

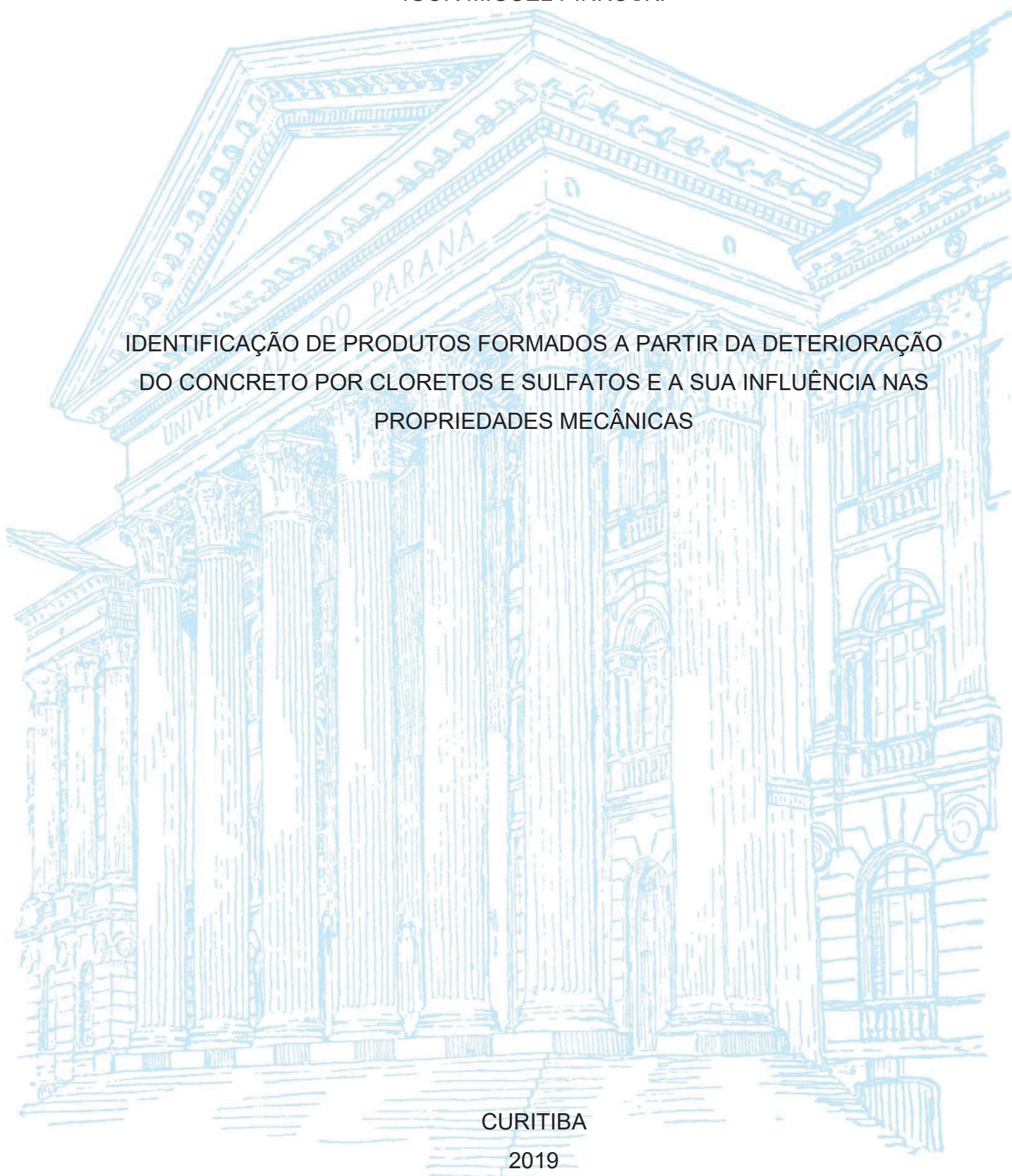
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IGOR MIGUEL PINKOSKI

IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS FORMADOS A PARTIR DA DETERIORAÇÃO
DO CONCRETO POR CLORETOS E SULFATOS E A SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS

CURITIBA

2019



IGOR MIGUEL PINKOSKI

IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS FORMADOS A PARTIR DA DETERIORAÇÃO
DO CONCRETO POR CLORETOS E SULFATOS E A SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS

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

Orientadora: Prof(a). Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança

CURITIBA

2019

P655i Raminelli, Liliane Klemann

Identificação de produtos formados a partir da deterioração do concreto por cloretos e sulfatos e a sua influência nas propriedades mecânicas [recurso eletrônico] / Igor Miguel Pinkoski, 2019.

Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Área de concentração em Materiais e Estruturas, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof(a). Dra. Mariana d'Orey Gaivão Portella

1. Concreto. 2. Corrosão - metais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Portella, Mariana d'Orey Gaivão. III. Título.

CDD 620.136



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 IGOR MIGUEL PINKOSKI intitulada: **Identificação de Produtos Formados a partir da Deterioração do Concreto por Cloretos e Sulfatos e sua Influência nas Propriedades Mecânicas**, após terem inquirido o aluno 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, 25 de Fevereiro de 2019.

Mariana D Orey Gaivão Portella Bragança
MARIANA D OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA

Presidente da Banca Examinadora

Ronaldo A. Medeiros Jr.
RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Avaliador Interno (UFPR)

Eduardo Pereira

EDUARDO PEREIRA

Avaliador Externo (UEPG)

Dedico aos meus pais Ismael Pinkoski e Eva Terezinha Pinkoski por todo o apoio e ensinamentos de vida e também à minha companheira Tassiane Apolinário de Oliveira pelo apoio e dedicação durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo milagre da vida, por sua essencial presença, dando-me coragem e determinação.

A meus pais, Eva Terezinha Pinkoski e Ismael Pinkoski, pelo exemplo de caráter, honestidade, perseverança e fé.

À minha irmã, Emanuelli Thais Pinkoski, por todos o incentivo e pelos conselhos nos momentos de dificuldade.

À minha eterna namorada, Tassiane Apolinário de Oliveira, por todo o amor, companheirismo e apoio em todos os momentos de minha jornada e pela cumplicidade ao longo da vida.

À minha orientadora e amiga, Dra. Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança, pela paciência, confiança e firmeza com que me conduziu, ensinando-me a ser pesquisador.

Aos amigos que ganhei na graduação na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial ao Jonathan Ilkiu Heggler pelo apoio e pelas conversas e ao Prof. Dr. Eduardo Pereira pelos seus ensinamentos e por me iniciar no caminho do meio acadêmico, e também aos anteriores a essa, sobretudo ao Willian Phellip Bosca pelos momentos de descontração.

Aos professores, funcionários e coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná.

Ao Lactec, principalmente ao Departamento de Estruturas Civis pela infraestrutura e apoio em recursos financeiros e humanos e à equipe do laboratório de Pesados por toda a ajuda.

À Companhia Energética do Rio Grande do Norte (COSERN), do Grupo Neoenergia, e ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), P&D 0040-0020/2016.

E aos demais que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a conclusão desta etapa.

*“Quando tudo parecer estar contra
você, lembre-se que o avião decola
contra o vento, e não a favor dele.”*
(Henry Ford)

RESUMO

O concreto é um material que pode ser aplicado nos mais diversos tipos de estruturas e ambientes. As condições de exposição as quais este material está sujeito são muito variadas e contemplam diversos fatores que podem proporcionar alguma alteração na sua durabilidade. Neste contexto, ambientes como o marinho e regiões urbanas ou industriais litorâneas contêm diversos componentes que podem interagir com o concreto e resultar em alterações nas suas propriedades, como por exemplo a presença de íons cloretos e sulfatos. Os íons sulfato provenientes da atmosfera penetram no interior do concreto pelos poros do material e interagem com os componentes resultantes da hidratação do cimento, formando outros compostos como a etringita, a gipsita e a taumasita. A contínua formação destes produtos resulta no surgimento de tensões, após o preenchimento dos poros na matriz cimentícia, as quais podem ocasionar a fissuração da pasta de cimento e contribuir para o surgimento de novas interconexões, levando a uma reação de deterioração em cadeia. Já a penetração de íons cloreto para o interior do concreto se dá, principalmente, pelas interconexões entre os poros da pasta, sendo que, quando em seu interior podem reagir com alguns componentes desta, resultando na formação de Sais de Friedel, tamponando os poros da pasta. Porém, a presença de íons cloreto no interior da matriz cimentícia tem sua severidade elevada no concreto armado, resultando na perda de seção da armadura e na precarização de suas características mecânicas. Alguns ambientes, como o marinho urbano, podem conter ambos contaminantes, sendo que seus efeitos e consequências ainda não são totalmente conhecidos. Assim, de modo a compreender estes mecanismos, neste estudo foram moldados corpos de prova cilíndricos com dimensões de (10x20) cm submetidos a exposição por aspensão de três soluções, sendo uma solução de cloretos, uma de sulfatos e uma contendo cloretos e sulfatos, todos com teores de 5%, avaliados frente a corpos de prova de referência, não submetidos a nenhum íon agressivo. A partir disso foi possível constatar, para o ataque por sulfatos, que até os 240 dias de análise as propriedades mecânicas mantiveram-se constantes apesar da formação de subprodutos na matriz cimentícia, diferentemente do observado para o concreto com íons cloreto, para o qual as propriedades mecânicas indicaram um aumento entre o início da exposição e os 240 dias, com a formação de sais de Friedel, que foram constatados pelas técnicas de espectroscopia Raman e FTIR. Também, para o concreto exposto a ambos os íons, o comportamento assemelhou-se mais do concreto sob efeitos dos íons cloreto, com um patamar mais elevado aos 240 dias quando comparado ao início da exposição. Isso relaciona-se com a formação tanto de sais e Friedel quanto de sais de Kuzel, observados a partir das técnicas de XRD e espectroscopia Raman. Ainda foi possível verificar que os sais de Kuzel tendem a se formar nos poros e coexistir com os cristais de etringita formados que, apesar de existirem, até a idade analisada não ocasionaram diferenças significativas nas propriedades do concreto.

Palavras-chave: Durabilidade do concreto. Sulfatos. Cloretos. Ataque combinado. Condições de agressividade. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The concrete is a material that can be applied in many types of structures and environments. The exposure conditions to which this material is subject are varied and can include several factors that may provide some changes in its durability. Environments such as the urban marine or coastal industrial regions, contain several components that can interact with the concrete and result in changes in its properties, such as the presence of chloride and sulfate ions. The sulfate ions from the atmosphere penetrate to the interior of the concrete through his pores and interact with the components from the cement hydration, forming other compounds such as ettringite, gypsite and taumasite. The continuous formation of these compounds results in the emergence of tensions, after filling the pores in the cement matrix, which can cause cracking in the cement paste and contribute to the appearance of new interconnections, leading to a chain reaction deterioration. On the other hand, the penetration of chloride ions into the concrete is mainly due to the interconnections between the pores. Inside, the ions can react with some components of the paste, resulting in the formation of Friedel's salt, filling the concrete's pores. However, the presence of chloride ions inside the cementitious matrix is more sever in the reinforced concrete, resulting in the loss of section of the steel and the precariousness of its mechanical properties. Some environments, such as the urban marine, may contain both contaminants, and their effects and consequences are not yet fully known. In order to understand these mechanisms, cylindrical specimens with dimensions of (10x20) cm were exposed to three solutions: a chloride solution; one sulfate solution; and one containing chlorides and sulfates, all with contents of 5%, being all of them evaluated against reference samples, not submitted to any aggressive ion. It was possible to verify, for the sulfate attack, that until the 240 days of analysis the mechanical properties remained constant despite the formation of products in the cement matrix, unlike the one observed for the concrete with chloride ions, for which the mechanical properties indicated an increase between the beginning of the exposure and the 240 days, with the formation of Friedel salts, verified by the techniques of Raman spectroscopy and FTIR. Also, for concrete exposed to both ions, the behavior resembled more of the concrete under the effects of chloride ions, with a higher plateau at 240 days when compared to the beginning of the exposure. This was related to the formation of both Friedel and Kuzel salts, observed from the XRD and Raman spectroscopy techniques. It was still possible to verify that the Kuzel salt tend to form in the pores and coexist with the formed ettringite crystals that, despite their existence, up to the analyzed age did not cause significant differences in concrete properties.

Keywords: Concrete durability. Sulfates. Chlorides. Combined attack. Agressivity conditions. Raman Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Apresentação das regiões de agressividade nas estruturas de concreto armado.....	26
Figura 2: Formação de pilha, com o concreto funcionando como eletrólito, levando a corrosão da armadura metálica.....	32
Figura 3: Micrografia de sais de Friedel.....	38
Figura 4: Representação estrutural do sal de Kuzel.....	38
Figura 5: Esquema de despassivação da armadura por íons cloreto sendo reciclados para novas reações.....	40
Figura 6: Volumes relativos do ferro e de alguns de seus produtos de corrosão.....	41
Figura 7: Efeitos dos produtos expansivos das reações de corrosão.....	42
Figura 8: Precipitação de cloreto de prata (branco) e cloretos combinados (marrom).	47
Figura 9: Espectros Raman para etringita, gipsita e tenardita.....	71
Figura 10: Esquema com as variáveis a serem analisadas.....	76
Figura 11: a) Agregado graúdo; b) Agregado miúdo.....	77
Figura 12: a) Sistema de eletrobombas confeccionado para realizar a aspersão de soluções agressivas sobre os corpos de prova; b) Compartimentação dos corpos de prova.....	80
Figura 13: Esquema ilustrativo do posicionamento dos Strain Gages.....	82
Figura 14: Esquema ilustrativo do local de coleta das amostras.....	84
Figura 15: Esquema ilustrativo da retirada de material para cromatografia de íons.....	87
Figura 16: Curva granulométrica do agregado graúdo conforme NBR 7211 (2009).	90
Figura 17: Ensaio acelerado para determinação da expansão em barras de argamassa para o agregado.....	90
Figura 18: Curva granulométrica obtida para o agregado miúdo conforme estabelecido pela NBR 7211 (2009).....	91
Figura 19: Análise de XRD para os agregados utilizados.....	92

Figura 20: Análise de EBSD para os agregados utilizados. Verde = microclínio; Amarelo = quartzo.	92
Figura 21: Resistência à compressão axial do concreto de referência.	93
Figura 22: Módulo de elasticidade estático do concreto de referência.	95
Figura 23: Coeficiente de Poisson para o concreto de referência.	97
Figura 24: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto de referência.	98
Figura 25: Resistividade elétrica superficial do concreto de referência.	99
Figura 26: Micrografia obtida para o concreto de referência, aos 28 dias de cura, previamente a exposição aos agentes agressivos.	100
Figura 27: Micrografias obtidas para o concreto de referência. (a) 7 dias; (b) 28 dias; (c) 90 dias; (d) 180 dias; (e) 240 dias.	101
Figura 28: Difractogramas de raios-X para o concreto de referência. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita.	102
Figura 29: Espectros de FTIR do concreto de referência.	104
Figura 30: Espectros Raman do concreto de referência.	105
Figura 31: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto de referência aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado.	106
Figura 32: Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento do concreto de referência; (b) Mapeamento em 3D realizado para a etringita.	107
Figura 33: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	108
Figura 34: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	110
Figura 35: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	112
Figura 36: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	113

Figura 37: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	114
Figura 38: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio em diferentes idades de exposição. (a) 28 dias; (b) 90 dias; (c) 180 dias e (d) 240 dias.	116
Figura 39: Análises de EDS obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio em diferentes idades de exposição.	117
Figura 40: Concentração de íons sulfato para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	118
Figura 41: Penetração dos íons sulfato no concreto.	119
Figura 42: Difractogramas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita.	120
Figura 43: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	121
Figura 44: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.	122
Figura 45: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto a solução contendo sulfato de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado.	124
Figura 46: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo sulfato de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para a etringita.	124
Figura 47: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.	125
Figura 48: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.	127
Figura 49: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.	129
Figura 50: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.	130

Figura 51: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.....	131
Figura 52: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio aos 28 dias de envelhecimento. (a) sais de cloreto de sódio; (b) matriz cimentícia.	132
Figura 53: a) Micrografia; b) Análise de EDS do concreto exposto à solução contendo cloreto de sódio aos 180 dias de envelhecimento.	133
Figura 54: Concentração de íons cloreto para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.	133
Figura 55: Penetração dos íons cloreto no concreto.	134
Figura 56: Difractogramas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita; SF – sal de Friedel.	135
Figura 57: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.....	136
Figura 58: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.....	138
Figura 59: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto a solução contendo cloreto de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado; (f) sal de Friedel.	140
Figura 60: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo cloreto de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para o sal de Friedel.	140
Figura 61: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.....	141
Figura 62: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.....	143
Figura 63: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.....	144

Figura 64: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.	145
Figura 65: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.	146
Figura 66: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 28 dias de envelhecimento. (a) matriz cimentícia; (b) subprodutos formados.	147
Figura 67: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento.	148
Figura 68: Micrografia com sais de Kuzel obtida para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento.	149
Figura 69: Análises de EDS obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento, referentes aos pontos marcados na micrografia da Figura 68.	149
Figura 70: Concentração iônica para o concreto exposto a ambos os sais. (a) concentração de cloretos; (b) concentração de sulfatos.	150
Figura 71: Penetração dos íons: (a) sulfatos; (b) cloretos.	152
Figura 72: Difractogramas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita; SF – sal de Friedel; SK – sal de Kuzel.	153
Figura 73: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.	154
Figura 74: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.	156
Figura 75: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado; (f) sal de Kuzel.	158

Figura 76: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo sulfato e cloreto de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para o sal de kuzel.....	158
Figura 77: Resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão axial em todas as condições de exposição.....	160
Figura 78: Resultados obtidos para o módulo de elasticidade estático em todas as condições de exposição.	162
Figura 79: Resultados de coeficiente de Poisson aos 90 dias de exposição.	163
Figura 80: Resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico em todas as condições de exposição.	165
Figura 81: Resultados obtidos para o ensaio de resistividade elétrica superficial (RES) em todas as condições de exposição.....	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classes de agressividade ambiental (CAA)	28
Tabela 2: Cobrimento nominal em função da classe de agressividade ambiental, tipo de estrutura e tipo de componente estrutural.....	29
Tabela 3: Caracterização química do cimento CPV-ARI.....	89
Tabela 4: Caracterização física do agregado graúdo.....	89
Tabela 5: Caracterização física do agregado miúdo.	91
Tabela 6: Análise ANOVA de resistência à compressão axial para o concreto de referência.	93
Tabela 7: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto de referência.	94
Tabela 8: Análise de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto de referência.	96
Tabela 9: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.....	109
Tabela 10: Teste de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto sujeito ao ataque por sulfatos.....	111
Tabela 11: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.....	126
Tabela 12: Teste de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto sujeito ao ataque por cloretos.	128
Tabela 13: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.....	142

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. OBJETIVO GERAL	20
1.1.1. Objetivos específicos	21
1.2. JUSTIFICATIVA	21
1.3. PARCERIAS	24
1.4. PUBLICAÇÕES RESULTANTES.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. CONDIÇÕES DE AGRESSIVIDADE	26
2.2. CORROSÃO METÁLICA	29
2.3. EXPOSIÇÃO AOS ÍONS CLORETO.....	35
2.3.1. Penetração de íons cloreto	36
2.3.2. Corrosão por cloretos.....	39
2.3.3. Efeitos nas propriedades mecânicas.....	43
2.3.4. Identificação dos produtos resultantes do ataque	44
2.4. ATAQUE POR SULFATOS.....	47
2.4.1. Processo de formação de compostos	50
2.4.2. Consequências da formação de produtos.....	52
2.4.3. Efeitos nas propriedades.....	53
2.4.4. Técnicas de identificação dos compostos formados	57
2.5. ATAQUE COMBINADO ENTRE CLORETOS E SULFATOS	60
2.5.1. Efeito dos íons cloreto no ataque por sulfatos	61
2.5.2. Efeito dos íons sulfato na penetração dos íons cloreto.....	63
2.6. IDENTIFICAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO ATAQUE COMBINADO	65
3. MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1. MATERIAIS.....	76
3.1.1. AGLOMERANTE.....	77

3.1.2.	AGREGADOS	77
3.2.	MÉTODOS	78
3.2.1.	Moldagem dos corpos de prova	79
3.2.2.	Exposição dos corpos de prova	79
3.3.	MONITORAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	81
3.3.1.	Resistência à compressão axial	81
3.3.2.	Módulo de elasticidade estático e coeficiente de Poisson.....	81
3.3.3.	Módulo de elasticidade dinâmico	83
3.4.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	83
3.4.1.	Difratometria de raios-X (XRD)	84
3.4.2.	Espectroscopia Raman (ER) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	85
3.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM).....	86
3.4.4.	Resistividade elétrica superficial	86
3.4.5.	Cromatografia de íons.....	87
3.4.6.	Análises colorimétricas.....	88
4.	RESULTADOS	89
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	89
4.2.	CONCRETO DE REFERÊNCIA.....	93
4.3.	CONCRETO EXPOSTO A SULFATOS	108
4.4.	CONCRETO EXPOSTO A CLORETOS	125
4.5.	CONCRETO EXPOSTO A CLORETOS E SULFATOS	141
4.6.	COMPARAÇÃO ENTRE AS EXPOSIÇÕES	160
4.7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
5.	CONCLUSÕES	170
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
	REFERÊNCIAS.....	172

1. INTRODUÇÃO

Por ser um material de fácil manipulação, o concreto é amplamente utilizado na construção civil, assumindo as mais variadas formas e sendo empregado com as mais diversas finalidades, como em elementos estruturais, barragens e postes de energia elétrica. Este grande potencial de aplicações é ampliado ainda mais com os ambientes nos quais ele pode ser utilizado, como em ambientes industriais e marinhos. (ANDRADE, 2001)

Como uma das principais características do concreto, têm-se a porosidade, que tem relação direta com o tamanho dos poros, sua distribuição no interior da pasta e as interconexões existentes entre si. Essas características influenciam de maneira direta em propriedades como a resistência à compressão e a penetração de agentes agressivos no interior do concreto. (SENGUL, 2014)

O processo de penetração de íons agressivos para o interior do concreto, assim como suas interações com os produtos da hidratação da pasta cimentícia, possuem relação direta com a sua durabilidade, visto que estes íons tendem a penetrar pela rede porosa do material e provocar alterações em suas propriedades, podendo reduzir sua vida útil. (MEDEIROS-JUNIOR et al., 2014)

Assim, a formação de novos compostos no interior da matriz cimentícia é uma das principais características do processo de penetração de agentes agressivos, tendendo a ocupar espaços vazios do material, densificando sua estrutura. Estas formações podem representar risco para o material, quando os poros já estão preenchidos, uma vez que com a contínua disponibilidade de reagentes, estes continuarão se formando, podendo exercer tensões sobre a matriz cimentícia, resultando na sua fissuração. (ATAHAN; DIKME, 2011)

Quando situadas em ambientes industriais, urbanos e marinhos, as estruturas de concreto estão expostas a fatores que podem interferir na sua durabilidade, como a presença de íons sulfato. Pela interação dos íons sulfato com os compostos da hidratação do cimento, há a tendência de formação de compostos expansivos, como a gipsita e a etringita, exercendo tensões que podem contribuir para o aparecimento de fissuras contribuindo para o ingresso de mais agentes agressivos. (BRUNETAUD; KHELIFA; AL-MUKHTAR, 2012; OUYANG; CHEN; JIANG, 2014; PEREIRA, 2015)

Principalmente em ambientes marinhos, de acordo com Hossain (2005), como resultado da interação dos íons cloreto com os compostos da pasta de cimento, pode

haver a formação de Sais de Friedel, com a tendência de tamponamento dos poros. Porém, a presença desses íons tem sua severidade elevada na presença de armadura de aço carbono no interior do concreto, uma vez que o cloreto pode reagir com o metal, resultando em sua degradação e na perda das propriedades de resistência mecânica.

