autores destacam ainda que as condições de esforços internos nos elementos estruturais influenciam no grau de dano estrutural promovido pelo ataque por sulfatos.

Diferente do ocorrido na resistência à compressão, a resistência à tração da série com CSS mostrou-se estatisticamente igual às séries com cimento Portland, CP V ARI e CP III RS, considerando as amostras de referência aos 84 dias. Além disso, a série com CP III RS apresentou um ganho significativo de aproximadamente 44%, comparando as exposições de referência e sulfato de sódio. Por outro lado não foi verificado mudanças na resistência à tração devido o ataque por sulfato de magnésio para este cimento. Por fim, a série com CSS apresentou acréscimo de resistência de 11,6% para a solução de sulfato de sódio, contrastando com uma queda de 20,8% para a solução de sulfato de magnésio. Diante disso, destaca-se que apesar de ambos os cimentos com escória estudados neste trabalho apresentarem elevada deterioração frente ao sulfato de magnésio, comprovadamente pelas análises de inspeção visual e microscopia eletrônica por varredura, em relação à resistência à tração, a série com cimento supersulfatado mostrou-se mais sensível à redução desta propriedade. Portanto, infere-se que a resistência à tração na flexão pode não ser uma propriedade representativa no estudo do comportamento de matrizes cimentícias diante do ataque por sulfato.

5.2.5 Síntese dos resultados

A seguir, apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos nesta pesquisa quanto aos ensaios de durabilidade.

- A avaliação da absorção de água por imersão validou as observações realizadas no ensaio MEV, ao indicar maior porosidade nas amostras com CSS, seguidas pelas amostras com CP V ARI e por fim, CP III RS. Nesta propriedade, o efeito da relação a/c foi mais relevante entre 0,46 e 0,52. Ademais, os cimentos com escória resultaram nas maiores taxas de absorção de água capilar. Entretanto, enquanto o cimento CP III RS apresentou baixa sensibilidade com a mudança da relação a/c, os cimentos CP V ARI e CSS mostraram expressivo aumento na absorção de água por capilaridade entre as relações a/c 0,46 e 0,52.

- No ensaio de ataque por sulfato, o CSS apresentou excelente resistência ao sulfato de sódio, reconhecida pela estabilidade dimensional, de massa, composição química (DRX), velocidade ultrassônica e resistência mecânica. Esse comportamento foi atribuído principalmente à menor disponibilidade das fases hidratadas (portlandita e aluminatos) que são suscetíveis à reação com o sulfato de sódio. Enquanto a elevada reserva de sulfato de cálcio do CSS favorece a formação de etringita primária, do tipo não expansiva; o baixo teor de clínquer do CSS resultou em um teor quase nulo de portlandita presente na matriz.

- Ambos os cimentos Portland estudados não foram resistentes ao sulfato de sódio. Em especial o CP III RS que, apesar da sua classificação de resistência aos sulfatos, demonstrou elevada deterioração na exposição prolongada por 120 dias. Dentre as hipóteses levantadas, destaca-se que possivelmente houve uma grande disponibilidade de aluminatos, que após o exaurimento do sulfato de cálcio na fase de hidratação, ficaram disponíveis para reagirem com os íons sulfatos durante o período de exposição. Tal hipótese foi corroborada pela identificação nos ensaios microestruturais de uma extensiva formação de etringita do tipo expansiva.

- Em relação ao ataque por sulfato de magnésio, o cimento CP V ARI apresentou maior resistência dentre os três cimentos avaliados. Ambos os cimentos com escória estudados apresentaram elevada queda de resistência, porém mais significativa em relação ao CP III RS. Este cimento apresentou maior perda de resistência à compressão, qualidade (avaliada pela VPU) e de massa. Já no CSS a deterioração foi caracterizada por maior expansão e com ganho de massa. Portanto, sugeriu-se que isto foi motivado pela diferença entre os mecanismos de deterioração verificado nestes cimentos pela inspeção visual. Enquanto no CP III RS identificou-se o ataque sulfático do tipo químico, no CSS observou-se a ocorrência do ataque do tipo “casca de cebola”.

- A ação do CO₂ mostrou-se a maior adversidade no contexto de durabilidade do CSS. Após 84 dias de ensaio, os cimentos CP V ARI, CP III RS e CSS apresentaram profundidades máximas de carbonatação de 9,33, 10,18 e 31,81 mm, nesta ordem, para relação a/c de 0,52. Além disso, comprovou-se que o CSS diferenciou-se dos cimentos Portland estudados por apresentar perda de resistência à compressão,

devido à carbonatação das suas principais fases: etringita; e C-S-H, que se tornaram mais suscetíveis à carbonatação em razão do baixo conteúdo de portlandita.

- A carbonatação em amostras de CSS caracterizou-se pela mudança de tonalidade do material, atingindo um aspecto esbranquiçado. Nesse sentido, a aferição da profundidade de carbonatação, nesse caso, pode ser realizada antes mesmo da asperção de solução de fenolftaleína. Esse fenômeno foi atribuído à carbonatação do C-S-H, que ocorre de forma mais significativa no CSS.
- O uso de baixas relações a/c mostrou-se um fator preponderante para atenuar a profundidade de carbonatação. Para uma relação a/c igual a 0,40 estima-se que é possível o uso do cimento supersulfatado para obter concretos com capacidade de manter a frente de carbonatação afastada da armadura, ao longo de uma vida útil mínima de 50 anos, para diferentes níveis de agressividade ambiental (rural, urbano e industrial), caso seja adotado o cobrimento mínimo preconizado em norma.
- Quanto à ação de íons cloreto, os concretos com CSS foram classificados como penetrabilidade muito baixa. Por outro lado, os cimentos Portland foram classificados na maioria como alta penetrabilidade. Esse comportamento foi atribuído à menor condutividade da solução de poros das amostras de CSS devido ao alto teor de substituição de clínquer por escória e sulfato de cálcio; e possivelmente à maior capacidade de adsorção física de íons cloreto.
- O emprego do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio para a composição do CSS mostrou-se adequado, permitindo a produção de concretos com adequadas propriedades de durabilidade. A possibilidade do aproveitamento de um segundo resíduo industrial, além da escória, como matéria prima reitera o baixo impacto ambiental associado à produção do CSS, em comparação com os demais cimentos Portland.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os objetivos delineados inicialmente, assim como os resultados e discussões expostos no presente trabalho, são apresentadas neste capítulo algumas conclusões, produções científicas publicadas ou em andamento e, por fim, sugestões para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente estudo pode-se concluir que:

- Do ponto de vista das propriedades físico-mecânicas, os concretos com CSS apresentaram resultados de resistência à compressão e velocidade de propagação ultrassônica satisfatórios. Comparativamente aos cimentos Portland estudados, o CSS resultou em resistências à compressão em média 36,7 a 50,3% inferiores, para uma mesma relação a/c. Apesar disso, do ponto de vista ambiental, os concretos com CSS mostraram-se mais eficientes pois apresentaram um maior relação de resistência à compressão obtida (MPa) por teor de clínquer empregado (kg) por volume de concreto.

- Quanto à durabilidade, o emprego do cimento supersulfatado promoveu uma diminuição nos valores de carga total passante e, conseqüentemente, reduziu os coeficientes de difusão de íons cloreto, quando comparado aos cimentos Portland. Isso refletiu em um expressivo aumento da vida útil estimada para os concretos com CSS. Tal desempenho foi principalmente atribuído à menor condutividade elétrica da solução de poros e possivelmente à maior capacidade de combinação de íons cloreto de forma física e química.

- Além disso, comprovou-se que o CSS diferenciou-se dos cimentos Portland estudados por apresentar perda de resistência à compressão quando exposto ao CO₂ devido à carbonatação antecipada das suas principais fases: etringita; e C-S-H. Esse processo também resultou em uma carbonatação com maior velocidade, atingindo maiores profundidades em comparação com os demais cimentos estudados.

- O CSS apresentou um excelente desempenho quanto ao ataque por sulfato de sódio, o que foi associado à menor disponibilidade de hidratos (aluminatos e portlandita) passíveis de interagir com os íons sulfatos.

- Na exposição ao sulfato de magnésio, o cimento supersulfato apresentou um processo expansivo, que levou ao inchamento das amostras e surgimento de fissuras nas arestas. Como consequência, também foi verificada a perda de resistência à compressão e à tração. A menor resistência foi atribuída à baixa reserva de portlandita, que antecipou o ataque em relação ao C-S-H.
- O efeito da relação água/cimento mostrou-se um fator ainda mais relevante em matrizes com CSS em relação aos cimentos Portland. Como exemplo, o aumento da relação a/c para 0,52 em concretos com CSS teve reflexos como: baixa resistência à compressão, limitando o seu emprego, neste caso, somente à aplicações não estruturais; expressivo aumento da taxa de absorção de água por imersão e capilaridade; e, ainda, aumento da profundidade de carbonatação de forma acelerada e contínua ao longo do tempo, demandando cobrimentos mínimos inviáveis para atender ao tempo mínimo de vida útil de projeto de 50 anos.
- Por fim, o presente trabalho permitiu ampliar o conhecimento acerca do cimento supersulfatado ao expor um amplo conjunto de dados experimentais sobre a durabilidade deste material. Os resultados indicaram que o CSS apresentou grande potencial em aplicações nas quais a resistência à ação de íons cloreto e sulfato de sódio são quesitos cruciais para assegurar o desempenho e vida útil ao concreto, como por exemplo, estruturas em ambiente marinho. Além disso, apesar da baixa resistência ao ataque por sulfato de magnésio e à carbonatação, acredita-se que há possibilidades a serem exploradas em estudos futuros que busquem a atenuação desse efeito. Um exemplo é a adoção de baixas relações água/cimento.

6.2 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS PUBLICADAS OU EM ANDAMENTO

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

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

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

PINTO, S. R.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; ANGULSKI DA LUZ, C. Durability of supersulfated and portland cements mortars to sodium and magnesium sulfate attack. **(em elaboração)**

PINTO, S. R.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; ANGULSKI DA LUZ, C. Chloride ion migration and carbonation resistance concrete: A comparison between supersulfated and OPC cements. **(em elaboração)**

6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito de diferentes tipos e teores de ativadores alcalinos na durabilidade de concretos com cimento supersulfatado;
- Estudar o efeito de outros teores de sulfato de cálcio, em especial do fosfogesso, visando um maior uso deste material como componente do CSS.
- Analisar a dosagem de matrizes de CSS com baixas relações a/c associadas ao emprego de aditivos superplastificantes.
- Avaliar o efeito da composição química de diferentes escórias nas propriedades de durabilidade de compósitos cimentícios com CSS.
- Realizar análises microestruturais, por exemplo por porosimetria por intrusão de mercúrio, para analisar a estrutura de poros presente em amostras com CSS.
- Estudar possíveis alternativas de mitigação do ataque por sulfato de magnésio em matrizes de CSS. Além disso, avaliar tal mecanismo de degradação contemplando outras circunstâncias como amostras de concreto e diferentes ambientes de exposição (ciclos de molhagem e secagem, diferentes concentrações e envelhecimento natural).
- Aprofundar os ensaios de carbonatação, realizando ensaios de exposição natural e assim correlacionar com os resultados obtidos na forma acelerada e verificar a confiabilidade do uso de modelos de carbonatação existentes na literatura para concretos com cimento supersulfatado.
- Avaliar a validade do método colorimétrico para o estudo da carbonatação em concretos com CSS, considerando a faixa de pH antes e depois da ação do CO₂.
- Realizar a avaliação do efeito da carbonatação na resistência à compressão de concretos com cimento supersulfato com relações a/c inferiores a 0,52

e de forma complementar investigar evolução na estrutura de poros por meio da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio.