Íons cloretos e sulfatos podem estar presentes simultaneamente em diversos ambientes, como industriais, urbanos e marinhos. Desta forma, estruturas de concreto situadas em regiões litorâneas estão sujeitas a penetração e interação de ambos os agentes agressivos com seus produtos de hidratação. Assim, torna-se imprescindível a utilização de processos e técnicas com o objetivo de identificar, monitorar e caracterizar os produtos formados pela interação em conjunto desses íons e os efeitos resultantes nas propriedades mecânicas do concreto.

Neste contexto, o presente trabalho buscou analisar a aplicação de técnicas físico-químicas como a microscopia eletrônica de varredura, a difratometria de raios-x, a espectroscopia Raman e de infravermelho com transformada de Fourier na identificação e na caracterização dos produtos formados pela interação dos agentes agressivos com os compostos da pasta de cimento. Além disso, a utilização de técnicas e ensaios físicos e mecânicos como a resistência à compressão axial, módulo de elasticidade estático e dinâmico e a resistividade elétrica superficial contribuem para o monitoramento das alterações que a formação desses produtos exerce sobre as propriedades mecânicas do concreto.

Para tal, o concreto foi exposto a agentes agressivos por meio de uma solução contendo 5% de contaminates em relação à massa de água por um período de 240 dias, de modo a possibilitar as alterações em suas propriedades mecânicas e nas características da matriz cimentícia.

1.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi identificar e caracterizar os diferentes produtos formados pela interação entre os íons sulfato e os íons cloreto, de forma combinada, com os compostos provenientes da hidratação do cimento, considerando as alterações nas suas propriedades mecânicas, empregando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

1.1.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Expor corpos de prova de concreto a diferentes condições de agressividade, sendo estas, uma solução contendo 5% de sulfato de sódio, uma solução contendo 5% de cloreto de sódio e uma terceira solução contendo ambos os agentes agressivos com concentração de 5% por um período de 240 dias, a fim de promover a interação entre os íons contidos nessas soluções e a matriz cimentícia.
- Acompanhar o processo de deterioração do concreto decorrente dos ataques por íons sulfato, íons cloreto e pela combinação dos dois, sobre a matriz cimentícia, com a utilização de técnicas de caracterização como difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar as influências dos ataques e da formação de subprodutos nas propriedades físicas e mecânicas do concreto como a resistência à compressão axial, a resistividade elétrica superficial e os módulos de elasticidade estático e dinâmico.
- Avaliar o potencial das técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, como técnicas complementares e alternativas, para caracterizar os produtos formados na matriz cimentícia, provenientes do ataque por íons sulfato, íons cloreto e pela combinação destes.

1.2. JUSTIFICATIVA

O concreto é um material cuja utilização ocorre em todos os setores da sociedade, como indústrias, hospitais, escolas e principalmente na construção civil, visto que este proporciona um desempenho satisfatório quanto às propriedades mecânicas necessárias. Ainda, este tem um custo relativamente baixo e pode ser utilizado nos mais diversos formatos, como em barragens, postes, elementos estruturais e de decoração. (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

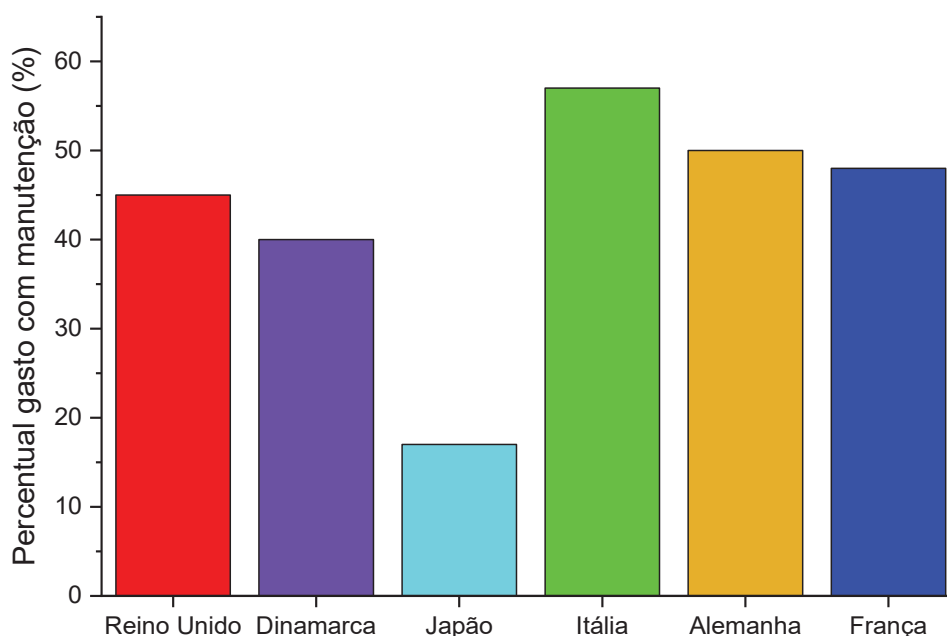
Porém, apesar de ser um material com expressiva durabilidade, esta grande gama de aplicações do material possibilitou também a sua utilização nos mais diversos ambientes, sujeitando-o a variadas condições climáticas e diferentes elementos que podem ser prejudiciais tanto à matriz cimentícia, como os íons sulfato, como à armadura metálica no interior do concreto, como é o caso dos íons cloreto.

Estes íons quando em contato com os elementos constituintes do concreto podem interagir e resultar em processos que modificam as propriedades do material, como a perda de resistência à compressão e a diminuição da seção de armadura, no caso do aço. (NEVILLE, 2004; FERNANDÉZ, 2008; PEREIRA, 2015)

Com efeito, em ambientes marinhos, por exemplo, podem estar presentes ambos os agentes agressivos, cloretos e sulfatos, em teores que superam 5% em massa para cada íon, sendo, muitas vezes, suficiente para iniciar a deterioração do concreto armado. Estes processos de degradação podem resultar na necessidade de reparos ou manutenção das estruturas por estes compostas, resultando em um gasto que muitas vezes não é previsto nos projetos das obras. (HELENE, 2004; LIMA; MORELLI, 2012)

Os gastos na construção civil decorrentes de reparos e manutenções podem representar valores significativos quando comparados com o total gasto na indústria da construção civil, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Percentual gasto com manutenção de estruturas comparado ao gasto total na construção civil em diferentes países.



Fonte: Adaptado de Ueda e Takewaka (2007).

A observação desses dados possibilitou visualizar que os gastos com manutenção de estruturas superam facilmente 17% do montante total despendido

nesta indústria, como no caso do Japão, atingindo valores próximos a 45% em locais como o Reino Unido, como observado por Rooij, Lusardi e Alessie (2012), sendo ainda possível, em determinadas situações, que estes gastos sejam superiores ao total utilizado com novas estruturas, como no caso da Itália em 2002, onde estes gastos corresponderam a 57% do total, de acordo com Ueda e Takewaka (2007).

Com isto foi possível visualizar que nos países desenvolvidos os gastos com manutenção e reparo de estruturas encontram-se muito próximos dos gastos com novas obras, indicando uma tendência para a construção civil.

Deste modo, a avaliação da durabilidade do concreto sujeito a presença de ambos os agentes deletérios, que podem degradar o concreto armado, é de fundamental importância, a fim de possibilitar a compreensão dos mecanismos de deterioração e a identificação dos produtos formados na matriz cimentícia, quando há disponibilidade de íons cloretos e sulfatos.

Porém, a identificação destes produtos formados pode ser dificultosa, uma vez que, devido às suas diferentes características como: distintos níveis de cristalinidade, tamanho variado e composição química única para cada composto, faz-se necessário o uso de diversos métodos diretos e indiretos a fim de identificar os produtos ou até mesmo as consequências resultantes da ação destes sobre a matriz.

Visto isso, a utilização de técnicas físico-químicas de identificação pode se tornar uma alternativa viável na identificação e monitoramento da formação de compostos, com a aplicação de técnicas como Espectroscopia Raman (ER) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizadas por Arrieta et al. (2017) e Yue et al. (2017) e Ren, Zhang e Ye (2017) e Govindarasu, Kavitha e Sundaraganesan (2014), respectivamente, na identificação de produtos formados pela interação dos agentes agressivos com a matriz cimentícia, demonstrando um grande potencial também para o concreto quando combinadas com técnicas como a difratometria de raios-X (XRD).

Assim sendo, a utilização em conjunto das diferentes técnicas citadas abre um caminho para compreender cada vez mais as evoluções dos mecanismos de degradação e permite o desenvolvimento de estruturas mais duráveis independentemente do ambiente onde estão inseridas.

1.3. PARCERIAS

Esse estudo foi realizado com o auxílio do Programa de P&D ANEEL, projeto PD 0040-0020/2016, em parceria com o Grupo Neoenergia (COSERN) e o LACTEC, concentrada principalmente no laboratório de Materiais e Estruturas, da Área de Estruturas Cíveis.

1.4. PUBLICAÇÕES RESULTANTES

As análises realizadas e trabalhos complementares desenvolvidos condicionaram a elaboração dos artigos técnico-científicos dispostos a seguir:

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. Efeito da adição de sílica de casca de arroz na passivação de aço inserido em concreto. In: 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções, Curitiba, Brasil, 2018.

PINKOSKI, I. M.; DOMINGUES, G. B.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Análise da resistividade elétrica de concretos com cimento com adição pozolânica baseado no modelo de Archie e Powers. In: 3º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções, Campo Grande, Brasil, 2018.

PINKOSKI, I. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, T. A.; JAREK, A.; GOMES, R. A. N.; NERI, M. A. T. Análise comparativa entre os métodos de exposição do concreto submetido ao ataque combinado de íons cloretos e sulfatos. Resumo estendido aceito para apresentação pôster no 60º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.

PINKOSKI, I. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; JAREK, A.; GOMES, R. A. N.; NERI, M. A. T. Use of Raman Spectroscopy on the identification of the products formed from the sulfate and chloride ions interaction on concrete. Artigo em fase final de elaboração para submissão na revista Cement and Construction Research.

PINKOSKI, I. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P. Measurement of elastic modulus, Poisson Ratio, and superficial electrical resistivity of concrete subject to sulfate and chloride ions. Artigo em fase final de elaboração para submissão na revista Construction and Building Materials

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram abordados diversos temas que basearam a realização dessa pesquisa, incluindo fundamentos considerados essenciais para o entendimento dos métodos utilizados de identificação. Assim foram estudadas as causas de ocorrência da degradação na matriz cimentícia, abrangendo ainda a ocorrência simultânea de mais de uma manifestação patológica e a busca de maneiras eficazes para a identificação desses processos.

O efeito combinado das características do concreto, como sua resistência à compressão axial característica, o baixo custo de confecção quando comparado com outros materiais estruturais; e do aço, com resistência à tração e à flexão superiores quando comparadas ao concreto, possibilitou ao concreto armado se tornar um dos mais utilizados materiais do mundo para a execução de estruturas. Porém, fatores como o ambiente no qual o material está inserido e sujeitos às intempéries, assim como a necessidade de conhecimento sobre o avanço dos processos de deterioração na matriz cimentícia, tornam-se desafios que necessitam de resolução. (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

A degradação do concreto pode ser ocasionada por diversos fatores, como reações álcali-agregado (RAA), o ataque por sulfatos, o ataque por cloretos, a carbonatação e até mesmo a corrosão da armadura utilizada em elementos armados. Esses mecanismos de degradação podem ocorrer em diferentes intensidades, singularmente ou combinados com outros processos, variando com diversos fatores, desde o meio no qual estão inseridos, até os materiais que foram utilizados para sua confecção. (HELENE, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2014)

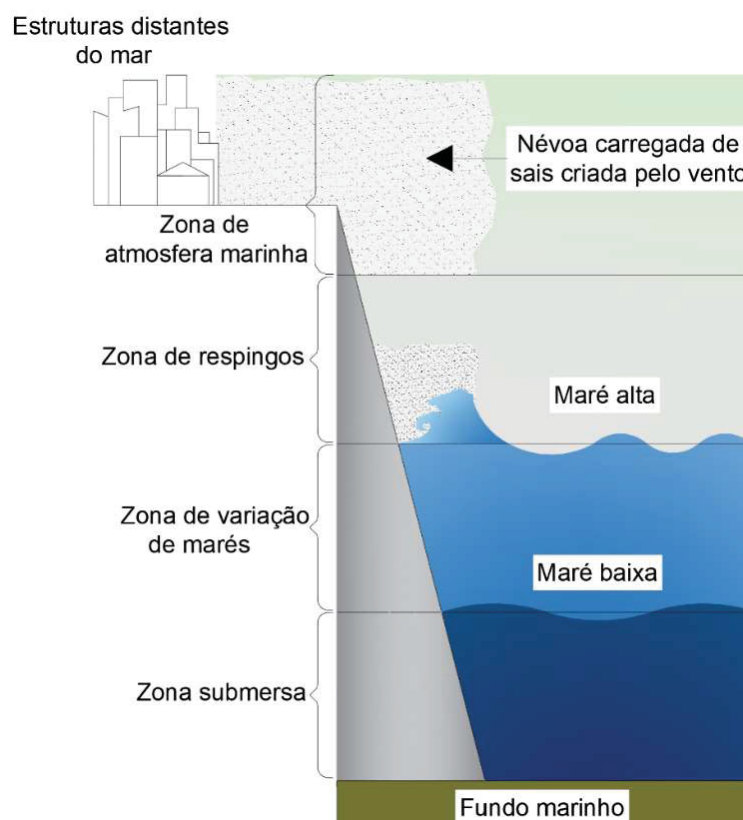
A redução da durabilidade em estruturas de concreto pode influenciar diversos aspectos envolvidos com a estrutura, como um aumento nos gastos com manutenção e até mesmo colocando em risco a vida de pessoas que a utilizam, uma vez que quando a estrutura está em um estágio avançado de degradação, pode não resistir aos esforços solicitantes para os quais ela foi projetada e então ocasionar acidentes. Desta forma, a busca por materiais que possam melhorar as propriedades de durabilidade é cada vez mais frequente assim como métodos para a identificação desses mecanismos de deterioração. (SILVA; LIBORIO, 2006)

2.1. CONDIÇÕES DE AGRESSIVIDADE

Devido a sua versatilidade, o concreto tem sua utilização expandida aos mais diversos ambientes, estando sujeito a variados climas e condições ambientais. Dentre estes ambientes, existem regiões onde o concreto pode ser exposto a uma maior quantidade de agentes agressivos, como a zona de atmosfera marinha, onde há disponibilidade de íons que podem resultar em ações de degradação do concreto e de sua armadura, como os íons cloreto e os íons sulfato. A concentração destes íons varia de acordo com a distância da orla marítima, sendo maior quanto mais perto do mar for o ponto de referência. (LIMA; MORELLI, 2012; DAL MOLIN et al., 2016)

Como relatado por Lima; Morelli (2012), com a variação da posição do elemento em relação ao mar, é possível classificar o ambiente marinho em diferentes zonas de agressividade. Estas variações são caracterizadas, principalmente pela disponibilidade de oxigênio e pelo nível de umidade fornecido, ilustradas na Figura 1.

Figura 1: Apresentação das regiões de agressividade nas estruturas de concreto armado.



Fonte: Adaptado de Lima; Morelli (2012).

Na zona submersa, o concreto é submetido a penetração de agentes agressivos, porém, devido a insuficiência de oxigênio disponível, a velocidade de ocorrência de alguns dos processos de deterioração, como no caso da corrosão de armaduras, é praticamente nula. Em um ponto mais alto, com a variação de marés, há disponibilidade de agentes agressivos, assim como de oxigênio e umidade, possibilitando a ocorrência de reações de oxirredução. A região de respingos é onde há o maior potencial de ocorrência de danos por corrosão de armaduras devido a ação de íons cloreto, visto que há um constante fornecimento destes íons, que penetram para o interior do concreto até a armadura. A região de atmosfera marinha, apesar de não estar sujeita ao contato direto com a água do mar, recebe quantidades de íons agressivos pela atmosfera e, quando combinado com ciclos de chuva, pode resultar na penetração destes íons e a ocorrência dos processos de degradação. (SANDBERG, 1999; POUPARD et al., 2006; MA; LI; WANG, 2008; YUAN et al., 2009; MA; LI; WANG, 2010; CHEEWAKET; JATUEAPITAKKUL; CHALEE, 2010)

De maneira geral, quanto maior for a concentração desses íons em contato com uma estrutura de concreto armado, maior será o potencial de degradação destes elementos. Maiores teores de íons cloreto em contato com a armadura possuem um maior potencial de interagir com o filme de passivação e conseqüentemente um maior potencial para iniciar o processo de corrosão. Ainda, uma maior concentração de íons sulfato no interior do concreto tende a formar, de maneira mais acentuada, compostos expansivos. (LIMA; MORELLI, 2012)

A camada de concreto entre o aço carbono e o ambiente é denominada de revestimento. Este revestimento atua de duas maneiras distintas sobre a vida útil do metal, sendo a primeira, a formação de uma barreira física entre o ambiente externo, que pode conter íons agressivos, e o aço, resultando em um bloqueio ou dificultando a penetração destes agentes de degradação para o interior do concreto, sendo influenciado por fatores como a sua porosidade e composição. O segundo modo de atuação é a proteção química, onde, devido ao elevado pH, em torno de 12,5, proporcionado pela matriz cimentícia, é formada uma camada de passivação sobre o metal, dificultando o início do processo de corrosão. (POURSAEE, 2016)

Deste modo, de forma a conferir uma espessura de revestimento adequada, a norma ABNT NBR 6118:2014 estipula revestimentos mínimos a serem aplicados de forma a manter a sanidade do conjunto aço e concreto pelo maior tempo possível, impedindo ou dificultando a ação dos agentes agressivos.

Na Tabela 1 estão dispostos os dados relativos a classificação de agressividade de acordo com o ambiente no qual a estrutura está inserida.

Tabela 1: Classes de agressividade ambiental (CAA)

Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural	Insignificante
		Submersa	
II	Moderada	Urbana ^{a, b}	Pequeno
III	Forte	Marinha ^a	Grande
		Industrial ^{a, b}	
IV	Muito forte	Industrial ^{a, c}	Elevado
		Respingos de maré	

^a Pode-se admitir um microclima com uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

^b Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (uma classe acima) em obras em regiões de clima seco, com umidade média relativa do ar menor ou igual a 65 %, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos ou regiões onde raramente chove.

^c Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Fonte: NBR 6118 (2014).

A partir da Tabela 2, são obtidas, então, as classes de agressividade dos ambientes, com as quais é possível auferir os valores do cobrimento de armadura necessário nas estruturas de concreto armado, de acordo com o tipo de elemento estrutural e modo de confecção, demonstrando o potencial mais elevado de degradação de ambientes marítimos quando comparado a ambientes urbanos ou rurais.

Tabela 2: Cobrimento nominal em função da classe de agressividade ambiental, tipo de estrutura e tipo de componente estrutural.

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV
		Cobrimento nominal			
Concreto armado	Laje	20	25	35	45
	Viga/pilar	25	30	40	50
	Elementos estruturais em contato com o solo	30		40	50
Concreto protendido	Laje	25	30	40	50
	Viga/pilar	30	35	45	55

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 6118 (2014).

Desta forma, a espessura da camada de concreto utilizada revestindo a armadura é de vital importância quando se trata da vida útil deste material, visto que um cobrimento insuficiente pode resultar na iniciação do processo de corrosão anterior, se comparado a um cobrimento adequado.

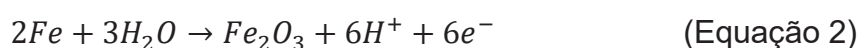
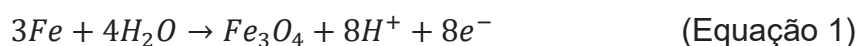
2.2. CORROSÃO METÁLICA

A utilização de concreto em conjunto com o aço carbono constituiu um marco em suas aplicações, uma vez que, devido a suas propriedades, estes materiais se complementam, o concreto por fornecer proteção física e química para o metal e este por ter elevada resistência à tração por área transversal quando comparado ao concreto. A proteção física está relacionada com a camada que envolve a armadura, proporcionando uma barreira entre ela e o ambiente, já a proteção química está relacionada diretamente com a passivação da armadura. (HELENE, 1986; KOLEVA et al., 2008)

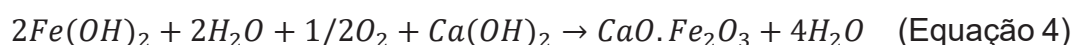
Quando inserida no interior do concreto armado, a armadura de aço carbono passa por um processo de passivação proporcionado pela alcalinidade do concreto, resultante da presença de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou portlandita e dos álcalis do cimento que também contribuem para a manutenção do pH entre 12 e 13. (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2011)

De acordo com o relatado por Fan; Szklarska-Smialowska (1985); Hansson (1984); Sánchez et al. (2007), nestas condições de pH, na superfície do metal serão formadas finas camadas, que resultam de reações anódicas com o oxigênio e a água

disponíveis, de óxidos e hidróxidos, onde a hematita (Fe_2O_3) seria formada na camada mais interna, a magnetita (Fe_3O_4) seria formada na camada imediatamente superior. Por fim, de acordo com Pellizzer (2015) e Poursaee (2016), uma camada de hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) poderia se formar, constituindo uma camada protetiva que retarda a ocorrência da corrosão, pois dificulta o contato entre a água e os óxidos do filme de passivação, e mantém-se estável nas condições proporcionadas pela matriz cimentícia, como demonstrado nas Equações de 1 a 3.