- Investigar as causas da ocorrência de pulverulência de amostras de CSS nas idades iniciais, confirmando sua possível relação com a ação da carbonatação. Estudar alternativas para mitigar tal perda de resistência superficial.

- Aprofundar o estudo sobre resistência à penetração de íons cloreto em concretos com cimento supersulfato visando verificar o fenômeno de combinação de íons cloretos. Mostra-se interessante também o estudo dessa propriedade por meio de outras metodologias, além da preconizada pela ASTM C1202 (ASTM, 2017).

- Ampliar o estudo da durabilidade de compósitos cimentícios com cimento supersulfatado, contemplando outros mecanismos de agressividade, como, por exemplo, reação álcali agregado, ataque por ácidos, desgaste superficial e ação do fogo.

- Reproduzir as análises desenvolvidas neste estudo avaliando concretos com mesmos níveis de resistência à compressão.

REFERÊNCIAS

ACI Committee, R., Guide to Durable Concrete, **Report ACI 201R**, United States, American Concrete Institute, 2001.

AÏTCIN, P. C. **Binders for durable and sustainable concrete**. 1a. ed. Oxon, United Kingdom: Taylor & Francis, 2008.

AL-AMOUDI, O. S. B., *et al.* Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cements. **ACI Materials Journal**, v. 92, n.1, p. 15-24, 1995.

AL-AMOUDI, O. S.B. Sulfate attack and reinforcement corrosion in plain and blended cements exposed to sulfate environments. **Building and Environment**, v. 33, n.1, p. 53-61, 1998.

AL-AMOUDI, O. S. B. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 3-4, p. 305-316, 2002.

ALMEIDA, G. M. **Estudo da viabilidade técnica de escoria de alto-forno a carvão vegetal como agregados no concreto**. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-597**: Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.

_____. **ASTM C-1157**: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

_____. **ASTM C-1202**: Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

_____. **ASTM E-178-16a**: Standard Practice for Dealing With Outlying Observations, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

AMPADU, K. O.; TORII, K.. Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes. **Cement and concrete research**, v. 31, n. 3, p. 431-436, 2001.

ANGST, U. *et al.* Critical chloride content in reinforced concrete - A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, 2009.

ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 69–75, 2015.

ARYA, C.; BUENFELD, N.R.; NEWMAN, J.B. Factors Influencing Chloride-binding in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, pp. 291-300, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5019**: Produtos e ligas de cobre – Terminologia. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991a.

_____. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto forno. Rio de Janeiro, 1991b.

_____. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015a.

_____. **NBR 5739**: Concreto - Ensaios de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

_____. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Versão Corrigida. Rio de Janeiro, 2014a.

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

_____. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2015b.

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 8802**: Concreto endurecido — Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2013a.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índices de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009b.

_____. **NBR 9833**: Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro, 2009c.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

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

_____. **NBR 15575-1**: Edifícios habitacionais: desempenho: parte 1: requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013b.

_____. **NBR 16697**: Cimento portland – requisitos. Rio de Janeiro, 2018

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

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

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

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

_____. **NBR NM 53**: Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009e.

_____. **NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

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

ATAHAN, H. N.; ARSLAN, K. M. Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: The role of nano & micro additives. **Sustainable cities and society**, v. 22, p. 40-48, 2016.

AUROY, M., *et al.* Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 64-80, 2018.

BALTAR, C.A.M.; BASTOS, F. F., LUZ, A. B. **Rochas e Minerais Industriais, Gipsita**. CETEM, Rio de Janeiro, p. 449-470, 2005.

BAROGHEL-BOUNY, V. *et al.* AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. **Materials and structures**, v. 40, n. 8, p. 759, 2007.

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. Ed. JP Ollivier e A. Vichot. Ed. Tradução: O. Cascudo e H. Carasek. São Paulo: **IBRACON**, 2014.

BAZALDÚA-MEDELLÍN, M. E., *et al.* Early and late hydration of supersulphated cements of blast furnace slag with fluorgypsum. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p.43, 2015.

BIJEN, J. Benefits of slag and fly ash. **Construction and building materials**, v.10, n. 5, p. 309-314, 1996.

BIJEN, J.; NIËL, E. Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the Netherlands and neighbouring countries. **Cement and Concrete Research**, v.11, n. 3, p. 307-322, 1981.

BONEN, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on portland cement paste-I. Microstructural analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n.1, p. 169-180, 1992.

BORGES, P. H. R. *et al.* Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 284–292, 2010.

BORGES, R. C. *et al.* Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. **Journal of environmental radioactivity**, v. 126, p. 188-195, 2013.

BORSOI, A., *et al.* Sulfate attack on blended Portland cements. ACI SPECIAL PUBLICATIONS, v. 192, p. 417-432, 2000.

BOUGARA, A.; LYNSDALE, C.; MILESTONE, N. B. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n.4, p. 319-324, 2010.

BRITISH RESEARCH ESTABLISHMENT - BRE Construction Division. Concrete In Aggressive Ground (Special Digest 1). Garston, 2005.

CAO, H. T., *et al.* The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 19, n. 2, p. 161-171, 1997.

CASTELLOTE, M. *et al.* Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1365–1373, 2008.

CASTELLOTE, M. *et al.* Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. **Materials and Structures**, v. 42, n. 4, p. 515-525, 2009.

CHEN, J. J., *et al.* Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. , p. 1499-1519, 2004.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 5, p. 801-809, 2006.

CHEN, W.; XU, W. B.; LI, Y. Microstructural Investigation of Carbonation of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Cement Paste. **Advanced Materials Research**, v. 261–263, p. 601–605, 2011.

CHI, J. M.; HUANG, R.; YANG, C. C. Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method. **Journal of marine science and technology**, v. 10, n. 1, p. 14-20, 2002.

CHOPRA, S. K.; LAL, K.. The manufacture of supersulphated cement from indian slag. **Indian Concrete Journal**, v.38, p. 114, 1961.

CIZER, Ö. *et al.* Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 741–751, 2012.

COLLIER, N. C. *et al.* The suitability of a supersulfated cement for nuclear waste immobilisation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 452, n. 1–3, p. 457–464, 2014.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. A indústria do aço no Brasil / Confederação Nacional da Indústria. **Instituto Aço Brasil**. – Brasília: CNI, 2017.

D'ANS, J.; EICK, H. Investigations of the setting process of hydraulic blastfurnace slag. *Zem. Kalk. Gips. Z.*, p. 449-459, 1954.

DEHWAH, H. A. F. Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 21, n.1, p. 29-39, 2007.

DHIR, R. K.; EL-MOHR, M. A. K.; DYER, T. D. Chloride binding in GGBS concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 12, p. 1767-1773, 1996.

DIAMOND, S. Cement paste microstructure-an overview at several levels. In: Proc. Conference held at University of SheffieldHydraulic Cement Paste-Their structure and properties'. **Cement and Concrete Association**, p. 5-31, 1976.

DINAKAR, P.; BABU, K. G.; SANTHANAM, M. Corrosion behaviour of blended cements in low and medium strength concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 2, p. 136–145, 2007.

DING, S. *et al.* Properties of supersulphated phosphogypsumslag cement (SSC) concrete. **Journal Wuhan University of Technology**, Materials Science Edition, v. 29, n. 1, p. 109–113, 2014.

DIVSHOLI, B. S.; LIM, T. Y. D.; TENG, S. Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 8, n.2, p.157-164, 2014.

DUTTA, D. K.; BORTHAKUR, P. C. Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 5, p. 711-

722, 1990.

DYER, T. **A durabilidade do concreto**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2015.

EKOLU, S. O.; THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D. Pessim effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 4, p. 688–696, 2006.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 196-1:2016** Methods of Testing Cement - Part 1: Determination of Strength”, CEN, 2016.

_____. **EN 197-1:2011** Cement - Part1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. CEN, 2011.

_____. **EN 15743:2010**, E. Supersulfated cement — Composition, specifications and conformity criteria. CEN, 2010.

_____. **EN 12504-04:2004** Testing concrete - Part 4: Determination of ultrasonic pulse velocity. CEN, 2004.

GALAN, I. *et al.* Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 68–77, 2015.

FENG, P., *et al.* Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 391–403, 2015.

FIGUEIREDO, E. J. P.; HELENE, P.; ANDRADE, C. **Fatores determinantes da iniciação e propagação da corrosão da armadura do concreto**. Boletim Técnico BT/PCC/121, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1993.

FIGUEIREDO, E. P. Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**, IBRACON, Cap, 27: 829-855, 2005.

FLOREA, M. V. A.; BROUWERS, H. J. H. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 282-290, 2012.

BABU, K. G.; KUMAR, V. S. R. Efficiency of GGBS in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1031–1036, 2000.

GANS, P. S. **Correlação entre a resistividade elétrica e a resistência à compressão do concreto exposto a ciclos de molhagem e secagem com cloretos e sulfatos**. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

GBOZEE, M. *et al.* The influence of aluminum from metakaolin on chemical binding of chloride ions in hydrated cement pastes. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 186–194, 2018.

GOLLOP, R.S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack: V: comparison of different slag blends. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 7, p. 1029–44, 1996.

GRACIOLI, B. *et al.* Considerações sobre a resistência mecânica e o processo de hidratação de cimentos supersulfatados (CSS) formulados com fosfogesso. **Revista Materia**, v. 22, n. 1, 2017.

GRACIOLI, B. **Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados**. 108 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

GROUNDS, T. **The stability and durability of supersulphated cement paste and their relationship to ettringite**. PhD Thesis. Hatfield Polytechnic, 1985.

GROUNDS, T.; MIDGLEY, H. G.; NOVELL, D. V. Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide. **Thermochimica Acta**, v. 135, p. 347-352, 1988.

GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. The influence of temperature and different storage conditions on the stability of supersulphated cement. **Journal of thermal analysis**, v.41, n. 2-3, p. 687-699, 1994.

GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. Resistance of supersulfated cement to strong sulfate solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 1, p. 181–190, 2003.

GRUYAERT, E., *et al.* Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 173-185, 2012.

GRUYAERT, E.; VAN DEN HEEDE, P.; DE BELIE, N. Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 39–48, 2013.

GRUSKOVNJAK, A. *et al.* Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 983-992, 2008.

GU, K., *et al.* Evaluation of sulfate resistance of calcined dolomite activated ground granulated blast furnace slag. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 2, p. 04015135-1-11, 2016.