No interior do concreto, este filme se mantém estável devido a ação da portlandita ($Ca(OH)_2$), presente em grande quantidade na matriz cimentícia, principalmente nas primeiras idades, que além de elevar o pH ao redor do metal, reage com os compostos formados em sua superfície produzindo ferrato de cálcio, como demonstrado na Equação 4. (HELENE, 1986; SÁNCHEZ et al., 2006)



Porém, a estabilidade deste filme de passivação pode ser fragilizada com a alteração de algumas propriedades do ambiente no qual o metal está inserido, como alterações de pH, temperatura, ocorrência de íons agressivos e disponibilidade de água e oxigênio, possibilitando, assim, o início de um processo de degradação metálica, conhecido como corrosão. (NEVILLE, 2011)

O processo de corrosão de armaduras ocorre devido a ação eletroquímica, em meio aquoso, de agentes do ambiente no qual o metal está inserido, tendo como agravante a ação de esforços mecânicos sobre o material. Um dos principais fatores que torna o processo corrosivo no aço do concreto armado perigoso é a alteração, pontual ou contínua, na seção transversal deste, provocando efeitos como redução na carga de ruptura e redução da tensão de escoamento do aço. (HELENE, 1986; MORENO et al., 2004)

Na natureza, os metais são comumente encontrados combinados com outros elementos formando compostos como óxidos, sulfatos e até mesmo hidróxidos. Desta forma, para que eles possam ser utilizados, é necessário aplicar um processo de extração. Neste processo, uma quantidade de energia é aplicada de modo a induzir um processo de redução, aumentando seu estado de energia. Como diversos elementos na natureza, o metal tende a retornar ao seu estado de menor energia,

liberando-a de forma espontânea. Este processo, oposto a redução, corresponde a oxidação metálica, indicando um processo de corrosão onde ocorrem alterações no metal. (ANDRADE, 1992)

A fim de possibilitar a ocorrência destas reações de oxidação, existem alguns componentes essenciais ao sistema, tal como a presença de um eletrólito, uma diferença de potencial e a disponibilidade de oxigênio. (NESIC; POSTLETHWAITE; OLSEN, 1996; MARUYA et al., 2003; POPOVA et al., 2003)

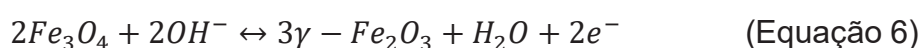
Substâncias que possuam a capacidade de conduzir uma corrente elétrica devido a presença de íons dissolvidos podem ser consideradas eletrólitos. A solução de poros no concreto possui, dentre outros compostos, portlandita, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), configurando, então, esta solução de poros como um eletrólito no caso da corrosão de armaduras de aço carbono inseridas no concreto armado. (KRANC; SANGUÉS, 1990; ANDRADE et al., 2001)

De acordo com o apresentado por Poon; Kou; Lam (2006), dependendo das condições de moldagem e dos materiais utilizados, o teor de porosidade do concreto pode chegar a mais de 8% do volume total, permitindo, desse modo, que o oxigênio entre em contato com o metal, possibilitando a ocorrência de reações e, dessa forma, a formação tanto do filme passivo quanto do início do processo de corrosão.

Como um dos requisitos para a ocorrência do processo de corrosão em um metal, é necessária a existência de uma diferença de potencial, configurando uma pilha eletroquímica. Para a formação desta pilha, é necessária a presença de um ânodo, polo negativo, de um cátodo, polo positivo, e de um elemento condutor, que pode ser suprido pela própria barra metálica. Desta forma, devido a diferença de potencial entre os dois polos, haverá fluxo eletrônico, dando início ao processo de corrosão. (OZBOLT; BALABANIC; KUSTER, 2011)

A formação destes polos no metal pode estar relacionada com diversas causas, tal como a concentração iônica diferencial em determinadas regiões. Isto induz a presença de uma carga eletrônica positiva ou negativa que pode resultar na formação de correntes ou até mesmo variações na seção do aço que, devido ao contato diferencial com os diferentes compostos presentes da matriz cimentícia também pode induzir a formação de polos. Além disso, uma situação que pode resultar na formação de uma pilha eletrolítica é a utilização de dois ou mais metais diferentes, uma vez que, devido às diferentes interações entre si, podem iniciar o processo corrosivo. (ANDRADE et al., 2001; OZBOLT; BALABANIC; KUSTER, 2011)

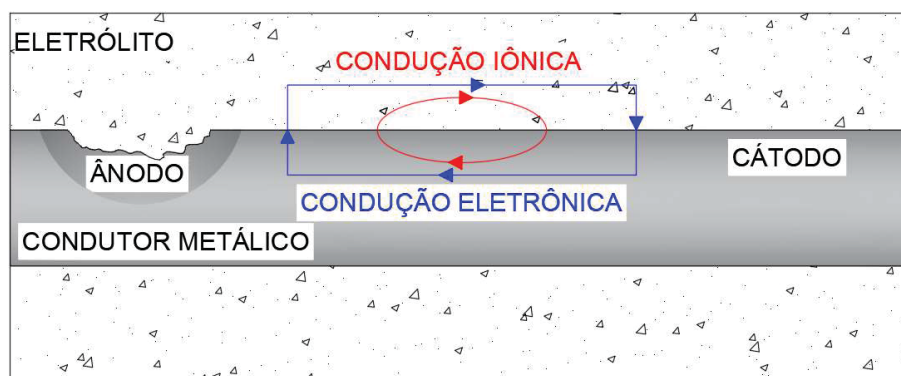
Conforme demonstrado por Sánchez et al. (2007), a disponibilidade iônica e o potencial anódico ou catódico podem interferir nos compostos formados no filme passivo sobre o aço. Na Equação 5 está descrito o processo que ocorre em potenciais catódicos, com a tendência de formação de hidróxido ferroso em detrimento à magnetita. Nas Equações 6 e 7 estão ilustrados os processos que ocorrem quando na presença de um potencial anódico, variando principalmente entre hematita e hidróxido férrico.



Esta variação na formação de compostos constitui um mecanismo onde há a movimentação de elétrons, podendo, então, ser responsável pelo acúmulo de cargas em determinadas regiões, induzindo a formação de polos, sendo uma das potenciais causas precursoras do processo de corrosão.

Uma vez que estão definidos os polos, catódico e anódico, assim como existe um eletrólito envolvendo-os e a disponibilidade de oxigênio, pode ser iniciada a corrosão do metal onde, no caso do concreto, a solução de poros da matriz cimentícia vai atuar como eletrólito e a barra de aço carbono como elemento condutor de corrente, como ilustrado na Figura 2. (SILVA, 2006a)

Figura 2: Formação de pilha, com o concreto funcionando como eletrólito, levando a corrosão da armadura metálica.



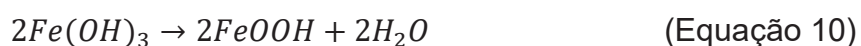
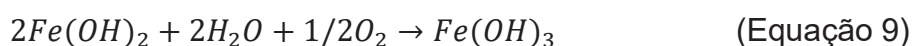
Fonte: Adaptado de Silva (2006a).

Nas regiões onde há a formação de um ânodo, ocorrem as reações de oxidação do ferro, liberando elétrons para o meio. Neste local, ocorrerá a diminuição

da seção do material, uma vez que os íons Fe^{2+} resultantes serão direcionados para o cátodo. Na região catódica é onde ocorrerão as reações de redução, principalmente com a participação do oxigênio, liberando íons hidroxila (OH^-) que serão direcionados para o ânodo. (GENTIL, 2011)

Assim que é iniciado o processo de corrosão na armadura do concreto, ocorrem também os efeitos na matriz cimentícia, onde, na presença de oxigênio e água, os íons de ferro inerentes ao metal são removidos e combinados com as moléculas aquosas da solução eletrolítica. Isto ocasiona o surgimento de subprodutos cuja tendência é se acumular na superfície do metal e depositar-se nos poros presentes em torno da barra metálica, inclusive nas proximidades do cátodo, uma vez que a hidroxila tem menor mobilidade que o ferro devido ao seu maior tamanho e massa quando comparada ao íon Fe^{2+} . (TERRADILLOS; LLORCA; GÓMEZ, 2008)

Como demonstrado por Fernández (2008), durante a movimentação dos íons Fe^{2+} e OH^- , estes podem se encontrar, depositando hidróxido ferroso na superfície do metal, como demonstrado na Equação 8. Este hidróxido ferroso formado tem baixa solubilidade e, em ambientes com disponibilidade de oxigênio, reage com este formando outros compostos como o hidróxido férrico, como demonstrado nas Equação 9, e também pode haver a formação de goethita (α - $FeOOH$), como na Equação 10.



A goethita formada pode passar ainda por processos de transformação de acordo com as condições do meio, rearranjando a sua estrutura cristalina, podendo se transformar inclusive em lepidocrocita (γ - $FeOOH$) e akaganita (β - $FeOOH$).

A formação e deposição do hidróxido férrico e da goethita ou suas variáveis na superfície do metal pode resultar em graves prejuízos, se este estiver inserido no interior do concreto, uma vez que, estes compostos têm como característica serem expansivos induzindo a ocorrência de tensões trativas que podem resultar na fissuração da matriz cimentícia. (KOLEVA et al., 2008)

Esses hidróxidos se formam em camadas e são responsáveis por causar a microfissuração da matriz cimentícia, uma vez que, com esta característica, impedem ou resultam em alterações na formação de uma película de proteção, além de se acumularem nos poros e vazios da pasta com tendência expansiva. Resultante do

crescimento destes óxidos até não haver mais espaço, há a geração de tensões trativas sobre a matriz cimentícia que, quando superior às suas resistências mecânicas, tende a fissurar. (SILVA, 2006b; KOLEVA et al., 2008)

A corrosão da armadura pode ser assemelhada a uma corrosão eletroquímica em meio aquoso, porém, pelo fato de o metal estar inserido em uma matriz cimentícia, somente as interligações entre os poros do concreto podem fornecer oxigênio e água para que ocorram as reações de oxidação. Assim, é possível inferir que a corrosão da armadura do concreto armado só ocorre na presença de água ou em ambientes com umidade relativa acima de 60%, excluindo, então, concretos secos, já que não haverá formação de um eletrólito, e concretos densos, já que não haverá poros suficientes para que o oxigênio chegue a superfície do metal. (RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2012)

Como consequência desse processo de degradação da armadura, há a redução da seção de metal, ocasionando assim que a estrutura não resista aos esforços para os quais fora projetada, implicando na necessidade de manutenção ou até mesmo de substituição, ocasionando um prejuízo econômico. (CALLISTER Jr., 2002; FERNANDÉZ, 2008; SILVA, 2006b)

Diversos fatores podem estar relacionados com a ocorrência da corrosão, influenciando o seu aparecimento, a velocidade com que ocorre e também seu modo de ação. Dentre estes fatores é possível destacar algumas características que exercem maiores influências, como a temperatura, os tipos de cimento utilizados na confecção do concreto, a relação água/cimento, o local de aplicação da estrutura e o revestimento adotado. (HELENE, 2004)

A velocidade de corrosão é um dos fatores mais influenciados pelo aumento da temperatura, uma vez que sua elevação pode resultar no incremento da velocidade de movimentação e da mobilidade iônica. Também, uma diminuição brusca de temperatura pode resultar na nebulização da umidade, criando regiões de condensação elevando o teor de umidade que pode se depositar e futuramente, com o aumento da temperatura ou quando o teor de umidade crítico seja atingido, dando início ao processo. (POPOVA et al., 2003; YURT et al., 2004)

A utilização de adições pozolânicas no cimento Portland, como a sílica ativa ou a cinza volante, e também de filler, como escória de alto forno, têm como um dos objetivos a densificação da matriz cimentícia. Esta densificação atua como um elemento que dificulta a penetração de agentes agressivos e refina as interconexões

entre os poros, dificultando o acesso de água e oxigênio até a superfície metálica. (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a quantidade de água utilizada para a confecção do concreto influencia de diversas maneiras, como por exemplo alterando a trabalhabilidade e a coesão da mistura, e em diferentes propriedades do concreto, como na resistência à compressão e na porosidade. A porosidade pode, ainda, ser observada quanto as interconexões entre os seus vazios, uma vez que, quanto mais conectados estiverem, maior será a facilidade de penetração de uma agente externo para o interior do concreto. Essa porosidade e interconectividade entre os poros têm relação direta com a disponibilidade dos elementos necessários para a ocorrência das reações químicas na superfície do metal, pela disponibilidade de reagentes, influenciando a probabilidade de ocorrência, assim como na velocidade do processo de degradação do metal.

O ambiente e o revestimento utilizado no elemento de concreto armado são de fundamental importância para a corrosão visto que, se neste ambiente houver a disponibilidade de agentes agressivos e o revestimento utilizado for insuficiente para impedir o acesso destes agentes agressivos até a superfície do metal, poderá ocorrer a despassivação da armadura e o conseqüente início do processo de corrosão. De acordo com Balonis et al. (2010), a penetração destes compostos, principalmente de íons cloreto, é um agravante para a deterioração do metal, uma vez que, estes íons podem reagir diretamente com o ferro resultando na degradação deste material.

2.3. EXPOSIÇÃO AOS ÍONS CLORETO

Como visto anteriormente, o processo de corrosão de armaduras e a conseqüente redução em sua seção são fatores que podem levar ao comprometimento da estabilidade estrutural do elemento, influenciando diretamente na redução da vida útil de estruturas de concreto reforçado com aço, sendo agravados quando há a presença de íons cloreto. (SOUZA, 2005; CERQUEIRA et al., 2012)

Para que haja a disponibilidade destes íons no interior do concreto, é necessário que haja uma contaminação do material, ocorrendo por meio de fontes externas ou pela incorporação à massa, na dosagem. A penetração por fontes externas pode ocorrer de diversas formas, tais como solos contaminados, água do mar em regiões de respingo ou variação de maré, zona de atmosfera marinha ou até

mesmo pela contaminação por resíduos de processos industriais contendo cloretos em sua composição. Como fontes internas de contaminação da massa de concreto, os íons podem ser provenientes tanto da água de amassamento contaminada quanto da utilização de agregados que contenham cloro em sua composição. (THOMAS, 1996; GLASS; BUENFELD, 2000; ANGST et al., 2009)

2.3.1. Penetração de íons cloreto

Fatores como o teor de porosidade e a interconexão entre esses poros influem diretamente na facilidade de penetração destes compostos agressivos, influenciando no seu potencial de degradação. Por ser um íon pequeno, com raio de 1,81 Å, quando comparado aos íons sulfato, com raio de 2,44 Å, o cloreto tem a capacidade de atingir profundidades superiores e em concentrações mais elevadas com um tempo menor de exposição. (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; CHEN; MAHADEVAN, 2008)

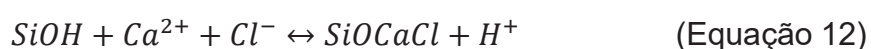
A penetração dos íons cloreto pode ocorrer por meio de diversos processos, como a difusão, que consiste na movimentação dos compostos de uma região com maior concentração para uma de menor concentração; a permeabilidade, relacionada com o gradiente de pressão, ocorrendo a movimentação dos íons através do concreto pelos seus poros juntamente com a água; migração iônica, promovida pela diferença de eletronegatividade dos materiais componentes do concreto; ou pela absorção capilar de água contendo íons cloreto. (FARNAM; WASHINGTON; WEISS, 2015; MORENO et al., 2004)

A penetração de cloretos pelo processo de permeabilidade, quando há o avanço pelos poros do material, consiste em um dos processos mais importantes para a degradação do concreto, uma vez que permite a esses íons ingressarem mais rapidamente para seu interior. (XI; BAZANT, 1999; COSTA; APPLETON, 1999; APOSTOLOPOULOS; PAPADAKIS, 2008)

Uma vez dentro do concreto, os íons cloreto podem estar presentes de três maneiras distintas: I - sendo adsorvidos por produtos de hidratação do cimento; II - ligando-se quimicamente a compostos da pasta; III - permanecendo livres no interior da matriz cimentícia: (GLASS; BUENFELD, 2000; CHEN; MAHADEVAN, 2008; FARNAM; WASHINGTON; WEISS, 2015)

I – Durante o processo de hidratação do cimento, diversos compostos são formados, como por exemplo o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo

este um dos grandes responsáveis pela resistência mecânica do concreto. O C-S-H possui grupos silanol (SiOH) em sua superfície que, em ambientes altamente alcalinos, tende a manifestar uma superfície com potencial negativo, como descrito na Equação 11. Este potencial negativo em conjunto com os íons Ca^{2+} provenientes do C-S-H resultam na atração de íons cloreto que estejam disponíveis na matriz por alguma contaminação, adsorvendo-os em sua superfície como ilustrado na Equação 12. (BEAUDOIN; RAMACHANDRAN; FELDMAN, 1990; ELAKNESWARAN; NAWA; KURUMISAWA, 2009)



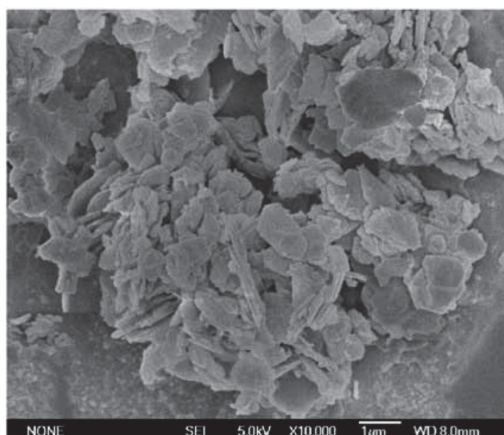
II – A presença de íons cloreto no interior do concreto pode levar a interações entre este íon e os compostos da pasta, como o aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$), ou C_3A , ou com fases hidratadas de aluminato de cálcio. Ao penetrar no concreto, geralmente o cloreto está na forma de um sal, sendo o mais comum o cloreto de sódio (NaCl). Este sal, ao entrar em contato com a portlandita, reage de acordo com a Equação 13, formando cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e liberando íons hidroxila. A partir deste processo, o cloreto de cálcio reage com o C_3A formando sal de Friedel de acordo com a Equação 14. (SURYAVANSHI; SCANTLEBURY; LYON, 1996; GLASSER; MARCHAND; SAMSON, 2008; BALONIS et al, 2010)



Estes sais formados tendem a manter uma geometria em formato de placas, como ilustrado na Figura 3, porém, essa morfologia pode ser alterada de acordo com as condições de formação e disponibilidade dos compostos. (MA et al., 2009)

Durante as interações dos íons cloreto com a matriz cimentícia existe, ainda, a possibilidade deste íon reagir com os produtos de hidratação do ferroaluminato de cálcio (C_4AF), formando um composto análogo ao sal de Friedel, porém com ferro em sua composição, formando um composto análogo a este. (SURYAVANSHI; SCANTLEBURY; LYON, 1996; CSIZMADIA; BALÁZS; TAMÁS, 2001)

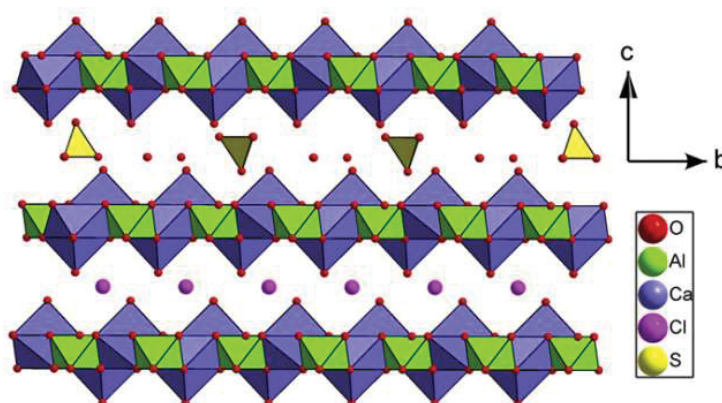
Figura 3: Micrografia de sais de Friedel.



Fonte: Ma et al. (2009).

Da mesma maneira, na presença de íons sulfato, o C_3A outrora utilizado para a formação dos sais de Friedel pode ser disponibilizado induzindo a formação de cristais de etringita ou formando compostos denominados de sais de Kuzel ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CaCl_2 \cdot 11H_2O$). Estes sais, assim como os sais de Friedel, possuem estrutura cristalina e pertencem à família dos hidróxidos duplos lamelares (LDH), como ilustrado na Figura 4.

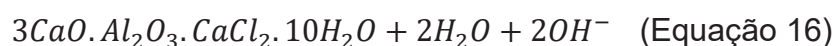
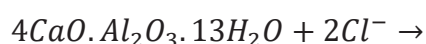
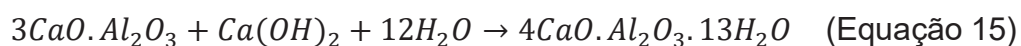
Figura 4: Representação estrutural do sal de Kuzel.



Fonte: Mesbah et al. (2011).

Como relatado por Suryavanshi; Scantlebury; Lyon (1996); Bothe; Brown (2004), nem sempre o cloreto de sódio reage diretamente com estes compostos, nesta ocasião, o aluminato tricálcico reage com a portlandita

formando compostos de alumínio hidratados (C_4AH_{13}), como demonstrado na Equação 15. Estes compostos formados, na presença de íons cloreto, tendem a liberar um íon hidroxila substituindo-a por um íon cloreto, como representado na Equação 16, configurando uma troca iônica, promovendo a formação de sais de Friedel.

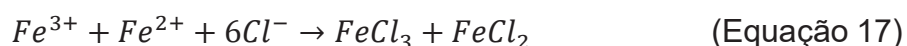


A formação de sais de Friedel no concreto, apesar de consumir compostos da pasta, tende a reduzir o potencial de penetração dos íons cloreto para o interior da matriz cimentícia, uma vez que estes compostos podem se depositar nos poros, preenchendo-os, e dificultando a passagem dos íons. Porém, devido a sua não expansibilidade, não há a formação de tensões trativas como no ataque por sulfatos. (SILVA, 2006a)

III – Ao penetrar no concreto, parte do íons cloreto permanece sem reagir com os compostos da matriz cimentícia, permanecendo livres. Estes íons tendem a penetrar cada vez mais para o interior do material, percorrendo seus poros até que atinjam a armadura metálica. (HELENE, 2004)

2.3.2. Corrosão por cloretos

De acordo com Helene (2004); Bouteiller et al. (2012), ao entrar em contato com a superfície da armadura no interior do concreto, inicia-se o processo de fragilização da camada passiva do aço. Esta fragilização por íons cloreto ocorre a partir de uma competição entre os íons cloreto e os íons hidroxila na formação de compostos, concentrando-se em uma determinada região, resultando na formação de um polo anódico. Com a reação entre o ferro e o cloro há a formação de um produto solúvel, o cloreto de ferro, como apresentado na Equação 17.