GÜNEYISI, E.; GESOĞLU, M. A study on durability properties of high-performance concretes incorporating high replacement levels of slag. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 3, p. 479–493, 2008.

HARTSHORN, S. A.; SWAMY, R. N.; SHARP, J. H. Engineering properties and structural implications of Portland limestone cement mortar exposed to magnesium sulphate attack. **Advances in cement research**, v. 13, n. 1, p. 31-46, 2001.

HAYNES, H. *et al.* Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 1, p. 35–43, 2008.

HELENE, P. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. 238 f. Tese de doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

HELENE, P., *et al.* Evaluation of the chloride penetration and service life of self-healing concretes activated by crystalline catalyst. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 3, p. 544-563, 2018.

HIRAO, H. *et al.* Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 3, n. 1, p. 77–84, 2005.

HOMRICH, J. T. O. *et al.* Self-Compacting Concrete (SCC) Made from Supersulfated Cements (SSC). **ACI Special Publication**, v. 326, p. 36.1-36.8, 2018.

HOOTON, R. D. Canadian use of ground granulated blast-furnace slag as a supplementary cementing material for enhanced performance of concrete. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 27, n. 4, p. 754-760, 2000.

HOOTON, R. D.; EMERY, J. J. Sulfate resistance of a Canadian slag cement. **ACI Materials Journal**, v. 87, n. 6, p. 547–555, 1990.

HOPPE FILHO, J. *et al.* Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio:adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 168–177, 2015.

HOSSACK, A. M.; THOMAS, M. D. Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 333-341, 2015.

IOANNOU, S. **An assessment of the performance of calcium sulfoaluminate and supersulfated cements for use in concrete**. PhD Thesis. University of Bath, 2013.

IOANNOU, S. *et al.* Utilization of Fabric Formwork for Improving the Durability of Concrete from Supersulfated Cement. **Key Engineering Materials**, v. 711, p. 615–621, 2016.

IOANNOU, S., PAINE, K.; QUILLIN, K.. Resistance of supersulfated cement concrete to carbonation and sulfate attack. In: **Patricios**, N. and Alifragkis, S., eds. *Construction*. Athens, Greece: Athens Institute for Education and Research, pp. 293-305, 2012.

INDIAN STANDARD. **IS 6909**: Indian standard super sulphated cement- specification; Bureau of Indian Standards, Nova Deli, 2016.

JAIN, J. A. *et al.* Chloride penetration resistance of concrete mixtures with recycled concrete aggregates. In: **Brittle Matrix Composites**. v. 10. p. 377-386, 2013.

JAIN, N.; GARG, M. Formulation of Sulphate Resistant Super Sulphated Cement Using Fluorogypsum and Granulated Blast Furnace Slag. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 12, n. 3, p. 153-159, 2015.

JANG, S.; KARTHICK, S.; KWON, S. Investigation on Durability Performance in Early Aged High-Performance Concrete Containing GGBFS and FA. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2017.

JOHN, V. M. **Escórias de alto forno como aglomerante**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 1995.

JUN, W.; BAOYING, Y.; YUXIN, G. Hydration Characteristics of Super Sulphated Cement with Different Fineness. In: **International Conference on Material and Environmental Engineering (ICMAEE)**. 2014.

JUENGER, M. C. G. *et al.* Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, 2011.

KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRICK, R. J. Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 8, p. 3539–3549, 2002.

KOBAYASHI, K.; SUZUKI, K.; UNO, Y. Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 55-61, 1994.

KURTIS, K. E. *et al.* Accelerated Test for Measuring Sulfate Resistance of Calcium Sulfoaluminate, Calcium Aluminate, and Portland Cements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 13, n. 3, p. 216–221, 2001.

KURDOWSKI, W. Cement and concrete chemistry. **Springer Science & Business**, 2014.

LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3rd Edn., Edward Arnold, London, 1970.

LEEMANN, A.; MORO, F. Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity and CO₂ buffer capacity. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, p. 30, 2017.

LEEMANN, A. *et al.* Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 62, p. 33–43, 2015.

LIU, K.; DENG, M.; MO, L. Influence of pH on the formation of gypsum in cement materials during sulfate attack. **Advances in Cement Research**, p. 1–7, 2015.

LIU, S. *et al.* Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 37–42, 2015.

LOCHER, F. W. The problem of the sulphate resistance of slag cements (Zur Frage des Sulfatwiderstands von Huttzementen). **Zement-Kalk-Gips**, n. 9, 1966.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244-1256, 2011.

LUO, R. *et al.* Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 1-7, 2003.

MAJUMDAR, A. J.; SINGH, B.; EVANS, T. J. Glass fibre-reinforced supersulphated cement. **Composites**, v. 12, n. 3, p. 177-183, 1981.

MAJUMDAR, A. J.; STUCKE, M. S. Microstructure of glass fibre reinforced supersulphated cement. **Cement and Concrete Research**, 11.5-6: 781-788, 1981.

MAKHLOUFI, Z. *et al.* Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 186-199, 2016.

MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, 1993.

MATSCHEI, T.; BELLMANN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, n. 4, p. 167-178, 2005.

MEDEIROS, M. H. F. *et al.* Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, n. 4, p.1-9, 2017.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A. **Estudo da resistividade do concreto para proposta de modelagem de vida útil – Corrosão das armaduras devido à penetração de cloretos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Infraestrutura Aeroportuária) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A. *et al.* Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. **Revista ALCONPAT**. v. 4, n. 2, p. 116-132, 2014.

MEHTA, P.K.; MANMOHAN, C. Pore Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes. 7th Int. **Symposium on Chemistry of Cement**. Paris, v. 111. pp. VZI-1 - VII-5, 1980.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2014.