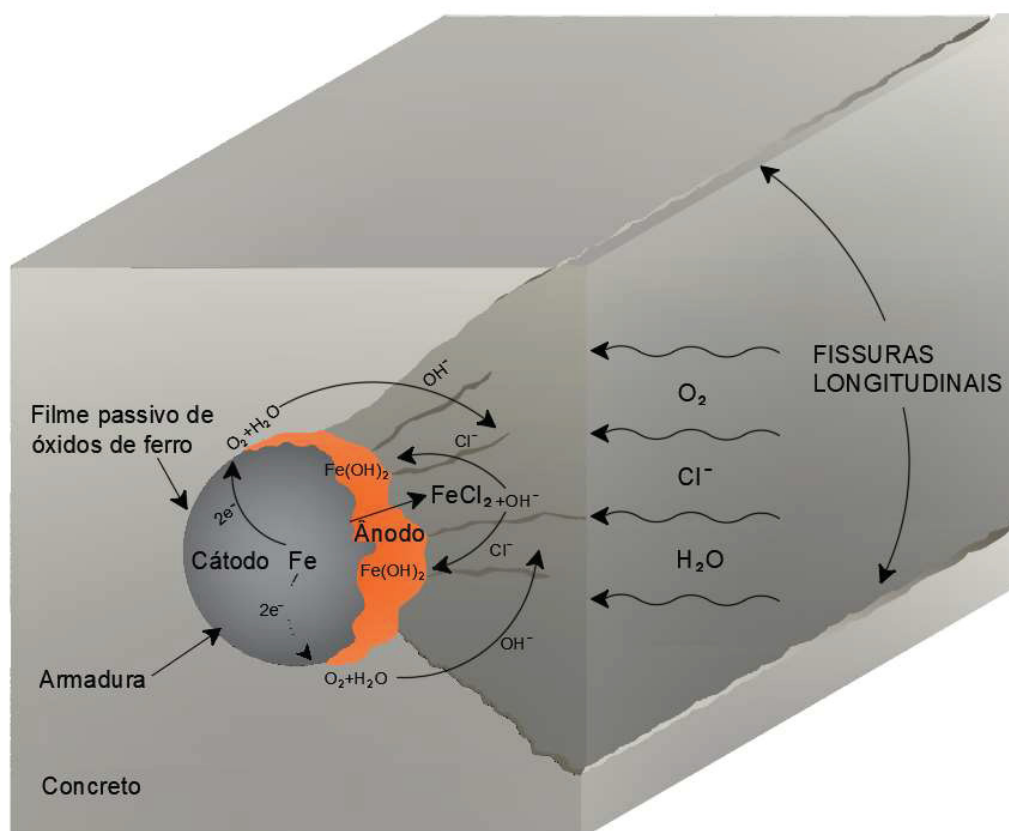


Estes compostos formados são estáveis em baixo pH, como no local de fragilização, porém, devido à alta concentração neste local, por difusão estes produtos tendem a migrar do ânodo para a região catódica. (MARCOTTE, 2001)

Neste processo, como os compostos de cloreto e ferro tornam-se instáveis em pH mais elevado, estes se dissociam liberando íons cloreto e Fe^{2+} , que pode

interagir com as hidroxilas presentes formando hidróxidos de ferro, que se depositam na superfície metálica. Os íons cloreto liberados podem reagir mais uma vez com o ferro da armadura, resultando em um ciclo de reações, como ilustrado na Figura 5. (SAREMI; MAHALLATI, 2002)

Figura 5: Esquema de despassivação da armadura por íons cloreto sendo reciclados para novas reações.



Fonte: O autor (2019).

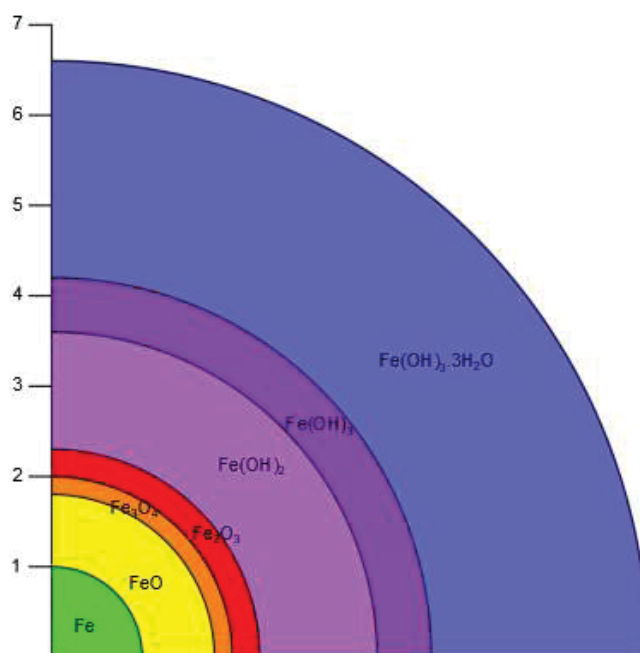
Durante a penetração dos íons cloreto, pode, ainda, ocorrer a reação do ferro com o oxigênio, induzindo a formação de mais óxidos e hidróxidos de ferro, com volume que podem chegar a ser quatro vezes maior que o íon ferro que, no interior do concreto, podem exercer tensões internas induzindo a fissuração deste material e a propagação do processo de degradação. (ANDRADE, 2001; AHMAD, 2003)

A presença destes novos produtos aderidos à superfície do metal implica em algumas alterações no comportamento deste com relação a massa de concreto no qual está inserido. Uma dessas alterações é o acréscimo da aderência entre as barras de aço corroídas e o concreto, justificado pela modificação da superfície com a criação

de novos pontos de atrito. Este aspecto, embora possa parecer positivo, pode ser prejudicial à estabilidade da estrutura, visto que, como esses novos pontos de atrito são formados por produtos de corrosão que nem sempre estão completamente aderidos ao metal, podendo ser destacados, esse incremento pode não representar o comportamento real da estrutura. (BALONIS et al., 2010; KOLEVA et al., 2008)

Os diversos óxidos e hidróxidos formados como produto da corrosão podem variar, dentre diversas propriedades, no seu volume. Na Figura 6 estão ilustrados alguns dos produtos obtidos a partir da corrosão do ferro com seus respectivos volumes relativos.

Figura 6: Volumes relativos do ferro e de alguns de seus produtos de corrosão.



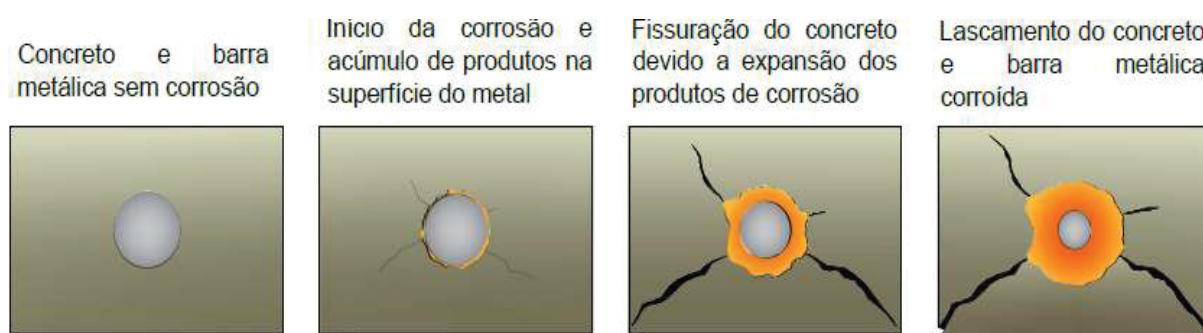
Fonte: Adaptado de Cascudo (1997).

Como o concreto em seu estado endurecido não possui espaço para suportar alterações de volume em seu interior, esses produtos de corrosão formados tendem a exercer pressões sobre a matriz cimentícia resultando em tensões de tração, atingindo valores superiores a 34 MPa, as quais o concreto convencional nem sempre está preparado para suportar, ocasionando a sua fissuração. (KOLEVA et al., 2008)

A abertura dessas fissuras é um processo contínuo, aumentando com a continuidade das reações que ocorrem resultantes da corrosão. Com o decorrer deste

processo, as fissuras que surgem podem atingir a superfície do concreto, o que pode induzir o lascamento e o deslocamento deste, de acordo com o demonstrado na Figura 7, comprometendo sua integridade e possibilitando a penetração de ainda mais íons agressivos intensificando cada vez mais a corrosão da armadura. (ANDRADE, 2001; KOLEVA et al., 2008; SILVA; LIBORIO, 2006)

Figura 7: Efeitos dos produtos expansivos das reações de corrosão.



Fonte: Adaptado de Helene (2004).

O aparecimento das fissuras na superfície do concreto devido a corrosão metálica possui características que permitem a sua identificação como resultado deste processo corrosivo. Uma das possíveis características é o posicionamento destas no mesmo sentido das armaduras corroídas, como resultado do contínuo processo corrosivo ao longo de toda a barra.

Outra característica que pode ser identificada, com ou sem a formação de fissuras, é o aparecimento de manchas com coloração avermelhada, atribuídas aos hidróxidos formados que podem migrar para a superfície.

Além das influências que a corrosão metálica causa na matriz cimentícia, um dos fatores mais prejudiciais para o elemento estrutural é a diminuição da seção de armadura como resultado da movimentação dos íons ferro. Esta alteração na seção transversal resulta em mudanças indesejáveis em algumas propriedades mecânicas, como a redução da tensão de escoamento do aço e a diminuição da resistência à tração e compressão deste material. (ANDRADE, 1992)

2.3.3. Efeitos nas propriedades mecânicas

Em um estudo conduzido por Lee; Cho (2009), foram avaliadas as alterações nas propriedades mecânicas em barras de aço carbono inseridas no concreto, sujeitas ao processo de corrosão induzida pela passagem de corrente elétrica e pelo ataque por íons cloreto.

Como resultado deste experimento verificou-se que, enquanto a corrosão por indução tende a corroer a barra uniformemente, a presença de íons cloreto induz preferencialmente a formação de pontos de corrosão, chamados de “pitting”. Estes autores propuseram, ainda, equações que correlacionam o grau de corrosão de uma peça metálica e as alterações nas propriedades mecânicas do aço, onde verificou-se que, para um percentual de corrosão de 30%, o metal pode apresentar uma perda de 45% de resistência à tração e seu módulo de elasticidade pode ser reduzido em mais de 30%, quando comparado a um metal não corroído. (LEE; CHO, 2009)

O estudo desenvolvido por Apostolopoulos; Demis; Papadakis (2013), que analisou propriedades como perda de massa, resistência à tração e alongamento de barras de aço carbono recobertas por concreto submetidas a exposição em câmara salina de cloretos por 120 dias. Na última idade de análise, verificou-se uma perda de massa de 13% e uma queda na resistência à tração de 30% em relação as amostras de controle.

Estes resultados corroboraram com os dados obtidos por Apostolopoulos; Papadakis (2008), que testaram corpos de prova de concreto com barras de aço em seu interior submetidos a exposição em câmara de névoa salina e observaram um decréscimo de 10% de massa total das barras para 60 dias de exposição implicando em uma redução de 60% dos valores obtidos para a ruptura da barra por alongamento.

No concreto, pode ocorrer o efeito de tamponamento dos poros, resultante da formação de sais de Friedel em seu interior. Com esse tamponamento, a penetração de gases e líquido pelo concreto é prejudicada, funcionando com um retardador da penetração de agentes agressivos.

Farnam; Washington; Weiss (2015) conduziram um experimento onde corpos de prova de argamassa foram expostos a soluções saturadas de cloreto de cálcio (CaCl_2). Após duas semanas de contato com a solução agressiva com 30% de concentração em massa de CaCl_2 , os corpos de prova apresentaram uma redução de 80% nos valores de absorção.

A presença de íons cloreto na forma de sal também pode implicar em alterações nas propriedades do concreto. De acordo com Cabrera (1996); Mu et al. (2002), quando submetido a ciclos de congelamento e descongelamento na presença de soluções de NaCl, o concreto pode ser submetido a perda de massa devido a expansão e retração dos compostos formados em seus poros podendo atingir valores até 200% maiores quando o mesmo concreto é submetido aos mesmos ciclos porém somente na presença de água.

A penetração de íons cloreto no interior do concreto pode afetar tanto as características da matriz cimentícia por meio da formação de compostos como sais de Friedel quanto pela despassivação da armadura e indução do processo de corrosão no metal. Dessa forma, a identificação rápida e eficaz do ingresso desses agentes agressivos no concreto é de fundamental importância para a um diagnóstico adequado e a elaboração de um processo de contenção da penetração e recuperação da estrutura atingida.

2.3.4. Identificação dos produtos resultantes do ataque

A identificação do ataque por cloretos pode ser um procedimento complexo que envolve diversos fatores, como o tempo de exposição aos agentes agressivos, a concentração destes no ambiente, a disponibilidade de outros reagentes, como o oxigênio e a umidade, e o envolvimento de outros processos de degradação, como a presença de íons sulfato e a carbonatação.

Um dos métodos adotados para a predição da vida útil, assim como da durabilidade restante do concreto é a estimativa da intensidade do ataque resultante da penetração de íons na matriz cimentícia. Este mecanismo visa avaliar o tempo de vida útil restante para a estrutura ou o tempo para os agentes agressivos atingirem a armadura e iniciarem sua corrosão, considerando fatores como a difusão dos íons pelos poros do concreto assim como seus mecanismos de penetração, as características do ambiente externo como a concentração iônica e as condições de utilização da estrutura. (SONG; LEE; ANN, 2008; ANDRADE et al., 2013; MEDEIROS-JUNIOR et al., 2015)

Visando avaliar o comportamento e a durabilidade de uma estrutura de concreto armado pela penetração dos íons cloreto e pela degradação, Medeiros-Junior et al. (2015), compararam a penetração de cloretos prevista por modelagem

considerando a penetração de íons cloreto por difusão com perfis medidos experimentalmente. Por meio desta análise verificou-se que os modelos propostos para a penetração de cloretos não levam em consideração um fator de extrema importância, que o posicionamento da estrutura assim como sua orientação em relação à direção preferencial dos agentes agressivos influenciam diretamente na disponibilidade destes e seu ingresso no material, dificultando sua comparação com estruturas reais.

Outra alternativa na medição destes ataques é a utilização de equipamentos de monitoramento e identificação do ataque por íons cloreto de maneira indireta, pelas alterações que ocorrem nas propriedades do concreto ou do metal.

Conforme Noort; Hunger; Spiesz (2016), a intensidade e a velocidade com que os íons cloreto são capazes de transpor a matriz cimentícia são de extrema importância na severidade dos danos causados por esse processo de degradação e estão diretamente relacionados com a permeabilidade do material, pela facilidade com que estes íons avançam para o seu interior. Assim, foi proposto um método em que a resistividade elétrica dos corpos de prova foi obtida pelo método dos dois eletrodos, com o posicionamento destes em faces paralelas de corpos de prova cúbicos e comparada com o ensaio de migração de cloretos.

Este método foi avaliado levando-se em conta fatores como a relação água/cimento e a quantidade de finos contida na mistura, assim como o tipo de cimento utilizado, visando identificar padrões no comportamento observado por ambas as técnicas. Foi possível obter uma correlação direta, de 87%, entre os valores de resistividade pelo método dos dois eletrodos e o ensaio de migração de cloretos, sendo, então, possível a utilização do primeiro como alternativa no monitoramento da permeabilidade como parâmetro do ingresso de íons cloreto. (NOORT; HUNGER; SPIESZ, 2016)

Em um estudo realizado por Jin et al., (2017), foi utilizado um compósito a base de grafeno e cimento, que foi inserido no interior de corpos de prova de argamassa, de modo a possibilitar o monitoramento do ingresso de íons cloreto, sendo que para o monitoramento, foram realizadas leituras de resistividade dos corpos de prova com o auxílio de um potenciostato de duas células. Assim, verificou-se que, com o avanço da penetração dos íons cloreto, a condutividade aumentou para uma mesma relação água/cimento devido à condutibilidade elétrica exercida entre a solução de poros com cloretos e o grafeno, indicando o seu potencial no monitoramento de

estruturas de concreto armado, posicionadas em ambientes que contenham agentes agressivos em sua composição.

Deste modo, a pesquisa apresentada por Jin et al. (2017), reforçou a capacidade de utilização de métodos não destrutivos no monitoramento do avanço do ataque causado por íons cloreto, uma vez que, procedimentos convencionais que demandam a realização de intervenções destrutivas para a avaliação direta da penetração e dos danos causados sobre a estrutura podem depender de um elevado esforço e tempo empenhados.

De acordo com Ye et al. (2016), a fim de representar de maneira mais significativa o processo de penetração de cloretos no concreto sob o efeito de carbonatação, foi realizado um ensaio onde esse material foi exposto a ciclos de secagem e molhagem com diferentes carregamentos nos corpos de prova, simulando uma situação real, onde os elementos de concreto estão geralmente submetidos a esforços de compressão, a fim de avaliar a influência da carbonatação na penetração de íons cloreto.

Como resultado desse experimento, Ye et al. (2016) demonstrou que a penetração dos íons cloreto no concreto está diretamente relacionada com diversos fatores que interagem entre si. Por exemplo, os diversos mecanismos de deterioração e também das diferentes propriedades do concreto, que variam de acordo com o traço, os agregados utilizados, as adições incorporadas, o tipo de cimento empregado na sua confecção, e, ainda, das características dos esforços sob os quais o concreto está submetido.

Além disso, a fim de verificar a penetração dos íons cloreto para o interior do concreto, algumas técnicas foram desenvolvidas, sendo uma delas a aspensão de uma solução contendo nitrato de prata (AgNO_3) sobre a superfície de fratura ou região onde se deseja verificar a presença deste íon.

Esta técnica, regida pela NT BUILD 492 (1999), permite a observação de um perfil de penetração dos íons cloreto de uma maneira rápida, uma vez que a reação demora apenas alguns minutos, como demonstrado por Real et al. (2015), onde verificou-se a eficiência de diferentes soluções na identificação desse agente agressivo no concreto. No caso da solução com nitrato de prata, o teor ótimo utilizado é de 0,1 N, sendo que ao entrar em contato com íons cloreto, há a formação de cloreto de prata, que possui uma coloração esbranquiçada, e se deposita sobre a superfície, permitindo a identificação, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Precipitação de cloreto de prata (branco) e cloretos combinados (marrom).



Fonte: Medeiros; Hoppe Filho; Helene (2009).

2.4. ATAQUE POR SULFATOS

O processo de degradação do concreto pela reação da pasta de cimento com os íons sulfato (SO_4^{2-}) é uma das principais causas de deterioração deste material, sendo que o ataque por sulfatos na matriz cimentícia pode ocorrer de maneira interna, quando os agregados utilizados na confecção do concreto possuem contaminação por algum mineral, com enxofre em sua composição, que tenha tendência a se oxidar liberando íons sulfato, como por exemplo a pirita, a estanita e a calcopirita, ou pela presença de sulfatos provenientes do aglomerante ou da água utilizados em sua composição. (NEVILLE, 2004; FENG et al., 2015; PEREIRA, 2015)

A presença destes íons no interior do concreto possibilita a sua combinação com compostos cimentícios provenientes da hidratação do clínquer, implicando na formação de produtos cristalinos, como a etringita. (HOBBS; TAYLOR, 2000; SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003a; RAHMAN; BASSUONI, 2014; FENG et al., 2015; JIANG et al., 2015; PEREIRA et al., 2016)

Este ataque também pode ocorrer de maneira externa, que consiste em um processo envolvendo a movimentação de íons sulfato, presentes em soluções aquosas provenientes de águas marinhas, chuvas ácidas, dejetos industriais, águas de esgoto, resíduos de fertilizantes, entre outros, pelos poros e interconexões da matriz cimentícia e a interação destes com os componentes da pasta de cimento, a exemplo da portlandita e das fases aluminato presentes. (NEVILLE, 2004; BELLMANN; STARK, 2007)

O processo de degradação do concreto por ação do ataque por sulfatos pode apresentar diversos efeitos nocivos no material, tais como deslocamentos, perda de

resistência mecânica e trincas e fissuras resultantes do processo de formação de compostos expansivos. Esses processos podem variar em intensidade, tamanho e tempo de ocorrência de acordo com diversos fatores, tais como as características de confecção do concreto, como o seu fator água/cimento e o tipo de aglomerante utilizado e fatores como temperatura, alterações de pH, sanidade da matriz cimentícia e quantidade de íons agressivos disponíveis. (NEHDI; SULEIMAN; SOLIMAN, 2014; GHAFLOORI et al., 2015)

Ambientes marinhos possuem diversos íons presentes em sua composição, inclusive íons sulfato. Em água marinha, os teores de concentração iônica podem variar de acordo com a região analisada, porém, de acordo com Mehta e Monteiro (2014), íons sulfato e íons cloreto têm uma concentração média na costa brasileira de 3,5% em concentração de sais na água do mar.

A degradação por íons sulfato pode ser dividida entre ataque físico e ataque químico cuja ação depende das condições de exposição. Para o ataque químico, a interação dos íons sulfato com os compostos presentes no cimento hidratado resulta na formação de alguns materiais com características expansivas, como a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), que é um cristal com morfologia de agulhas aciculares, e, em casos mais avançados, a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A formação desses cristais na pasta de cimento pode acarretar na criação de tensões na matriz e, caso essas superem a resistência adquirida pelo cimento hidratado, pode ocorrer a formação de fissuras e como consequência o aumento da permeabilidade e a perda de resistência mecânica do material. (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; NEVILLE, 2004)

Para a ocorrência do ataque químico por sulfatos, é necessário que haja produtos de hidratação suficientes para reagirem com os íons sulfato, que penetraram para o interior do concreto, passando por seus poros e interconexões, resultando na formação de cristais de etringita nos espaços vazios da matriz cimentícia. A medida que o avanço dos íons agressivos progride para o interior da pasta de cimento, aumenta a disponibilidade de reagentes para a formação de produtos expansivos. Quando esses produtos preenchem os poros e entram em contato com as paredes do poro, exercem pressões que podem resultar na fissuração do material (MARDANI-AGHABAGLU; FELEKOGU; RAMYAR, 2017)

Devido ao seu volume e formato de agulhas aciculares, as etringitas, formadas pela reação entre os íons sulfato e os compostos resultantes da hidratação do cimento, podem exercer pressões sobre as paredes do poro, mesmo sem o seu

completo preenchimento, pelo contato com a sua região de menor área. (RASHAD, 2015; SAKAR et al., 2016; MARDANI-AGHABAGLU; FELEKOGLU; RAMYAR, 2017)

Como demonstrado por Beaudoin; Ramachandran; Feldman (1990); Taylor (1999), embora os cristais de etringita sejam conhecidamente responsáveis pela fissuração da matriz cimentícia, nem sempre sua presença indica que o concreto está fissurado pois, principalmente em estágios iniciais, pode ocorrer o preenchimento dos poros sem causar prejuízos à integridade do material.

O ataque físico por sulfatos é localizado, geralmente, na superfície do concreto, ocorrendo quando o sulfato, na forma de sal, é exposto a variações de temperatura e umidade. Este resulta na alternância entre as condições de hidratação dos sais de sulfato que ocasionam variações volumétricas e tendem a exercer pressões sobre o concreto caso estejam inseridos em seus poros. (NAJJAR et al., 2017)

O mecanismo resultante da degradação devido ao ataque físico por sulfatos consiste na mudança entre o sulfato de sódio anidro (Thenardita) em um decahidrato denominado de mirabilita ou sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Este processo só ocorre na presença de umidade, uma vez que consiste na hidratação da thenardita, promovendo um aumento de volume que pode ser superior a 80%. Este aumento expressivo é o principal causador das tensões no concreto quando o sal anidro é depositado em seus poros e possui água disponível. (FLATT, 2002; SCHMIDT et al., 2009)

Apesar da divisão entre o ataque físico e o ataque químico, é possível que esses processos de degradação ocorram simultaneamente em ambientes com a presença de íons sulfato, principalmente quando a contaminação é proveniente do meio externo. Isto ocorre porque, pela contaminação externa, parte dos íons sulfato penetram no concreto, reagindo e proporcionando condições para o ataque químico, e parte permanece aderida à superfície do material, ficando suscetíveis às mudanças climáticas que favorecem a ocorrência do ataque físico. (NEHDI; SULEIMAN; SOLIMAN, 2014)

Além disso, frente à contaminação proveniente do meio externo, o ataque acontece no sentido do exterior para o interior do concreto, uma vez que as camadas externas são mais atingidas, sendo degradadas, abrindo caminho para a penetração mais profunda dos íons agressivos, o que permite o avanço do processo de degradação para maiores profundidades do material. (JIANG; NIU, 2016)

A permeabilidade é um fator de extrema importância no processo de ataque externo por sulfatos, pois influencia diretamente na velocidade de transporte dos íons agressivos, que podem reagir com a pasta de cimento. Desta forma, a redução dessa propriedade pode ser considerada como um dos fatores mais importantes para prevenir este ataque, com a utilização de algumas técnicas como: a redução do fator água/cimento utilizado para a confecção do concreto; uma maior utilização de cimento na mistura; ou utilizar processos adequados de cura e adensamento do concreto. (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003)

Além destes fatores, pode-se analisar as características microscópicas que envolvem esse processo de degradação, como a presença de portlandita, ou hidróxido de cálcio, um dos principais responsáveis pelo processo. Os íons sulfato que penetraram na matriz cimentícia reagem com este composto formando sulfato de cálcio, também conhecido como gipsita, material este que tem como característica ser expansivo podendo então causar as rupturas do material no qual está inserido. (BELLMANN; STARK, 2007)

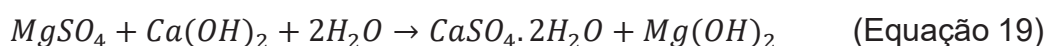
2.4.1. Processo de formação de compostos

Diversos fatores influenciam na ocorrência do ataque por sulfatos, tais como temperatura, pH do material, teor de umidade, concentração de contaminantes e disponibilidade de compostos de hidratação para reagir. Além disso, no caso do ataque externo, o coeficiente de difusão iônica para o interior do concreto é de fundamental importância na velocidade de ocorrência do processo, uma vez que influencia diretamente na disponibilidade de reagentes para as reações químicas ocorrerem. (SOUZA, 2006)

O sulfato (SO_4^{2-}) é um ânion, capaz de interagir de diferentes maneiras com os diversos cátions que podem estar presentes na matriz cimentícia, como por exemplo Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Durante sua penetração no concreto, este ânion pode estar combinado com diversos elementos na forma de sais, porém, os sais de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4) representam alguns dos mais importantes quando se trata de deterioração do concreto, uma vez que podem formar hidróxidos de sódio e magnésio, respectivamente, além dos compostos expansivos, como a etringita e a gipsita, e estão presentes em águas marinhas às quais as estruturas podem estar sujeitas. (SHAHEEN; PRADHAN, 2017)

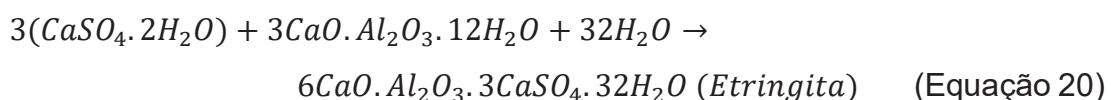
A composição do cimento Portland adotado na confecção do concreto influi de diferentes maneiras para cada solução agressiva de sulfatos, a exemplo de Basista; Weglewski (2009), que observaram a maior influência de um elevado teor de C₃A no cimento para a interação com o sulfato de sódio, enquanto misturas com sulfato de magnésio tem um maior poder de degradação em cimentos com menores teores de C₃A na mistura.

Ao penetrar em quantidades suficientes, os íons sulfato tendem a reagir com compostos do cimento Portland, principalmente com o aluminato tricálcico (C₃A), um de seus principais componentes, relacionado com a velocidade de pega do cimento, formando outros compostos que podem alterar as características da matriz cimentícia. Neste processo, inicialmente ocorre a reação entre a portlandita, resultante da hidratação cimento, e os íons sulfato solubilizados em solução aquosa formando sulfato de cálcio, como demonstrado nas Equações 18 e 19. (HOBBS; TAYLOR, 2000; NEVILLE, 2012)



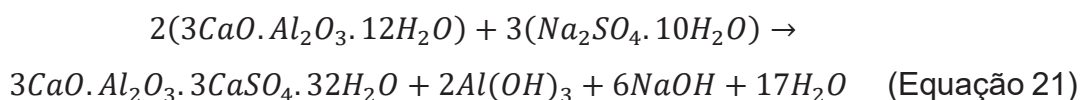
O sulfato de cálcio (CaSO₄·2H₂O), também conhecido como gipsita, tem como característica se formar inicialmente nos vazios do concreto, tendendo inicialmente a colmatar os poros onde é formado. Porém, em condições onde há um fluxo constante de água e de íons reativos, com a disponibilidade de portlandita da matriz cimentícia, o processo é contínuo e, eventualmente, pode ser produzida gipsita suficiente para preencher os vazios e, devido a essa contínua formação, resultar em tensões sobre a matriz fazendo com que esta seja fraturada. (TIAN; COHEN, 2000)

A gipsita formada no interior da matriz cimentícia pode reagir com diversos compostos desta, principalmente com os compostos que contenham alumínio em sua composição, tais como os aluminatos do cimento na forma de C₃A hidratado, de acordo com Neville (2012), conforme ilustrado na Equação 20.



O processo descrito nesta reação resulta na formação de cristais de etringita, que possuem formato de agulhas aciculares e características expansivas que podem iniciar um processo de degradação do material com a abertura de fissuras. Estes cristais podem ainda se formar pela interação direta entre o sulfato de sódio que

penetrou na matriz cimentícia e o aluminato tricálcico, como exemplificado na Equação 21.



Quando grande parte dos íons sulfatos disponíveis foi consumida, os cristais de etringita tendem a se converter em monossulfoaluminato, que é uma fase mais estável e menos expansiva. Porém, caso haja disponibilidade suficiente de sulfatos no meio, como no caso de uma penetração constante de agentes agressivos, o monossulfoaluminato é novamente convertido em etringita, como ilustrado na Equação 22.



Além da disponibilidade de íons sulfato na matriz cimentícia, a conversão entre etringita e monossulfoaluminato é afetada pela quantidade de hidróxido de cálcio presente no meio, uma vez que este é responsável pela manutenção do pH da pasta de cimento. Alterações na quantidade de portlandita disponível influenciam nesse processo, pois a redução deste composto resulta na acidificação do meio, tornando preferencial a conversão de etringita para monossulfoaluminato.

2.4.2. Consequências da formação de produtos

Conforme Skalny; Marchand; Odler (2002), um dos primeiros compostos formados no concreto devido a presença de íons sulfato em concentrações elevadas (acima de 8000 ppm) em seu interior é a gipsita. Esta formação impacta diretamente nas propriedades do material, tanto por alterações na dureza superficial quanto por resultar em expansão da matriz cimentícia.

Em um estudo realizado por Tian; Cohen (2000), foram realizados experimentos de comparação com a utilização de um cimento Portland sem adições e uma mistura contendo apenas fases de belita (C_2S) de modo a evitar a formação de etringita, por meio da privação de alumínio, reduzindo suas interferências. Neste estudo foi possível observar uma relação direta entre a formação de gipsita no interior da matriz de cimento hidratado, visualizado com a utilização de difração de raios-X, e a um aumento nos valores de expansão dos corpos de prova, demonstrando o potencial expansivo da gipsita, e seu potencial de degradação ao concreto.

Uma das principais formações que resulta do ataque por sulfatos é a formação dos cristais de agulhas aciculares de etringita. Estes cristais, quando resultantes da penetração de íons sulfato, tendem a se formar nos poros do concreto e na região de interface entre a matriz cimentícia e o agregado. Com a disponibilidade destes íons e dos compostos de hidratação necessários para a formação de etringita, sua contínua formação tende a preencher os vazios onde esta é produzida resultando na fragilização da região de interface devido a sua baixa capacidade de resistir a esforços mecânicos e na densificação inicial do concreto. (SANTHANAM; COHEN; OLEK., 2001; SKLANY; MARCHAND; ODLER, 2002)

A partir destes fatores, caso não seja realizada uma intervenção para interromper a disponibilidade de íons sulfato, sua presença somada ao preenchimento dos espaços vazios tende a continuar formando esses cristais até que ocorra a formação de tensões sobre a matriz cimentícia. Estas tensões causadas podem ser superiores às tensões que o concreto pode suportar induzindo, então, a formação de fissuras que podem se propagar até a sua superfície, permitindo uma penetração cada vez maior de agentes agressivos intensificando o ciclo, além de causar a expansão do concreto. (CHEN; JIANG, 2009; ADAMOPOULOU et al., 2011; YU; SUN; SCRIVENER, 2013; PEREIRA et al, 2016)

Além da etringita e da gipsita serem formadas, existe ainda um terceiro composto importante no ataque por sulfatos, a taumasita. A formação deste produto no interior do concreto é um fator de grande relevância quando se trata de durabilidade e estabilidade de estruturas, uma vez que, para que ocorra a sua produção, o C-S-H, grande responsável pela resistência mecânica do concreto, é consumido. Este mecanismo ocorre em condições de baixa temperatura, abaixo de 8 °C, sendo muito relevante na construção de túneis e de obras em países que podem atingir temperaturas muito baixas. (SCHMIDT et al., 2009; SKAROPOULOU et al., 2009)

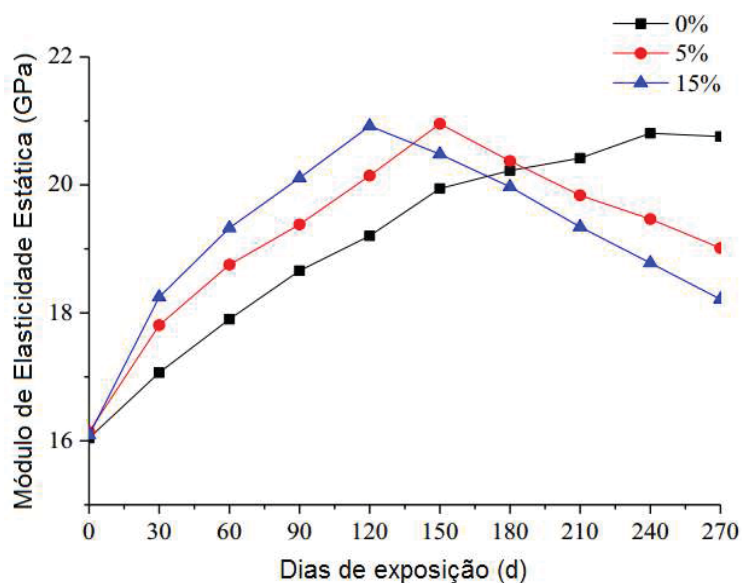
2.4.3. Efeitos nas propriedades

Conforme retratado por Chen et al. (2017), os efeitos de sobrecarga sob os quais a estrutura está sujeita e a penetração dos íons sulfato no concreto são as duas das principais causas para que ocorra a degradação de estruturas situadas em ambientes marinhos. Desta forma, a correlação entre as propriedades mecânicas e a exposição ao ataque por sulfatos, derivado da presença de sulfato de sódio em

contato com o material, pode ser estudada por meio de ensaios mecânicos, como, por exemplo, o ensaio de compressão triaxial que, por meio de uma calibração baseada nos critérios de Mohr-Coulomb e William-Warnke, possibilita a obtenção do módulo de elasticidade estático para diferentes composições em diferentes idades de envelhecimento.

Na Figura 9, Chen et al. (2017), expuseram os valores de módulo de elasticidade estática obtidos para argamassas expostas a três situações distintas, sendo a primeira de referência, sem o efeito do ataque por sulfatos, a segunda exposta a uma solução com 5% de sulfato de sódio e a última exposta a uma solução contendo 15% de sulfato de sódio.

Figura 9: Avaliação do módulo de elasticidade estática de argamassas sujeitas a diferentes concentrações de sulfato de sódio.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2017).

A partir da Figura 9 foi possível verificar que as amostras expostas às soluções de sulfato de sódio apresentaram valores superiores de módulo de elasticidade se comparadas com o traço de referência nas primeiras idades. Isso se deveu ao fato de que, antes de os compostos expansivos a base de enxofre formados exercerem pressões sobre a matriz cimentícia e conseqüentemente causarem sua fissuração, observada nas idades superiores a 100 dias para a argamassa exposta a solução de 15% de sulfato de sódio e 130 dias para a argamassa exposta, a solução com 5%, por meio do declínio do módulo de elasticidade, ocorre o preenchimento dos poros da

pasta de cimento e conseqüentemente a obtenção de uma estrutura mais densa e aparentemente mais resistente. (CHEN et al., 2017)

Um dos efeitos do ataque por sulfatos é o aumento da quantidade de massa do concreto. Como avaliado por Santhanam; Cohen; Olek (2003), com a avaliação de corpos de prova de argamassa com a utilização de cimento Portland sem adições sujeitos a imersão em uma solução contendo 4,44% de sulfatos em sua composição, após 40 semanas de análise a massa dos corpos de prova aumentou em mais de 1% com relação a massa inicial. Esse aumento de massa apresentado nos materiais cimentícios expostos aos íons sulfato pode ser explicado tanto pela formação de compostos pela interação com os produtos de hidratação do cimento quanto pelo depósito de sais de sulfato nos poros do material.

Além do aumento de massa, nos corpos de prova de argamassa expostos aos íons sulfato, Santhanam; Cohen; Olek (2003), observaram valores de expansão destes elementos superiores a 1% com relação às medidas iniciais com tempos de exposição inferiores a 10 semanas, indicando que este período é suficiente para que os agentes agressivos penetrem no material e formem compostos que exercem tensões sobre a matriz cimentícia.

Este comportamento de expansão das barras de argamassa é complementado pelo observado por Pereira et al. (2016), onde corpos de prova de argamassa foram moldados contendo 10% de mineral contendo pirita em sua composição. Neste experimento a variação dimensional dos elementos foi monitorada, observando-se uma retração superior às amostras de referência até os 40 dias. Esse comportamento pode ser explicado tanto pela retração autógena, com a formação dos produtos de hidratação, quanto pela retração por secagem, com a perda de água para o ambiente. Após este período, os corpos de prova com a presença de contaminante apresentaram uma tendência de retorno dimensional para o comprimento inicial até os 90 dias.

O retorno para o comprimento inicial após o período de retração observado por Pereira et al. (2016), foi avaliado com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), pela qual a formação de compostos com morfologia e composição química elementar da etringita e também da gipsita foram observadas. Estas formações contribuíram para a explicação do aumento no volume dos corpos de prova, uma vez que estes produtos formados podem provocar expansões de volume no interior da matriz cimentícia.

Ao testar corpos de prova de argamassa moldados sem adições, submetidos a uma solução contendo 5% de sulfato de sódio por 90 dias, Komljenovic et al. (2013), observaram uma elevação no pH das amostras estudadas até os 60 dias de envelhecimento. Esse aumento no pH foi relacionado pela decomposição da portlandita em meios com pH inferior a 12, de modo a balancear a concentração no interior do material com os íons sulfato, sendo que, após esse período, o pH pode apresentar uma tendência de declínio uma vez que os íons hidroxila da portlandita podem ser consumidos para a formação de novos produtos com o sulfato.

O comportamento expansivo observado em argamassa pode, também, ser observado no concreto. Em um estudo conduzido por Sumer (2012), concretos com consumos de cimento variando entre 260 e 400 kg/m³ foram testados, sendo que, para o consumo mais elevado, uma expansão de quase 1,2% foi observada em relação ao comprimento inicial de corpos de prova imersos em uma solução de 15% de sulfato de magnésio (MgSO₄) por um período de 12 meses.

Muitas vezes, estruturas de concreto degradam devido ao ataque por sulfatos, mesmo estando apenas submersas em meia altura, resultando em um ataque mais acentuado na porção superior, onde há uma maior disponibilidade de oxigênio. Partindo desse princípio, Nehdi; Suleiman; Soliman (2014), propôs um estudo onde corpos de prova de concreto foram submergidos a meia altura em uma solução de sulfatos com concentração de 5%, expostos ainda a uma alteração cíclica de temperatura e umidade relativa.

Com base nesses estudos, Nehdi; Suleiman; Soliman (2014), observara que a região submersa na solução passou por um processo de degradação causada pelo ataque químico por sulfatos. Porém, notou-se que a região que não teve contato direto com essa solução passou por um processo de acúmulo de sais em seus poros superficiais devido a diversos fatores, tais quais, a evaporação do líquido contendo enxofre em forma de sulfato, o processo de capilaridade e até mesmo a difusão dos íons sulfato, sendo este ataque denominado ataque químico por sulfatos.

A formação dos sais na superfície do concreto exemplifica o que pode ocorrer em ambientes com uma atmosfera rica em enxofre, sujeita a grandes variações de temperatura, demonstrando, conforme ilustrado na Figura 8, que além do ataque químico por sulfatos, onde ocorrem reações entre o sulfato e os compostos da hidratação do cimento, existe a possibilidade de cristalização de sais, que podem vir

a fissurar a camada superficial do concreto viabilizando uma maior ocorrência do ataque químico. (NEHDI; SULEIMAN; SOLIMAN, 2014)

Figura 8: Concreto de cimento Portland submetido a imersão parcial em solução contendo sulfatos.



Fonte: Adaptado de Nehdi; Suleiman; Soliman (2014).

Com a observação dos resultados obtidos para os ensaios de perda de massa, observou-se um aumento até os três primeiros meses, proporcionado pela absorção de água e sais nos poros, porém, após esse período houve um decréscimo acentuado devido ao início do deslocamento. Apesar deste deslocamento, os resultados obtidos, tanto para o ensaio de resistência a compressão quanto para o módulo de elasticidade estático, não foram sensíveis a alterações, enaltecendo a necessidade de utilização de técnicas complementares para a identificação do ataque e também de um tempo mais prolongado para a diminuição dessas propriedades mecânicas. (NEHDI; SULEIMAN; SOLIMAN, 2014)

2.4.4. Técnicas de identificação dos compostos formados

A identificação, o monitoramento e a recuperação de estruturas submetidas ao ataque por sulfatos são etapas fundamentais para a manutenção da vida útil desses elementos, de modo que esses continuem desempenhando as funções para as quais foram dimensionados, evitando submeter pessoas e outras estruturas a situações de risco. Sendo que, assim como para a penetração de íons cloreto, modelos de predição da penetração e dos efeitos causados pelas interações entre os compostos da matriz cimentícia e os íons sulfato podem ser propostos. (NEVILLE, 2011)

Um estudo realizado por Sarkar et al., (2010) buscou elaborar um modelo de previsão da penetração dos íons sulfato para o interior da matriz cimentícia considerando diversos fatores como: a difusão dos íons sulfato e o seu potencial de reação, o equilíbrio químico relacionado com a quantidade de reagente disponíveis e a os produtos sólidos formados e a propagação das fissuras e o seu potencial de dano para a estrutura. Esta avaliação possibilitou a elaboração de um modelo para avaliar a evolução mineralógica e a deterioração das propriedades mecânicas da estrutura frente a resultados experimentais, contribuindo para a estimativa dos processos que ocorrem relacionados a este ataque.

Também, a fim de possibilitar a estimativa de durabilidade de estruturas sujeitas ao ataque externo por íons sulfato, Idiart; Lopez; Carol (2011), propuseram um modelo no qual assim como a penetração dos agentes agressivos por difusão, a formação de compostos expansivos, como a etringita, e o modo de formação das fissuras foram levados em consideração, o que proporcionou uma estimativa de vida útil em estruturas sujeitas ao ataque.

Embora a utilização destes modelos permita uma estimativa da durabilidade das estruturas, existem ainda fatores que dificultam uma correlação direta ao empregá-los em estruturas reais, como a presença de outros íons no meio, a interação de outros processos de degradação, as condições de utilização dos elementos estruturais e as condições de umidade e temperatura do local.

Deste modo, o emprego de técnicas convencionais como resistência à compressão axial pode contribuir para complementar as informações sobre o processo de degradação. Neste contexto, como apresentado por Kumar; Rao (1994), quando submetido a uma solução contendo sulfato de sódio em uma concentração de 5000 ppm, corpos de prova de concreto apresentaram uma resistência à compressão axial 17% inferior a resistência obtida antes da exposição, valor esse sendo elevado para 20% quando a concentração da solução sobe para 10000 ppm de sulfato de sódio, ambos aos 90 dias de envelhecimento.

No estudo conduzido por Pereira (2015), foram testados corpos de prova de concreto confeccionados com agregados contendo 5% de sulfetos como contaminante. Com a avaliação da resistência à compressão axial foi possível identificar um aumento dessa propriedade entre os 28 e 120 dias, para o concreto contaminado, o que não se repetiu para o concreto de referência, que não demonstrou diferença significativa entre as duas idades. Este fato está relacionado com o preenchimento dos poros na

matriz cimentícia, o que contribui para sua densificação e conseqüente incremento da resistência à compressão.

Concomitantemente a isso, em um estudo realizado por Patil; Kumbhar (2012), onde os autores investigaram a utilização de diferentes teores de metacaulim de alta reatividade, para as amostras sem adição, submetidas ao ataque por sulfatos a resistência à compressão verificada aos 28 dias foi 9% menor quando comparada às amostras não submetidas ao ataque, indicando que este ensaio é sensível ao ataque por sulfatos no concreto.