MEHROTRA V. P. *et al.* **Plaster of Paris activated supersulphated slag cement**. **Cement and Concrete Research**. 463-473. 1982.

MELO NETO, A. A. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2002.

MIDGLEY, H. G.; PETTIFER, K. The micro structure of hydrated super sulphated cement. **Cement and Concrete Research**, v. 1, n. 1, p. 101-104, 1971.

MIDGLEY, H. G.; ILLSTON, J. M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 4, p. 546–558, 1984.

MIN, D.; MINGSHU, T. Measures to inhibit alkali-dolomite reaction. **Cement and concrete research**, v. 23, n. 5, p. 1115-1120, 1993.

MONTEIRO, P. J. M.; KURTIS, K. E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 987–993, 2003.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153–170, 2014.

MUN, K. et al. **Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and wast lime at activator**. Construction and Building Materials. 1342–1350. 2007.

NAIK, N. N., *et al.* Sulfate attack monitored by microCT and EDXRD: influence of cement type, water-to-cement ratio, and aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 1, p. 144-159, 2006.

NEHDI, M. L.; SULEIMAN, A. R.; SOLIMAN, A. M. Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 42-53, 2014.

NEVILLE, A. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. **Materials and Structures**, v. 28, n. 2, p. 63–70, 1995.

NGUYEN, K. S. *et al.* Using super sulfated cement for concrete durability in marine environment. In: The 7th International Conference of Asian Concrete Federation “Sustainable concrete for now and the future”, **Proceedings...**, Hanoi, Vietnam, 2016.

NGUYEN, K. S. *et al.* Chloride Binding Ability and Anti-corrosion Properties of Supersulfated Cement in Seawater/Sand Mixing Concrete. In: Congrès International de Géotechnique–Ouvrages–Structures, **Proceedings...** pp. 367-376, Springer, Singapore, 2017.

NEPOMUCENO, A. A. Mecanismo de transporte de fluídos no concreto. In: Isaia GC (ed) **Concreto: Ensino, Pesquisas e Realizações**, 3rd edn. IBRACON, São Paulo, pp 447–550, 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Tradução Ruy Alberto Cremonini, 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2015.

NISHIKAWA, T.; SUZUKI, K.; ITO, S. Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 1, p. 6-14, 1992.

NOVAK, R.; SCHNEIDER, W.; LANG, E. New knowledge regarding the supersulphated cement Slagstar. **Material Science**, v. 58, n.12, p. 70-78, 2005.

NOVAK, D.; SOMMER, H. A new low-heat sulfate resistant binder for mass concrete, HPC and SCC. In: Challenges of Concrete Construction, v. 5, pp. 213-222, Sustainable Concrete Construction: International Conference held at the University of **Proceedings...** Dundee, Scotland, UK, 2002.

OGAWA, S., *et al.* Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 244-251, 2012.

OLIVEIRA, M. P.; BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 490-496, 2006.

ÖNER, M.; ERDOGDU, K.; GÜNLÜ, A. Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 4, p. 463-469, 2003.

OTIENO, M.; BEUSHAUSEN, H.; ALEXANDER, M. Effect of chemical composition of slag on chloride penetration resistance of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, p. 56-64, 2014.

PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 291-299, 2000.

PAPADAKIS, V. G.; FARDIS, M. N.; VAYENAS, C. G. Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. **Materials and Structures**, v. 25, n. 5, p. 293-304, 1992.

PARROTT, L. J. Carbonation, moisture and empty pores. **Advances in Cement Research**, v. 4, n. 15, p. 111-118, 1992.

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

PHELIPOT-MARDELÉ, A. *et al.* Super sulfated cement: formulation and uses. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications. **Proceedings...** p. 19-21, 2015.

PINTO, S. R.; MACEDO, A. L. A.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of preconditioning temperature on the water absorption of concrete. **Journal of Building Pathology and**

Rehabilitation, v. 3, n. 3, p. 1-10, 2018.

POSSAN, E. **Contribuição ao estudo da carbonatação do concreto com adição de sílica ativa em ambiente natural e acelerado**. 153 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão da vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

QUANLIN, N.; RUI, Z. Effect of supersulphated cement on sulfate attack of cement mortar. International Conference on Advances in Energy and Environmental Science (ICAEES). **Proceedings...**, Zhuhai, China, 2015.

RAMADAN, J. T. **Contribuição para o Desenvolvimento de Especificações por Desempenho para Concretos com Escória de Alto-Forno**. 319 f. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2010.

RASHEEDUZZAFAR, B. *et al.* Magnesium-Sodium Sulfate Attack in Plain and Blended Cements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 6, n. 2, p. 201–222, 1994.

RECHBERGER, P. Elektrochemische Bestimmung von Chlorid Diffusionskoeffizienten in Beton, Zement-Kalk-Gips, v. 35, n. 11, 1985.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATORIES D'ESSAIS DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX ET LES CONSTRUCTIONS – RILEM Measurement of hardened concrete carbonation depth: RILEM CPC-18. **Materials and Structures**, v. 21, n. 6, p. 453-55, 1988.

RIBEIRO, D.V.; CUNHA, M.P.T. Técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. *RIBEIRO, DV. Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise*. Rio de Janeiro, Elsevier, 2014.

RICHARDSON, I. G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 97-113, 2000.

ROQUE, J. A.; MORENO JUNIOR, A. L. Considerações sobre vida útil do concreto. 1º. Encontro Nacional de Pesquisa-Projeto-Produção em Concreto Pré-moldado. **Anais em meio digital**. São Carlos-São Paulo, 2005.

RUBERT, S. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

RUBERT, S., *et al.* Hydration mechanisms of supersulfated cement: The role of alkali activator and calcium sulfate content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-10, 2018.

SAETTA, A. V.; VITALIANI, R. V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures: Part I: Theoretical formulation. **Cement and concrete research**, v. 34, n.4, p. 571-579, 2004.

SANTHANAM, M. **Studies on sulfate attack: mechanisms, test methods, and modeling**. Tese (Pós-Doutorado) - Purdue University. West Lafayette, Estados Unidos, 2001.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 4, p. 585–592, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 3, p. 341-346, 2003.

SATO, N. M. N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. Tese de doutorado. Escola Politécnica de São Paulo, 1998.

SCHULDYAKOV, K. V.; KRAMAR, L. Y.; TROFIMOV, B. Y. The Properties of Slag Cement and its Influence on the Structure of the Hardened Cement Paste. *Procedia Engineering*. **Proceedings...** v. 150, p.1433–1439, 2016.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Analysis of Pore Structure Characteristics of Carbonated Low-Clinker Cements. **Transport in Porous Media**, v. 1, n. 21, 2018.

SHAH, V. *et al.* Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184-197, 2018.

SHI, X. *et al.* Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 125-138, 2012.

SILVA, F. de A. S.; AZEVEDO, C. A. V. de. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 71-78, 2002.

SILVA FILHO, L. C. P. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.

SILVA, R.M; GIULIETTI, M. Fosfogesso: Geração, destino e desafios. In: Fernandes, F.R.C., LUZ, A.B; CASTILHOS, Z.C (Eds.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. p.125-145, 2010.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual**, 2014. Disponível em:< http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2013.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2018.

SINGH, M.; GARG, M. Behaviour of low heat sulphate resistant cement in aggressive media. **Indian Journal of Engineering & Material Sciences**, v.10, p. 219-222, 2003.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. **Cement and Concrete Research**, v.37, n.12: p. 1647-1653, 2007.

SMOLCZYK, H. G. Physical and chemical phenomena of carbonation. In: RILEM symposium on carbonation of concrete. 1976.

SONG, H.; SARASWATHY, V. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—an overview. **Journal of Hazardous materials**, v. 138, n. 2, p. 226-233, 2006.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos- método de ensaio acelerado**. 2006. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo.

STARK, J.; FROHBURG, U. Investigations with supersulfated cement. In: Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures: International Conference Held at the University of Dundee, **Proceedings...** Scotland, UK, Thomas Telford, 1999.

SULAPHA, P., *et al.* Carbonation of concrete containing mineral admixtures. **Journal of materials in civil engineering**, v. 15, n. 2, p. 134-143, 2003.

TALERO, R.; TRUSILEWICZ, L. Morphological differentiation and crystal growth form of Friedel's salt originated from pozzolan and Portland cement. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12517-12529, 2012.

TALLING, B; BRANDSTETR, J. Present state and future of alkali activated slag concretes. In: The third International Conference on fly ash, silica Fume, slag and natural pozzolans in concrete, **Proceedings...** Trondheim, p. 1519-1546, 1989.

TAKAGI, E. M. **Concretos autocicatrizantes com cimentos brasileiros de escória de alto-forno ativados por catalisador cristalino**. 130f. Dissertação de mestrado em Engenharia de Infraestrutura Aeroportuária – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

TAKAGI, E. M., *et al.* Self-healing of self-compacting concretes made with blast furnace slag cements activated by crystalline admixture. **International Journal of Materials and Product Technology**, 56.1-2: 169-186, 2018.

THANGAVEL, K.; RENGASWAMY, N. S. Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete. **Cement and concrete Composites**, v. 20, n. 4, p. 283-292, 1998.

THOMAS, M. D. A.; BENTZ, E. C. Computer Program for Predicting the Service Life and Life-Cycle Costs of Reinforced Concrete Exposed to Chlorides, **Life365 Manual**, SFA, pp. 12-56, 2002.

TROIAN, A., *et al.* Chloride ions penetration in concrete with recycled concrete aggregates. In: Conference Proceedings of 12th International Conference on DBMC. p. 1717-1724, 2011.

TUUTTI, K. Corrosion of steel in concrete. **Swedish Cement and Concrete Research Institute**, p. 469, 1982.

UOMOTO, T.; KOBAYASHI, K. Strength and Durability of Slag-Gypsum Cement Concrete. **Special Publication**, v. 79, p. 1013-1038, 1983.

VAN NOORT, R.; HUNGER, M.; SPIESZ, P. Long-term chloride migration coefficient in slag cement-based concrete and resistivity as an alternative test method. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 746-759, 2016.

VARELA, M. V. F. **Comportamento do cimento supersulfatado ao ataque por sulfatos**. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil, 2016.

VEIGA, K. K.; GASTALDINI, A. L. G. Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 494-503, 2012.

VISSER, J. H. M. Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 8–13, 2014.

VOINOVITCH, I.; RAVERDY, M.; DRON, R. Slag cement without clinker. In: **Proceedings of International Congress on the Chemistry of Cements**. p. 122-127, 1980.

YANG, C. C. On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1304–1311, 2006.

YILDIRIM, H.; ILICA, T.; SENGUL, O. Effect of cement type on the resistance of concrete against chloride penetration. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 3, p. 1282–1288, 2011.

YOSHIDA, N. *et al.* Salt Weathering in Residential Concrete Foundations Exposed to Sulfate-bearing Ground. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 8, n. 2, p. 121–134, 2010.

YOUNSI, A., *et al.* Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: effect of interactions between hydration and drying. **Cement and concrete Research**, v. 43, p. 25-33, 2013.