Apesar de efetivo na identificação do ataque, para a realização deste ensaio em estruturas de concreto pré-existentes é necessária a realização de uma intervenção na estrutura para a retirada de testemunhos, o que implica na utilização de equipamentos específicos e uma demanda de tempo. Desse modo a utilização de técnicas que possibilitem a identificação do ataque sem interferir na estrutura é de fundamental importância para a agilidade do processo.

Em um estudo realizado por Capraro et al. (2017), as técnicas de resistividade elétrica superficial e ensaios de ultrassom foram utilizados, visando a identificação do ataque por sulfatos de origem interna por meio de alterações nas propriedades mecânicas do concreto como na densidade da matriz cimentícia e na resistência à compressão axial.

Neste experimento, a velocidade de propagação de ondas ultrassônicas verificada para as amostras com 5% de contaminação aos 56 dias de idade foi cerca de 4% inferior às amostras de controle, assim como a resistência à compressão axial foi aproximadamente 40% menor. Como os resultados de resistividade tendem a aumentar com a densificação da matriz cimentícia, o incremento de mais de 100% dos valores obtidos para as amostras com 5% de contaminante aos 56 dias em relação à referência indicaram um tamponamento dos poros do material. (CAPRARO et al., 2017)

Os resultados obtidos neste experimento indicaram o potencial de utilização de técnicas não destrutivas no monitoramento do ataque por sulfatos. Porém, uma vez que o ataque é instaurado, a utilização de técnicas de caracterização podem se mostrar mais eficazes na identificação dos compostos formados no interior da matriz cimentícia, auxiliando a encontrar as causas do processo de deterioração.

Técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), quando combinada com a análise química elementar por espectroscopia de raios-X por

dispersão de energia (EDS), pode auxiliar na caracterização de compostos formados no interior da matriz cimentícia e a maneira que ocorre o processo de interação e formação de subprodutos, por muitas vezes prejudiciais, assim como analisar o surgimento de microfissuração no material. (KOMLJENOVIC et al., 2013; PEREIRA et al., 2016; PINKOSKI et al., 2017)

Como alguns dos produtos que resultam do ataque por sulfatos tem estruturas com características cristalinas, como a etringita e a gipsita, a utilização da técnica de difratometria de raios-X (XRD) contribui para a identificação destes compostos formados por meio da incidência de um feixe de luz monocromática sobre a amostra, o qual interage com a estrutura cristalina do material produzindo interferências construtivas relativas ao ângulo e espaçamento da estrutura que quando captadas pelos sensores permitem a identificação precisa dos compostos formados. (CALLISTER, 2002; Komljenovic et al., 2013; SKAROPOULOU et al., 2013)

Além disso, a espectroscopia Raman pode auxiliar na identificação de compostos de baixa cristalinidade, como algumas fases do C-S-H, uma vez que, com a aplicação de um feixe de luz monocromática permite identificar o tipo de ligação existente no composto analisado, sendo uma técnica complementar útil para o entendimento dos processos que ocorrem no interior da matriz cimentícia. (PINKOSKI; OLIVEIRA, 2016)

2.5. ATAQUE COMBINADO ENTRE CLORETOS E SULFATOS

A utilização de estruturas de concreto armado em ambientes de atmosfera urbana litorânea, industrial e marinha ou em contato com a água do mar pode induzir um processo de degradação no material, devido a presença de íons agressivos. A água do mar possui, em sua composição, íons cloreto e íons sulfato, sendo que ambos podem ocasionar prejuízos a algumas propriedades, tanto mecânicas quanto físicas, do concreto. (LIMA; MORELLI, 2012; MAES; DE BELIE; 2014)

Diversos autores utilizam diferentes métodos, como ciclos de molhagem e secagem em diferentes períodos de tempo, imersão em tempo integral ou exposição em câmaras de envelhecimento acelerado com os íons agressivos objetivo dos estudos. Além disso, a concentração salina tanto de íons cloreto como sulfato varia entre 1 e 10%, sendo o valor de 5% tipicamente utilizado para representar a concentração da água do mar em diferentes regiões do mundo. (MORENO et al.,

2004; CHEN; CHANG; YEIH, 2014; CHINDAPRASIRT; CHALEE, 2014; MAES; DE BELIE, 2014; WANG; GAO, 2016; JIANG et al., 2017)

Embora os mecanismos de degradação destes íons sejam distintos entre si, os compostos formados e as consequências que essas formações produzem sobre a matriz cimentícia podem influenciar a propagação e até mesmo a maneira com que o outro íon interage com os hidratos do cimento. (CHINDAPRASIRT; CHALEE, 2014; JIANG et al., 2017)

No entanto, a maneira com que a penetração combinada destes íons para o interior do concreto influencia as características destes ataques ainda não é completamente esclarecida. As pesquisas nessa área não apresentaram conclusões suficientes sobre a interação desses ataques, tendo até mesmo resultados contraditórios quando comparadas, o que enfatiza a necessidade de explorar meios de responder as questões de formação de produtos e sobreposição dos ataques que ainda estão em aberto.

2.5.1. Efeito dos íons cloreto no ataque por sulfatos

Uma das interações observadas na presença destes dois íons agressivos foi testada por Chen et al. (2016), na qual o concreto foi submetido a presença de ambos os íons, cada um em concentração de 5%, em ciclos de molhagem e secagem. Nestas condições, a penetração de íons cloreto para o interior do concreto teve sua intensidade reduzida quando comparada a uma penetração de íons cloreto individualmente, provavelmente devido a interação dos íons sulfato e a combinação dos íons cloreto com os compostos da pasta.

Segundo Zhang et al. (2013), este efeito deve-se principalmente a formação de compostos que tendem a tamponar os poros do concreto, dificultando a passagem dos íons para o seu interior, como a produção de sais de Friedel e de cristais de etringita. Porém, de acordo com o apresentado por Chen et al. (2016), quanto maior o teor de íons sulfato presente no material, menor é a formação de sais de Friedel em detrimento da formação de etringita, visto que o C₃A uma vez consumido para a formação dos sais de Friedel é disponibilizado na presença de íons sulfato, promovendo a formação desses cristais, contradizendo parte dessa proposição.

De acordo com o observado por Brown; Badger (2000), com a verificação de um estudo de caso onde um concreto foi exposto a ambos os íons, a penetração

destes para o interior do material resulta na formação de regiões prioritárias de formação dos compostos. Na região mais externa foi observada uma grande concentração de gipsita, relacionada com a grande concentração de íons sulfato e a disponibilidade de água. Em uma região intermediária foi observada uma concentração quase exclusiva de etringita devido a uma maior disponibilidade de compostos do cimento, como o C_3A , sendo então atingida uma região onde foi observada a formação de sais de Friedel, uma vez que os íons cloreto, de menor tamanho, podem penetrar mais profundamente no concreto.

De acordo com Kunther; Lothenbach; Scrivener (2013), a fissuração do concreto por produtos expansivos só ocorre na coexistência de etringita e gipsita. Assim, este aspecto de formação de etringita nos poros do concreto sem ocasionar tensões sobre a matriz cimentícia ocorre devido a baixa proporção de gipsita com relação a etringita formada.

Essa baixa ocorrência de gipsita pode ser explicada devido a concorrência com os íons cloreto, que utilizam o hidróxido de cálcio da pasta, assim como a gipsita, tornando esse recurso menos disponível para a sua reação. (MAES; DE BELIE, 2014)

Este comportamento foi observado também por Kunther; Lothenbach; Scrivener (2013), que expuseram barras de argamassa a presença de sulfato de sódio e à carbonatação, verificando que, como o processo de carbonatação tende a consumir o hidróxido de cálcio, semelhante ao que ocorre para os íons cloreto na formação de sais de Friedel, a formação de gipsita é limitada, reduzindo os efeitos do sulfato na matriz cimentícia.

No estudo realizado por Maes; De Belie (2014), corpos de prova de argamassa foram expostos ao ataque combinado por 500 dias em imersão. Neste intervalo de tempo, constatou-se que, apesar de inicialmente serem formados tanto sais de Friedel quanto etringita e gipsita, com o avanço do processo de degradação os sais de Friedel tendem a se solubilizar, abrindo espaço e disponibilizando recursos para a continuação do ataque por sulfatos.

Como demonstrado por Brown; Badger (2000), em ambientes com contaminação tanto de cloretos quanto de sulfatos, ocorre a formação de diversos compostos, como etringita, gipsita e sais de Friedel, em um mesmo local, porém com determinada estratificação. Esta separação em estratos dos produtos formados induz o posicionamento dos sais de Friedel nas adjacências dos compostos sulfáticos. Somado a isso, verificou-se que em ambientes com grande disponibilidade de íons

sulfato, estes sais perdem sua estabilidade, sendo prioritária a formação de etringita e a liberação dos íons cloreto.

Com a desestabilização dos sais de Friedel e a disponibilização de seus reagentes no meio, caso haja disponibilidade de íons sulfato ingressantes, haverá a formação de mais compostos como a etringita e a gipsita, que podem atingir volumes superiores aos disponíveis nos vazios do concreto iniciando o processo de degradação relativo ao ataque por sulfatos. (MAES; DE BELIE, 2014)

Embora nestas condições exista a possibilidade de ocorrência do ataque por sulfatos, Geng et al. (2015), demonstraram que, como os poros do concreto estão tamponados pelos produtos formados, mesmo que instáveis, a penetração de íons como os de sulfato, que apresentam grande volume quando comparados aos íons cloreto, tende a ser prejudicada, retardando o processo de degradação, reafirmando o observado por Maes e De Belie (2014).

2.5.2. Efeito dos íons sulfato na penetração dos íons cloreto

Apesar dos efeitos de tamponamento de poros resultante do ataque por íons cloretos e sulfatos de maneira combinada exposto no capítulo anterior, o avanço dos íons cloreto é intensificado nesta situação quando comparado ao avanço destes íons sem a interferência dos produtos formados pela penetração dos íons sulfato e suas interações com a matriz cimentícia. (AL-AMOUDI; MASLEHUDDIN; ABDUL-AL, 1995; MEHTA; MONTEIRO, 2014)

De acordo com Zuquan et al. (2007), quando há a presença de íons sulfato, a penetração dos íons cloreto na matriz cimentícia é prejudicada nas primeiras idades. Isto deve-se ao fato de que, apesar de os poros do material estarem livres para sua passagem, em seu interior há uma grande disponibilidade de reagentes, como o C₃A. Com a disponibilidade destes reagentes, os íons sulfato irão reagir, produzindo etringita e gipsita, e os íons cloreto tenderão a formar sais de Friedel, preferencialmente a continuar em sua forma livre.

Após esse período inicial, onde ocorrem estas reações, parte dos compostos de hidratação do cimento necessários foram consumidos. Com a penetração contínua de ambos os agentes agressivos, os íons sulfato tendem a desestabilizar os sais de Friedel formados, liberando novamente o C₃A para formar etringita e os íons cloreto,

que podem penetrar para o interior do concreto. (AL-AMOUDI; MASLEHUDDIN; ABDUL-AL, 1995; BROWN; BADGER, 2000)

Como os íons cloreto ficam disponíveis no interior do concreto sem material suficiente para reagir, devido aos mecanismos que induzem sua penetração, estes avançam cada vez mais para o interior do elemento até atingir a armadura, quando podem fragilizar a camada de óxidos que recobre o metal dando início ao processo corrosivo.

Um estudo conduzido conjuntamente por Shaheen; Pradhan (2015), buscou verificar a influência do ataque combinado na corrosão de armaduras com os agentes agressivos misturados na própria água de amassamento do concreto. De acordo com os dados observados, os autores verificaram que, para a idade analisada, o teor de cloretos livres no interior do concreto contaminado com ambos agentes agressivos foi inferior ao observado para amostras contaminadas somente pela presença de íons cloreto. Este fato pode induzir a um maior tempo necessário para a ocorrência do processo de corrosão, uma vez que a presença de ambos os íons dificulta o contato dos íons cloreto com a superfície metálica.

O estudo realizado por Al-Amoudi; Maslehuddin; Abdul-Al (1995), monitorou a densidade de corrente em amostras sujeitas tanto ao ataque combinado por íons cloreto e sulfato quanto pela presença de cada um dos agentes. O contínuo monitoramento permitiu observar que, após a cura, até os 55 dias de envelhecimento, as soluções contendo ambos agentes agressivos permaneceram com o metal sem corrosão, em contraste com a solução contendo apenas íons cloreto, que iniciou o processo de corrosão já com 20 dias de envelhecimento. Porém, uma vez iniciada a corrosão do metal, nas armaduras sujeitas ao ataque combinado, a densidade de corrente observada chegou a mais de duas vezes o valor observado para a amostra sujeita exclusivamente aos íons cloreto aos 500 dias de análise.

Estes resultados obtidos por Al-Amoudi; Maslehuddin; Abdul-Al (1995), corroboram com os dados obtidos nos estudos por Zuquan et al. (2007), uma vez que indicam que o avanço da penetração dos íons cloreto se dará apenas após o período de inicial de formação dos produtos de interação entre os agentes agressivos e a pasta, quando os íons cloreto podem penetrar em sua forma livre uma vez que não há mais uma disponibilidade tão grande de reagentes, como o C3A, disponível para a formação de sais de Friedel.

Ao realizar a avaliação de diversas composições de concentração de combinações entre soluções contendo íons cloreto e sulfato sobre o concreto, Shaheen; Pradhan (2017), observaram que o cátion com que os ânions sulfato estão ligados pode interferir no processo de corrosão causada pelos íons cloreto, assim como sua concentração.

De acordo com Shaheen; Pradhan (2017), a presença de sulfato de magnésio em conjunto com o cloreto de sódio tende a intensificar seus efeitos devido ao consumo do C-S-H pelo magnésio e pela diminuição do pH, resultante do consumo do hidróxido de cálcio do cimento para a formação de gipsita e hidróxido de magnésio de uma maneira mais intensa quando comparado com a formação de hidróxido de sódio na presença de sulfato de sódio, reduzindo a quantidade de material disponível para reagir com os íons cloreto, deixando-os livres para penetrar no interior do concreto. Além disso, ao disponibilizar um teor maior de íons sulfato com concentrações maiores na solução, a diminuição de pH é acentuada, induzindo o ataque por cloretos mais intensamente.

Para avaliar os compostos formados como produto das interações entre os íons agressivos e o concreto, Shaheen; Pradhan (2017), utilizaram técnicas de caracterização como a difratometria de raios-X (XRD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), possibilitando a identificação de alguns dos compostos formados, reforçando a necessidade da utilização de técnicas de caracterização de modo a auxiliar no entendimento dos processos que ocorrem.

2.6. IDENTIFICAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO ATAQUE COMBINADO

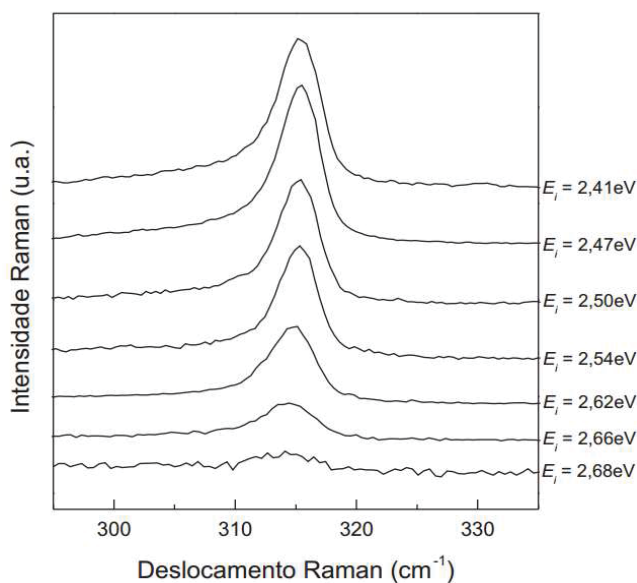
Com o avanço da tecnologia, o emprego de diferentes técnicas, já consagradas em outras áreas, nos materiais de construção civil vem se tornando prática recorrente. A exemplo disso, a Espectroscopia Raman, como exemplificado por Arrieta et al. (2017), que testaram por meio dessa técnica e também de microscopia eletrônica de varredura com análise elementar por EDS para análise da formação de compostos de ferro resultantes da oxidação nas rochas de uma região litorânea.

O método de Espectroscopia Raman é uma técnica cuja análise é derivada da amplificação e detecção da luz, permitindo assim a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos em um intervalo de alguns segundos. A técnica consiste na

aplicação de um feixe de luz monocromática e de frequência determinada, a qual, ao atingir o material de estudo, espalha-se, dispersando feixes de luz com a mesma frequência, que para a análise da Espectroscopia Raman não revela informações importantes sendo chamados de Espalhamento Rayleigh, e feixes de luz espalhados inelasticamente, com a frequência do material de estudo, sendo que estes raios contém informações que contribuem para a identificação do material. (FARIA et al., 2011)

Com isso, ao coletar a radiação espalhada por um material que foi previamente submetido ao feixe de luz, é possível obter as frequências dos modos vibracionais característicos da amostra estudada, com base nas diferenças entre os espectros de radiação incidente e da radiação espalhada. Na Figura 6 está representado um espectro Raman, onde o eixo das abscissas apresenta a diferença entre o número ou comprimento de onda da radiação incidente e espalhada, denominado de deslocamento Raman, e no eixo das ordenadas é indicada a intensidade dos espectros, que é representada por unidades arbitrárias uma vez que a intensidade dos picos não é um fator relevante para a identificação dos materiais. (RODRIGUES; GALZERANI, 2012)

Figura 6: Espectros Raman de uma mesma amostra de Ge nanoestruturado



Fonte: Rodrigues (2004).

Tal qual Faria et al. (2011), a energia com a qual o feixe de luz é emitido não é a mesma com a qual os feixes foram espalhados inelasticamente, sendo que esta diferença entre as energias permite a identificação da ligação dos átomos, sua geometria molecular e as espécies químicas presentes que interagem entre si e com o ambiente.

Geralmente, a análise de Espectroscopia Raman fornece diversos espectros provenientes dos diferentes feixes de luz, proporcionados pelo espalhamento no material de estudo com diferentes frequências, visto que em um único material podem existir diversas espécies químicas. Dessa forma, a fim de realizar a análise com os espectros obtidos, é necessária a identificação dos picos de cada um dos materiais constituintes relativos aos seus números vibracionais, visto que os espectros fornecidos pelas espécies químicas são únicos para cada uma das mesmas, ou seja, uma vez que se obteve o espectro, é possível identificá-las corretamente já que este é exclusivo de determinada espécie química. (SARAIVA, 2008)

Outro exemplo da aplicação da técnica de Espectroscopia Raman é pela obtenção de espectros com a utilização de fibra ótica, como realizado por Yue et al. (2017), onde, com a instalação dessas fibras em pastas de cimento, foi possível caracterizar compostos polimorfos de carbonato de cálcio nas pastas de cimento com seis meses de idade.

De acordo com o apresentado por Yue et al. (2017), de modo a aferir a precisão deste sistema, os mesmos espécimes foram submetidos ao ensaio de espectroscopia Raman tradicional, realizado em um equipamento de bancada somado a análise de XRD. As leituras obtidas com a utilização de fibra ótica mostraram-se eficientes na diferenciação dos polimorfos de carbonato de cálcio, indicando, assim, a possibilidade de aplicação de pequenas quantidades de fibra ótica nas pastas de concreto, com o devido empacotamento, a fim de não prejudicar a precisão da análise, para que seja possível monitorar o avanço da carbonatação com ensaios realizados em campo sem a necessidade de modificação das propriedades geométricas do material.

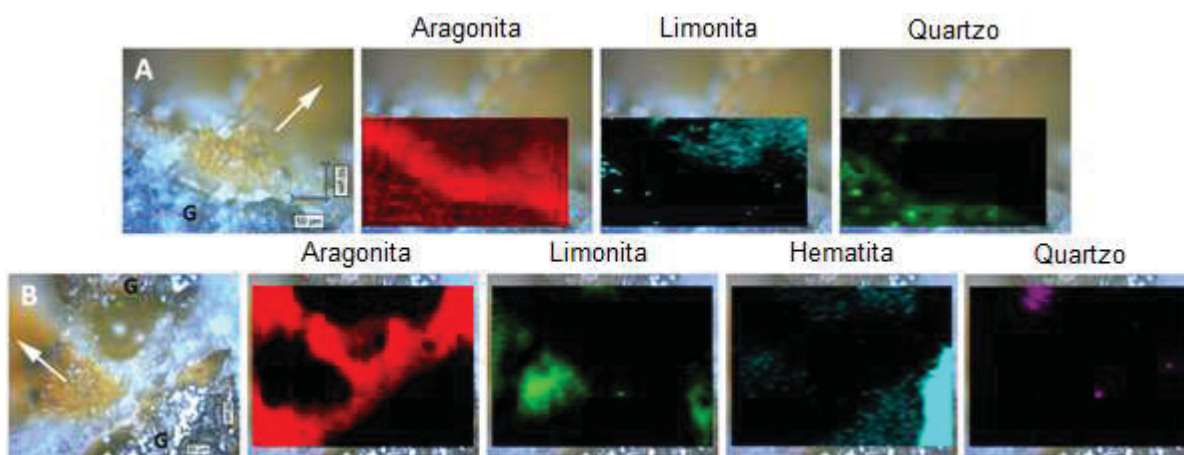
Os métodos tradicionais aplicados para o estudo do processo de hidratação do cimento geralmente buscam explicar as mudanças químicas com a utilização de técnicas como a difratometria de raios-X e avaliar morfologia dos componentes formados nas pastas de cimento com técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). Estas técnicas permitem obter conhecimentos essenciais

sobre as características dos materiais, porém, informações como o efeito das reações químicas na distribuição e conexão dos compostos da pasta necessitam de outras técnicas para sua obtenção, como por exemplo a Espectroscopia Raman. (LIU; SUN, 2015)

Segundo Arrieta et al. (2017), a utilização da técnica de Espectroscopia Raman permitiu a identificação de óxidos derivados dos íons Fe^{2+}/Fe^{3+} , polimorfos do $CaCO_3$, como a calcita e a aragonita, além de vários materiais siliclásticos. A formação desses componentes, principalmente dos óxidos que foram formados, resultam do processo de oxidação causado pela deposição dos materiais ferrosos sobre as rochas, que devido aos fatores climáticos da região marinha, assim como a grande disponibilidade iônica da região, acabaram oxidando.

Além dos espectros obtidos, característicos da Espectroscopia Raman, Arrieta et al. (2017), analisaram a composição das amostras pela análise química por imageamento de espectros Raman (Figura 10) onde, por meio do ajuste entre o espectro e a imagem obtidos, foi realizada a coloração dos diferentes compostos, possibilitando uma análise detalhada da região onde houve a formação de cada um dos componentes.

Figura 10: Análise química por imagem Raman realizada sobre duas áreas de interesse demonstrando os compostos ferruginosos. (G = grão)



Fonte: Adaptado de Arrieta et al. (2017).

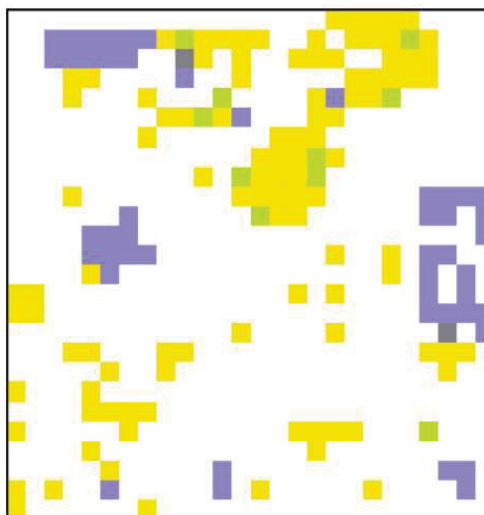
A identificação destes compostos por meio destas técnicas demonstrou seu grande potencial de utilização, uma vez que possibilitou a caracterização, com precisão, de diferentes materiais, inclusive amorfos, que tem sua identificação

dificultada por meio da utilização de outras técnicas, em um meio heterogêneo de baixa cristalinidade, possibilitando assim a verificação do avanço da propagação da oxidação dos compostos ferruginosos sobre o material. (ARRIETA et al., 2017)

De acordo com Liu; Sun (2015), a utilização da técnica de Espectroscopia Raman em conjunto com uma metodologia de mapeamento, com a obtenção de diversos feixes configurando uma malha em uma região, permite determinar quais são os produtos formados característicos dessa região, construindo assim um mapa com a distribuição dos compostos formados na hidratação das pastas de cimento.

Em um experimento realizado por Liu; Sun (2015), com a aplicação desse procedimento em diferentes idades da pasta de cimento, desde 12 horas até 28 dias, foi possível identificar e acompanhar a formação de compostos característicos da hidratação do cimento, como por exemplo a formação de hidróxido de cálcio e etringita, assim como dos compostos não hidratados, como o silicato de cálcio, de acordo com o mostrado na Figura 11.

Figura 11: Um exemplo da composição do mapa para a pasta de cimento com envelhecimento de 12 horas, sendo mostrado o silicato de cálcio (azul), etringita (verde) e hidróxido de cálcio (amarelo).



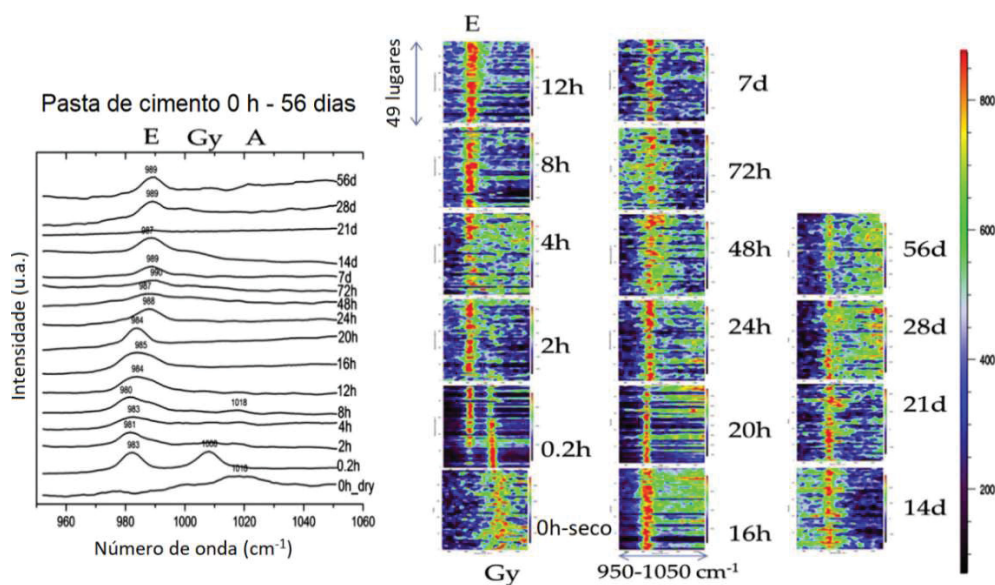
Fonte: Adaptado de Liu e Sun (2015).

Um estudo apresentado por Garg; Wang; Martin (2013), inferiu a evolução dos sulfoaluminatos e das fases hidroxila em pastas de cimento Portland com e sem a adição de cinza volante em substituição ao cimento por meio da técnica de Espectroscopia Raman, com comprimento de onda entre 950 e 1050 cm^{-1} , a fim de

avaliar o processo de hidratação assim como a distribuição espacial dos compostos formados.

A análise dos diferentes traços estudados a partir das primeiras idades permitiu inferir o tempo de formação dos compostos, assim como a substituição de alguns componentes iniciais da hidratação do cimento, como a formação de etringita a partir do consumo da gipsita presente na mistura nas primeiras 24 horas de hidratação das pastas. Como mostrado na Figura 12, foi possível visualizar os espectros obtidos para os mesmos pontos, em diferentes idades de análise, assim como a representação gráfica desses espectros, indicando o consumo da gipsita em função da formação de etringita no material. (GARG; WANG; MARTIN, 2013)

Figura 12: Evolução dos sulfatos em pasta de cimento Portland. E = Etringita; Gy = Gipsita; A = Anidrita.

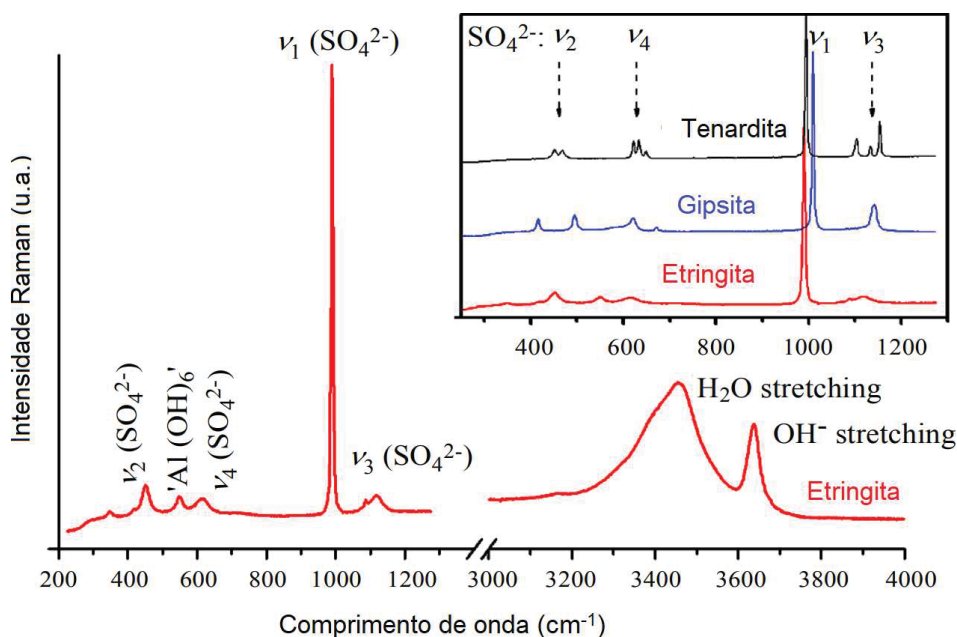


Fonte: Adaptado de Garg; Wang; Martin (2013).

A aplicação desta técnica possibilitou a caracterização de produtos do cimento anidro assim como permitiu identificar o processo de formação e a distribuição dos cristais de etringita em função do tempo assim como o consumo de gipsita para a sua formação, demonstrando que com a utilização dessa técnica foi possível obter resultados sobre o tempo de formação dos produtos, assim como os locais mais favoráveis à sua formação. (GARG; WANG; MARTIN, 2013)

Além disso, em um estudo realizado por Renaudin et al. (2007), foram sintetizados diferentes compostos que resultam do ataque por sulfatos sobre a matriz cimentícia, como a etringita, a gipsita e a tenardita, com o objetivo de avaliar a técnica de espectroscopia Raman quanto a sua capacidade na identificação destes compostos.

Figura 9: Espectros Raman para etringita, gipsita e tenardita.



Fonte: Adaptado de Renaudin et al. (2007).

Deste modo, na Figura 9 estão ilustrados espectros obtidos nestas análises característicos de cada um dos compostos supracitados, indicando que esta técnica permite que estes sejam identificados e diferenciados.

Em contrapartida, a utilização de espectroscopia Raman em concreto apresenta alguns pontos negativos, como o preparo da amostra, uma vez que é necessário que seja utilizado o material na forma de pó ou que a superfície seja mais plana possível de modo a evitar a refração do feixe luminoso. Além disso, assim como na técnica de difratometria de raios-X, sua utilização é mais eficiente em materiais com distribuição cristalina bem definida, apresentando um evento denominado de fluorescência em compostos de baixa cristalinidade, requerendo a utilização de um laser de maior energia para realizar a leitura.

Ainda, no caso de mapeamentos de amostras, um desafio para a realização deste ensaio é o tempo requerido, uma vez que a varredura realizada efetua leituras de espectros em cada um dos milhares de pontos em uma determinada área, resultando em horas para uma única leitura.

Complementarmente à esta técnica, a utilização de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode auxiliar na identificação e caracterização, tanto de compostos resultantes da hidratação do cimento quanto produtos formados a partir da interação de agentes agressivos com os componentes da pasta de cimento hidratada.

A técnica de FTIR consiste na incidência de uma luz sobre a amostra contendo diversas frequências, avaliando a absorção destas pelo material. Posteriormente a isso, repetidas combinações de frequências são emitidas, analisando-se o quanto a amostra absorve para cada comprimento de onda. Após isso, com a transformada de Fourier é gerado um interferograma com as absorções obtidas do material ensaiado. (BARBHUIYA et al., 2014; BOWERS et al., 2014; MUDUNKOTUWA; MINSHID; GRASSIAN, 2014)

Em um estudo realizado por Ren; Zhang; Ye (2017), a técnica de FTIR foi utilizada com a finalidade de estudar os espectros dos vários polimorfos do silicato tricálcico (C_3S), presente no cimento. Para isso, as diversas variações foram sintetizadas com a utilização de diferentes íons em variadas concentrações, sendo verificadas as influências dos mesmos sobre as condições das ligações do material.

A utilização da técnica de difratometria de raios-X associada, permitiu identificar com precisão os compostos cristalinos presente no material estudado, porém, em situações específicas como na diferenciação de polimorfos de um mesmo material esta técnica pode não ter resultados satisfatórios, uma vez que suas estruturas possuem poucas diferenças em sua composição. Dessa forma, a utilização da técnica de FTIR permite caracterizar os compostos com precisão por meio da avaliação das forças de ligação entre os átomos do material. (GARCÍA LODEIRO et al., 2009; REN; ZHANG; YE, 2017)

Uma das vantagens da utilização da técnica de FTIR, assim como de espectroscopia Raman, é que estas são geradas a partir das interações com as forças de ligação entre os átomos do material estudado, enviando informações específicas uma vez que estas variam de acordo com diversos fatores, dentre eles a angulação referente à disposição dos átomos e as interações com os diversos íons. (DELPUECH

et al., 2014; GOVINDARASU; KAVITHA; SUNDARAGANESAN, 2014; ALAM; AHMAD, 2015)

Uma das características que intensifica a importância da utilização de técnicas como essa é a possibilidade de obter informações sobre compostos sem morfologia definida, uma vez que técnicas como o XRD e FEG-SEM requerem que os materiais analisados sejam cristalinos. Okoye; Durgaprasad; Singh (2015), analisaram amostras de geopolímeros naturais como adição no concreto, onde, pela utilização de FTIR em conjunto com técnicas como a análise termogravimétrica (DTG) e a termo análise diferencial (DTA), realizou a caracterização de seu material de estudo assim como das interações entre eles e a matriz cimentícia.

Em um estudo realizado por García Lodeiro et al. (2009), foram testadas diferentes amostras de gel de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) sujeitas a diferentes condições como ambientes alcalinos com elevadas concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) e na presença de carbonatação. Neste estudo a utilização deste método de ensaio possibilitou a identificação de diferentes compostos formados, como o próprio gel de C-S-H, compostos de sílica na forma de gel e ainda um composto resultante da modificação do próprio gel de C-S-H, onde o cálcio é substituído por sódio devido a alta alcalinidade do meio.

No estudo realizado por Shaheen; Pradhan (2017), concretos foram moldados com diferentes teores de contaminação de cloretos, sulfatos e uma combinação de ambos. Para avaliar os produtos formados, assim como as interações entre os compostos, as técnicas de difratometria de raios-X e de FTIR foram utilizadas, complementando-se e permitindo a identificação dos produtos formados, como a etringita e a gipsita, possibilitando a comparação de resultados e a verificação de informações como a velocidade de formação dos compostos e a intensidade com que são formados.

Desta forma, com o objetivo de caracterizar e identificar os compostos formados na pasta de cimento, assim como os produtos resultantes da interação destes com agentes agressivos, com os íons sulfato e cloreto se reforça a importância de estudos para a utilização de diferentes técnicas. Para isto, faz-se necessário o estudo de procedimentos de caracterização e ensaios de análise das propriedades mecânicas do material, de modo a possibilitar a tomada de atitudes eficazes, reduzindo o desperdício para a contenção dos processos de degradação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O planejamento experimental foi elaborado de forma a possibilitar a análise de corpos de prova de concreto submetidos à ação de cloretos, sulfatos e ao ataque combinado de cloretos e sulfatos, assim como visualizar os produtos formados pelas reações destes materiais e a influência que estas podem vir a causar nas propriedades mecânicas e físico-químicas do concreto. Para tanto foi elaborado um fluxograma de trabalho, ilustrado na Figura 18.

Figura 14: Fluxograma do trabalho.



Fonte: O autor (2019).

Para tal, foram utilizadas diferentes técnicas analíticas, tanto físico-químicas quanto mecânicas para inferir sobre o método mais efetivo na identificação dos produtos oriundos dos diferentes processos de deterioração do concreto.

As técnicas utilizadas para a avaliação das propriedades mecânicas escolhidas foram resistência à compressão axial, módulo de elasticidade estático, e módulo de elasticidade dinâmico.

Já para caracterizar as propriedades físico-químicas, foram utilizadas as técnicas de resistividade elétrica superficial, difratometria de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), Espectroscopia Raman (ER) e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os corpos de prova foram moldados e expostos a diferentes condições de agressividade, de modo a possibilitar o entendimento das reações que podem ocorrer na matriz cimentícia, quando há a interação entre os compostos agressivos. Para tal, os corpos de prova foram submetidos a um envelhecimento com aspersão de soluções contendo os respectivos compostos agressivos.

De acordo com Mehta e Monteiro (2014) e Pascoalini et al. (2014), apesar de possuir diferentes constituições de acordo com a localidade de análise, as águas marinhas apresentam relativa regularidade quanto a concentração salina, sendo considerado o valor de 3,5% em massa para o teor de íons cloreto. Porém, de acordo com Maes e De Belie (2014), a concentração de íons cloreto pode ser ainda superior a esta proporção, chegando a 16,5% em massa, como no caso dos mares nortenhos. Quanto a concentração de íons sulfato, com base nos estudos apresentados por Wang (1994), Lee, Moon e Swamy (2005), Komljenovic et al. (2013) e Maes e De Belie (2014), um teor de 5% de sulfato de sódio pode ser considerado significativo e suficiente para desencadear uma reação de ataque por sulfatos.

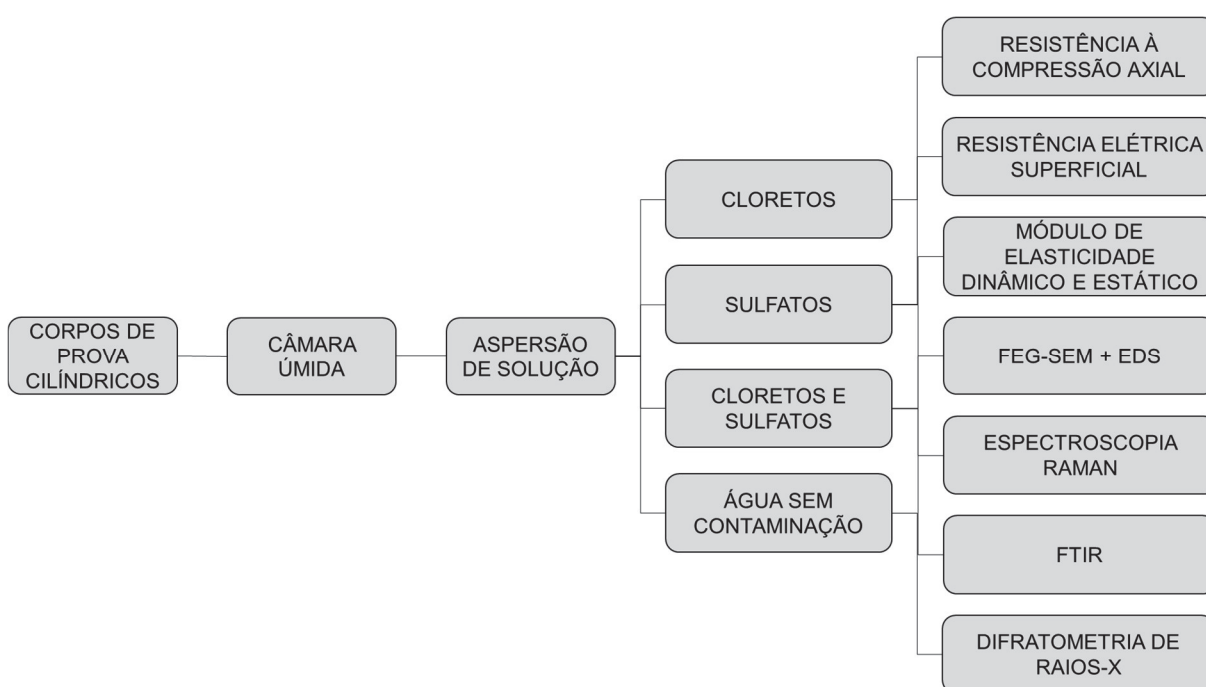
Visto isso, optou-se por adotar uma concentração de ambos os agentes agressivos em 5% em massa de solução de modo a propiciar um ataque eficiente sobre a matriz cimentícia mantendo-se uma concentração representativa da encontrada nos ambientes marinhos pelo mundo. Dessa forma a exposição dos corpos de prova foi realizada com três soluções diferentes, sendo a primeira com 5% de sulfato de sódio, a segunda com 5% de cloreto de sódio e uma terceira contendo ambos os sais cada um na concentração de 5%. Além disso, uma quarta parte dos corpos de prova foi mantida em câmara úmida, sem a influência de agentes agressivos.

O formato dos corpos de prova selecionado foi escolhido de forma a respeitar as recomendações normativas da ABNT NBR 5738 (2015), que propõe proporções de uma unidade de diâmetro para duas unidades de altura com formato cilíndrico, sendo, então, o diâmetro de 10 cm e altura de 20 cm, a fim de possibilitar a realização dos ensaios físicos e mecânicos, assim como as análises microestruturais.

Os ensaios físico-químicos e mecânicos foram realizados em corpos de prova submetidos aos mesmos modelos de envelhecimento e cura, porém, sem a ação de agentes agressivos, visando a obtenção de valores de referência para comparação com os obtidos para os outros corpos de prova.

Os parâmetros de variação foram relacionados, de modo a possibilitar a análise completa com todas as técnicas para todas as condições de exposição com as suas respectivas soluções de agentes agressivos, como ilustrado na Figura 10.

Figura 10: Esquema com as variáveis a serem analisadas.



Fonte: O autor (2019).

As análises dos corpos de prova de concreto foram realizadas nas idades de 28, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento, após um período de 28 dias em câmara úmida com temperatura controlada de (22 ± 2) °C e umidade relativa superior a 95%.

3.1. MATERIAIS

Neste item estão apresentadas as caracterizações realizadas para os materiais utilizados na confecção do concreto para esta pesquisa.

3.1.1. AGLOMERANTE

O cimento utilizado para a moldagem dos corpos de prova foi o CP V - ARI fornecido pela empresa CAUÊ, a fim de que, as interações que possam vir a ocorrer entre os compostos cimentícios e os agente agressivos, ou até mesmo a interação entre os compostos agressivos inseridos de maneira combinada, não sejam afetadas por outros materiais que outros tipos de cimento possam conter, tais como escórias ou pozolanas.

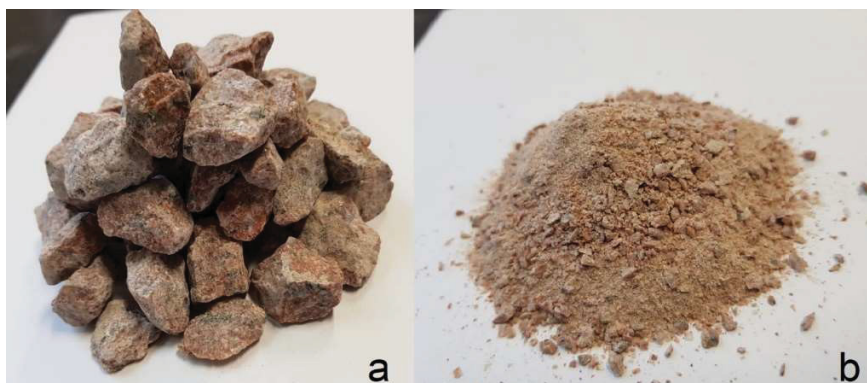
O aglomerante foi submetido à análise pela técnica de fluorescência de raios-X (XRF) em um equipamento Espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max, como estabelecido pela NBR 14656 (2001).

Além disso, quando comparado a outros tipos de cimento utilizados comercialmente no Brasil, o CP V - ARI é o que contém a maior quantidade de clínquer em sua composição, resultando em uma maior homogeneidade com a menor probabilidade de influenciar nas reações químicas dos agentes agressivos com a pasta de cimento. (MEDEIROS-JUNIOR; LIMA, 2016)

3.1.2. AGREGADOS

Tanto o agregado miúdo quanto o agregado graúdo utilizados para a confecção do concreto foram provenientes da região metropolitana de Curitiba, sendo o miúdo uma areia artificial de mesma origem mineralógica do graúdo, ambos graníticos, representados na Figura 11.

Figura 11: a) Agregado graúdo; b) Agregado miúdo.



Fonte: O autor (2019).