YU, X. *et al.* Behavior of mortar exposed to different exposure conditions of sulfate attack. **Ocean Engineering**, v. 157, p. 1–12, 2018.

ZHOU, Q.; GLASSER, F. P. Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. **Advances in cement research**, v. 12, n. 3, p. 131-136, 2000.

ZHU, J.; CAO, Y.; CHEN, J. Study on the evolution of dynamic mechanics properties of cement mortar under sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 286–292, 2013.

ZIBARA, H. Binding of external chlorides by cement pastes. PhD Thesis. National Library of Canada, Bibliothèque nationale du Canada, 2001.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L. **Hidration products of alkali activated slag cement**. Cement and Concrete Research. 561-571. 1995.

WOLTRON, G. The Utilisation of GGBFS for Advanced Supersulfated. **World Cement Magazine**, p. 157–162. 2009.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **The cement Sustainability initiative: "Getting the Numbers Right"**, Cement Industry Energy and CO₂ Performance, 2015.

ANEXO A

A seguir, são apresentadas as análises de variância realizadas no presente estudo. Para isso, foram adotadas as seguintes siglas:

SQ: Soma dos quadrados

GL: Grau de liberdade

MQ: Média dos quadrados

F_{cal}: Valor f calculado

F_{tab} : Valor f tabelado

TABELA 34 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	1171,60	2	585,80	69,36	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	4015,08	2	2007,54	237,72	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	47,60	4	11,90	1,41	2,63	Não significativo
Erro	304,01	36				

TABELA 35 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 91 DIAS

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	2184,17	2	1092,08	98,27	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	4423,20	2	2211,60	199,00	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	146,73	4	36,68	3,30	2,63	Significativo
Erro	400,07	36	11,11			

TABELA 36 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS AOS 28 DIAS

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	134065,76	2	67032,88	27,07	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	500912,68	2	250456,34	101,15	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	48575,33	4	12143,83	4,90	2,63	Significativo
Erro	89135,61	36	2475,99			

TABELA 37 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS AOS 91 DIAS

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	214391,32	2	107195,66	53,43	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	1121068,45	2	560534,22	279,37	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	68379,53	4	17094,88	8,52	2,63	Significativo
Erro	72230,63	36	2006,40			

TABELA 38 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 42 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	0,12	2	0,06	3,03	3,26	Não significativo
Tipo de exposição (2)	0,03	1	0,03	1,32	4,17	Não significativo
Interação entre (1) e (2)	0,06	2	0,03	1,47	3,26	Não significativo
Erro	0,60	30	0,02			

TABELA 39 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL RESULTANTE APÓS 120 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	1,08	2	0,54	18,76	3,26	Significativo
Tipo de exposição (2)	0,67	1	0,67	23,48	4,17	Significativo
Interação entre (1) e (2)	2,11	2	1,06	36,87	3,26	Significativo
Erro	0,86	30	0,03			

TABELA 40 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA RESULTANTE APÓS 120 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	2672,35	2	1336,17	116,25	3,26	Significativo
Tipo de exposição (2)	65,99	1	65,99	5,74	4,17	Significativo
Interação entre (1) e (2)	1323,08	2	661,54	57,55	3,26	Significativo
Erro	0,86	30	11,49			

TABELA 41 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE VELOCIDADE ULTRASSÔNICA APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	267364,67	2	133682,34	15,10	3,26	Significativo
Tipo de exposição (2)	1085455,35	2	542727,68	61,30	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	510587,08	4	127646,77	14,42	2,63	Significativo
Erro	318726,75	36	8853,52			

TABELA 42 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	2596,49	2	1298,24	128,44	3,26	Significativo
Tipo de exposição (2)	1144,75	2	572,37	56,63	4,17	Significativo
Interação entre (1) e (2)	496,57	4	124,14	12,28	3,26	Significativo
Erro	454,86	30	10,11			

TABELA 43 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO (ATAQUE POR SULFATOS)

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	1,02	2	0,51	0,64	3,26	Não significativo
Tipo de exposição (2)	16,50	2	8,25	10,32	4,17	Significativo
Interação entre (1) e (2)	38,79	4	9,70	12,13	3,26	Significativo
Erro	28,78	30	0,80			

TABELA 44 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 28 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	162,14	2	81,07	107,29	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	993,35	2	496,67	657,30	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	12,25	4	3,06	4,05	2,63	Significativo
Erro	34,00	36	0,76			

TABELA 45 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 56 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	288,85	2	144,42	114,41	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	2790,96	2	1395,48	1105,44	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	10,14	4	2,53	2,53	2,63	Não significativo
Erro	56,81	36	1,26			

TABELA 46 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO APÓS 84 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	663,12	2	331,56	82,43	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	4011,38	2	2005,69	498,64	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	177,76	4	44,44	11,04	2,63	Significativo
Erro	181,00	36	4,02			

TABELA 47 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE AMOSTRAS CARBONATADAS E NÃO CARBONATADAS

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Tipo de cimento (1)	5322,09	2	2661,04	215,42	3,26	Significativo
Tempo de exposição (2)	16,17	2	8,09	0,65	3,26	Não significativo
Interação entre (1) e (2)	169,46	4	42,37	42,37	2,63	Significativo
Erro	444,70	36	12,35			

TABELA 48 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DE CARGA TOTAL PASSANTE

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}	Resultado
Relação a/c (1)	12109101,75	2	6054550,88	6,61	3,26	Significativo
Tipo de cimento (2)	265297059,00	2	132648529,50	144,71	3,26	Significativo
Interação entre (1) e (2)	7464001,50	4	1866000,38	2,04	2,63	Não significativo
Erro	41249636,49	36	916658,59			