Para a caracterização dos agregados, miúdo e graúdo, foram realizados os ensaios normativos, tais como o ensaio de distribuição granulométrica, proposto pela NBR NM 248 (2003), o ensaio de reatividade álcali agregado, NBR 15577 (2008), material pulverulento por lavagem, NBR NM 46 (2003), índice de forma, NBR 7809 (2006), absorção de água, NBR NM 30 (2001) e NBR NM 53 (2009), massa unitária e volume de vazios, NBR NM 45 (2006), massa específica absoluta, NBR NM 52 (2009) e massa específica aparente, NBR NM 53 (2009).

Além disso, os agregados utilizados foram submetidos a análises de difratometria de raios-X (XRD) e fluorescência de raios-X (XRF) a fim de se adquirir maiores conhecimentos sobre os materiais a serem empregados na confecção dos corpos de prova de concreto.

A realização dos ensaios ocorreu após a secagem do material em 80 °C por um período de 24 horas com posterior moagem do mesmo. O ensaio de XRF foi realizado em um Espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max, posicionado na forma de pastilhas prensadas. Para a realização do ensaio de XRD a mesma amostra moída foi submetida à análise em um equipamento da marca Panalytical, modelo EMPYREAN, com radiação Cu-K α , comprimento de onda λ de 1,54051 Å, ângulo de varredura 2 θ entre 0° e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, passo de 0,001 s e com velocidade de passo de 0,002 p/s.

Além disso, o agregado graúdo foi submetido à análise de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), que consiste em uma técnica aplicada conjuntamente com a microscopia eletrônica, fornecendo uma imagem por contraste de bandas, proporcionando uma caracterização do material de acordo com sua estrutura e orientação cristalina superficial, na forma de um mapa de contorno de grãos.

3.2. MÉTODOS

Neste item foram dispostos os procedimentos empregados tanto para a moldagem quanto para o monitoramento dos corpos de prova de concreto, além de uma descrição dos métodos de exposição adotados.

3.2.1. Moldagem dos corpos de prova

A definição do traço utilizado nesta pesquisa foi realizada baseada no método de FURNAS (1997). Este método fundamenta-se em alguns parâmetros determinados previamente por meio de dosagens de teste, como na consistência da mistura determinada pelo ensaio normatizado de abatimento de tronco de cone ou “Slump Test”, proposto pela ABNT NBR NM 67 (1998), numa faixa de consumo de cimento por metro cúbico de concreto e em ensaios de caracterização como o módulo de finura do agregado. Portanto, o traço obtido e utilizado para a moldagem dos corpos de prova foi 1:2,15:2,86 com relação água/aglomerante igual a 0,58 e com consumo de cimento de 351 kg/m³.

Durante o procedimento de moldagem, realizado de acordo com os parâmetros de mistura estabelecidos pela norma ABNT NBR 12655 (2015), foi realizado o ensaio de determinação da consistência do concreto no estado fresco pelo tronco de cone “Slump Test”, de acordo com a norma ABNT NM 67 (1998).

A fim de possibilitar a realização dos ensaios de resistência à compressão axial, resistividade elétrica superficial e módulo de elasticidade dinâmico, os corpos de prova foram moldados em formato cilíndrico com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, seguindo os critérios especificados pela norma NBR 5738 (2015), com o posicionamento de um filme plástico sobre a superfície deste, de modo a evitar a evaporação da água de amassamento.

Depois de moldados, os corpos de prova foram submetidos a um período de secagem do concreto de 24 horas. Após este período foi realizada a desmoldagem e posicionamento destes no interior de uma câmara úmida, com umidade relativa do ar superior a 95% e temperatura controlada de (22 ± 2) °C, para o procedimento de cura por um período de 28 dias a fim de proporcionar uma adequada hidratação dos compostos cimentícios e possibilitar a avaliação do comportamento do material frente aos compostos agressivos sem a interferência do processo de hidratação.

3.2.2. Exposição dos corpos de prova

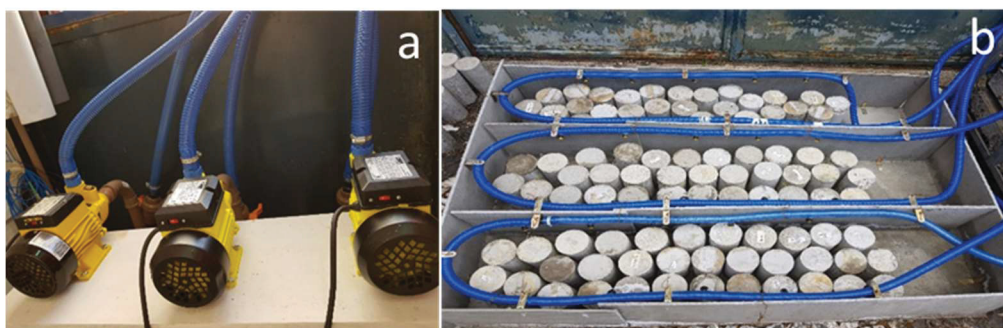
Para a avaliação dos efeitos e das alterações resultantes da penetração de agentes agressivos no interior do concreto não existe um método normativo de exposição dos corpos de prova. Assim, a fim de avaliar a ação dos íons cloreto e dos

íons sulfato sobre as propriedades do concreto, assim como os subprodutos formados por suas interações com os compostos de hidratação, após um período de cura em câmara úmida de 28 dias, os corpos de prova de concreto foram submetidos a aspersão de soluções contendo 5% de cloreto de sódio, outra contendo 5% de sulfato de sódio, e uma contendo uma combinação de cloreto de sódio e sulfato de sódio, ambos com 5% de concentração em massa, simulando a ação de agentes agressivos presentes em água marinha além de corpos de prova que não foram submetidos a soluções agressivas.

Para proporcionar uma efetiva dispersão das soluções contendo agentes agressivos sobre o concreto, foi confeccionado um sistema de aspersão automatizado, acionado duas vezes ao dia durante todo o período de ensaio, ininterruptamente, simulando uma situação de respingo de maré, que proporciona um dos ambientes mais agressivos para o concreto.

O sistema foi confeccionado com a utilização de três eletrobombas, como ilustrado na Figura 12a, onde cada sistema recalca um tipo de solução. A aspersão sobre o concreto foi realizada com a utilização de bicos aspersores do tipo névoa, que criam gotículas em forma de névoa proporcionando um cobrimento sobre toda a superfície dos corpos de prova, sendo que estes foram isolados em diferentes compartimentos de modo a evitar possíveis contaminações, como ilustrado na Figura 12b.

Figura 12: a) Sistema de eletrobombas confeccionado para realizar a aspersão de soluções agressivas sobre os corpos de prova; b) Compartimentação dos corpos de prova.



Fonte: O autor (2019).

Este sistema foi montado para que os corpos de prova estejam sujeitos, também, às condições climáticas proporcionadas pelo ambiente natural na cidade de

Curitiba-PR de modo a permitir o acompanhamento do avanço dos processos de degradação semelhante ao que ocorre em ambientes marinhos, onde as estruturas são sujeitas a ciclos de chuva e períodos de sol.

3.3. MONITORAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Com a finalidade de monitorar as alterações causadas nas propriedades mecânicas do concreto no estado endurecido em diferentes idades, sendo elas 7, 28, 90, 180 e 240 dias, após o período de cura inicial de 28 dias em câmara úmida, foi realizado o rompimento dos corpos de prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, por meio do ensaio de resistência a compressão axial, conforme estipulado pela ABNT NBR 5739 (2018), a fim de obter a carga característica de rompimento do corpo de prova, assim como o módulo de elasticidade, regulamentado pela ABNT NBR 8522 (2008).

Além disso, para todos os ensaios mecânicos e físicos realizados foram realizadas análises estatísticas, como ANOVA e teste de Tukey, com grau de confiança de 95% de modo a validar as comparações observadas.

3.3.1. Resistência à compressão axial

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado de acordo com o preconizado pela ABNT NBR 5739 (2018), com a utilização de capeamento de enxofre sobre ambas as superfícies, de modo a promover sua regularização, prevenindo pontos de tensão.

Para esta análise foram rompidos três corpos de prova, em cada uma das idades e para cada tipo de exposição, em uma prensa com carregamento automatizado e capacidade de carga de até 200 tf da marca EMIC.

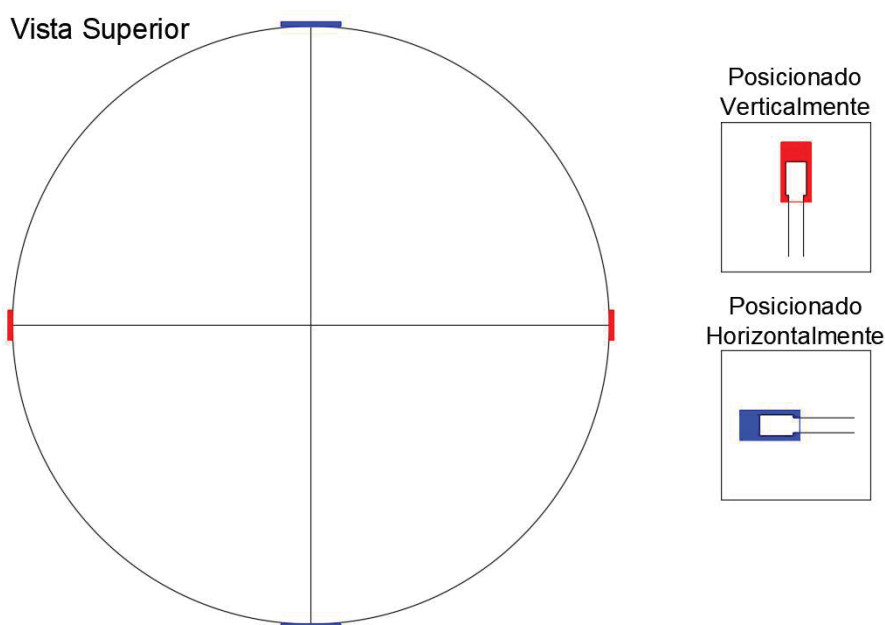
3.3.2. Módulo de elasticidade estático e coeficiente de Poisson

Complementarmente ao ensaio de resistência à compressão axial foram realizados ensaios de módulo de elasticidade estático, como preconizado pela NBR 8522 (2008), em três corpos de prova para cada idade e condição de exposição,

utilizando a mesma prensa empregada para o carregamento no ensaio de resistência à compressão axial.

Além disso, aos 90 dias de envelhecimento foi realizado o ensaio de coeficiente de Poisson de acordo com a norma ASTM C 469 (2014). Para isso foram utilizados *Strain Gages* posicionados horizontalmente e verticalmente no meio da face longitudinal dos corpos de prova cilíndricos e espaçados uniformemente, sendo que os opostos possuem a mesma orientação quanto a verticalidade, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Esquema ilustrativo do posicionamento dos Strain Gages.



Fonte: O autor (2019).

Após o posicionamento, o ensaio foi realizado com carregamentos crescentes, partindo de 10% da resistência à compressão do corpos de prova e aumentando gradativamente em 10% por vez até a ruptura. Com isso, obtém-se tanto as leituras das deformações transversais e longitudinais quanto a força exercida para obtê-las, permitindo a coleta dos dados para 40% do f_{ck} do concreto e consequentemente do coeficiente de Poisson para cada condição de exposição.

3.3.3. Módulo de elasticidade dinâmico

A medida do módulo de elasticidade dinâmico foi obtida para os mesmos corpos de prova, nas mesmas idades utilizadas para a RES, para os quais foram realizadas três leituras com um equipamento de leitura de velocidade ultrassônica da marca Proceq modelo PUNDIT PL-200.

Estas medidas foram realizadas com o posicionamento de dois transdutores de 54 KHz nas faces paralelas dos corpos de prova cilíndricos, sendo realizadas leituras por transmissão direta nas quais foram obtidos os valores de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas de acordo com o estabelecido pela NBR 8802 (2013), calculando-se posteriormente os valores para o módulo de elasticidade dinâmico como estabelecido pela ASTM C597 (2016), pela aplicação dos dados obtidos na Equação 23 com os valores de coeficiente de Poisson obtidos empiricamente.

$$V = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - \mu)}{\rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2 \cdot \mu)}} \quad (\text{Equação 23})$$

Onde:

μ = Massa específica;

ρ = Coeficiente de Poisson;

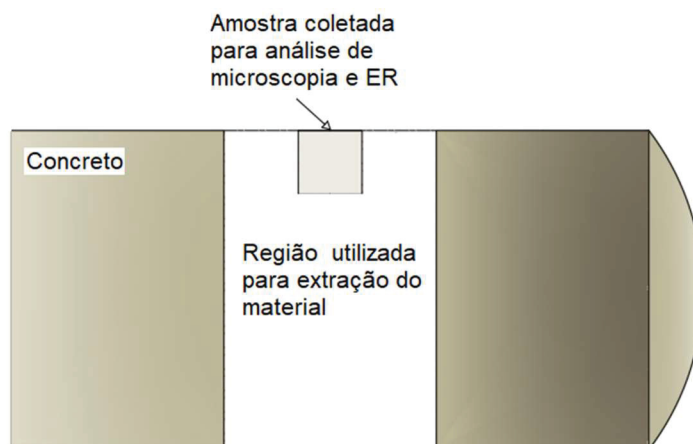
E = Módulo de elasticidade dinâmico.

3.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Com o objetivo de compreender as formações e as interações dos agentes agressivos ingressantes no concreto, foram utilizadas técnicas de caracterização como a difratometria de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para a realização destas análises, as amostras foram retiradas da porção central dos corpos de prova, de modo a evitar a influência da penetração dos agentes agressivos pelas faces inferior e superior, o que poderia aumentar a concentração iônica, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14: Esquema ilustrativo do local de coleta das amostras.



Fonte: O autor (2019).

3.4.1. Difratometria de raios-X (XRD)

Após o período de 28, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento, amostras referentes aos quatro tipos de envelhecimento foram retiradas de três corpos de prova expostos a cada condição e submetidas a um período de secagem de 48 horas em estufa de 60 °C.

Posteriormente a isso, as amostras passaram por um processo de pulverização em um moinho de bolas de alta energia, modelo Emax da marca Retsch, com velocidade de 1000 RPM, de modo a obter aproximadamente 50 g de material com granulometria inferior a 0,074 mm.

Em seguida, as amostras foram submetidas às análises em difratômetro de raios-X, modelo D8 Advanced Eco da marca Bruker, com alvo de tubo de raios-X de cobre, com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, operando com a tensão de 40 kV e corrente elétrica de 25 mA. Os parâmetros das análises foram: ângulo de 5° a 70°, passo de 0,02° a cada 0,1 s. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do software EVA da marca Bruker com banco de dados cristalográficos COD (crystallography open dat).

3.4.2. Espectroscopia Raman (ER) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de espectroscopia Raman (ER) e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram preparadas nas idades de 28, 90, 180 e 360 dias de envelhecimento para os corpos de prova sujeitos aos quatro tipos de exposição.

O equipamento utilizado para a realização do ensaio de FTIR foi um Bomem MB-100, sendo o espectro obtido na faixa de $5000-400\text{ cm}^{-1}$, com as amostras preparadas em pastilhas de KBR.

No ensaio de FTIR, as amostras, obtidas de três corpos de prova para cada exposição, foram fragmentadas e moídas até se obter material passante na peneira #200 (0,074 mm), aproximadamente 100 g, de modo a configurar uma amostra representativa.

Para o ensaio de ER, as amostras foram utilizadas em superfície de fratura, de formato quadrado, com 1 cm^2 de área, optando-se por selecionar fragmentos do terço médio do corpo de prova rompido, de modo a evitar interferências das superfícies, e com a superfície do fragmento visualmente plana, auxiliando no posicionamento no equipamento.

O ensaio de espectroscopia Raman foi realizado em um espectrômetro dispersivo Raman com microscopia ótica da marca WiTech, constituído de um sistema confocal com três grades. Utilizou-se um laser verde de 532 nm, no modo 400^a, com abertura de 50 μm , tempo de aquisição de 30 s, sob uma potência de 20 mW, sendo testados diversos pontos significativos da amostra, apresentando os espectros que foram comparados com a base de dados RRUFF e autores da área.

Além disso, com o mesmo equipamento foram realizados mapeamentos sobre a superfície das amostras coletadas para cada uma das condições de exposição, buscando sempre as regiões de interface, entre o agregado e a pasta de cimento, de modo a possibilitar a observação de formações nessas regiões. Os mapeamentos foram realizados em áreas retangulares com dimensões de (80x60) μm e densidade de linhas de (520x416), com tempo de acumulação de 0,1 s por ponto, totalizando 216320 espectros obtidos em cada uma das amostras, sendo que o tempo de ensaio é um fator limitante, uma vez que quanto maior for a área estudada, maior será o tempo de análise, como nesse caso, de aproximadamente 6 h por análise.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

A fim de observar e analisar as formações e características microestruturais dos corpos de prova de concreto submetidos aos processos de envelhecimento nas diferentes condições de exposição foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Essas análises foram conduzidas a fim de possibilitar a visualização das interações entre os agentes agressivos aos quais as amostras foram submetidas e os componentes da pasta de cimento.

Para tal, foram coletadas amostras do terço médio dos corpos de prova em todas as condições de exposição, que foi quebrado ao meio, sendo a face transversal avaliada de modo a permitir a análise em diferentes profundidades na mesma amostra.

A coleta dessas amostras, com aproximadamente 1 cm², foi realizada com o auxílio de uma micro-retífica acoplada com uma serra diamantada que permitiu a coleta precisa destes pedaços nas idades de 7, 28, 90, 180 e 240 dias de envelhecimento.

As análises foram realizadas em superfícies de fratura a fim de obter uma visualização da matriz cimentícia, sem a ocorrência do polimento da superfície e a possível destruição dos compostos formados.

Após a preparação inicial das amostras, estes espécimes foram submetidos ao ensaio, obtendo-se os dados significativos quanto as características do material e realizadas as análises por EDS. Após isso, as amostras foram, ainda, submetidas ao processo de metalização com carbono com o intuito de melhorar a condutividade das amostras possibilitando uma melhor visualização do material.

O equipamento utilizado para essa análise foi um FEG-SEM, com análise química elementar (EDS) da marca TESCAN, modelo VEGA 3.

3.4.4. Resistividade elétrica superficial

Os ensaios de resistividade elétrica superficial (RES) e de módulo de elasticidade dinâmico foram realizados semanalmente até os 28 dias de envelhecimento e quinzenalmente, posteriormente a isso.

O ensaio de RES foi realizado por meio dos procedimentos previstos pela norma UNE 83988-2 (2014), que preconiza a utilização do método dos quatro eletrodos, proposto por Werner.

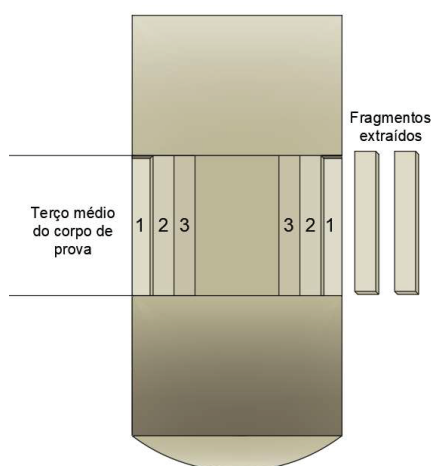
Para este processo foi utilizado um equipamento da marca Proceq com capacidade de medição de resistividade entre 1 e 1000 k Ω .m sendo aplicado, sobre três corpos de prova saturados para cada idade e exposição, obtendo-se três leituras para cada. Como o ensaio foi realizado em corpos de prova cilíndricos, o coeficiente de forma de 0,377 foi aplicado, como determinado pela UNE 83988-2 (2014).

3.4.5. Cromatografia de íons

A fim de quantificar a penetração dos íons cloreto e sulfato para o interior dos corpos de prova de concreto submetidos as exposições, foram realizadas análises de cromatografia de íons.

Para isso, foram extraídas amostras em três diferentes profundidades, de 0,5, 1,0 e 1,5 cm, como ilustrado na Figura 15, a fim de possibilitar a execução de um perfil de penetração de cloretos e sulfatos.

Figura 15: Esquema ilustrativo da retirada de material para cromatografia de íons.



Fonte: O autor (2019).

Essas amostras foram então moídas e submetidas a uma preparação de acordo com a norma ASTM C1218/C1218M (2017), até se obter 10 ml de solução, e

analisadas no em um cromatógrafo de íons de acordo com o preconizado pela norma ASTM D4327 (2017).

3.4.6. Análises colorimétricas

A fim de analisar a penetração dos agentes agressivos para o interior do concreto nas diferentes condições de exposição, optou-se por utilizar métodos colorimétricos, que atuam por meio de reações entre os íons no concreto e os compostos das soluções aspergidas, mudando a colocação da amostra.

Para a verificação da penetração dos íons cloreto, no caso dos corpos de prova sujeitos a exposição aos íons cloreto e à combinação de íons, foi utilizado o método de aspersão de AgNO_3 , que reage com o cloreto presente formando AgCl , com uma coloração esbranquiçada que, quando exposta à radiação ultravioleta tende a mudar para uma coloração roxa. Neste método, proposto pela NT BUILD 492 (1999), o corpo de prova cilíndrico é rompido por compressão diametral e então, a face interna é submetida à aspersão da solução de cloreto de prata 0,1 N.

Para a identificação dos íons sulfato, no caso dos corpos de prova expostos aos íons sulfato e também à combinação de ambos, foi utilizado um método, baseado no proposto por Gobbi (2019), que consiste na submersão da face interna do corpo de prova, também rompido por compressão diametral, por 4 minutos em uma solução de nitrato de bário e permanganato de potássio em uma proporção de 2:1 de modo a obter um conteúdo final de sólidos de 6%, ou seja, para cada litro foram utilizados 40 g de nitrato de bário para 20 g de permanganato de potássio. Após isso, a mesma face do corpo de prova foi submersa em uma solução com 2% em massa de ácido oxálico por um período de 3 minutos e posterior lavagem com água destilada.

Neste processo, o nitrato de bário tende a reagir com os íons sulfato presentes formando um precipitado de coloração rosada de sulfato de bário, sendo então a solução de ácido oxálico necessária para a remoção do permanganato de potássio que não tenha sido retido no precipitado.

4. RESULTADOS

Nesta seção foram apresentados os resultados obtidos com a análise dos ensaios realizados em todas as condições de exposição.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados da caracterização química do aglomerante estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização química do cimento CPV-ARI.

CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P.F. (%)	Soma (%)
61,69	18,72	4,27	2,88	4,04	2,77	1,13	0,09	0,15	0,19	0,04	3,59	99,57

Fonte: O autor (2019).

Todos os valores apresentados para a caracterização do cimento estão dentro dos limites estabelecidos para as especificações propostas pela NBR 16697 (2018).

O agregado graúdo utilizado teve a sua caracterização física efetuada, conforme disposto na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização física do agregado graúdo.

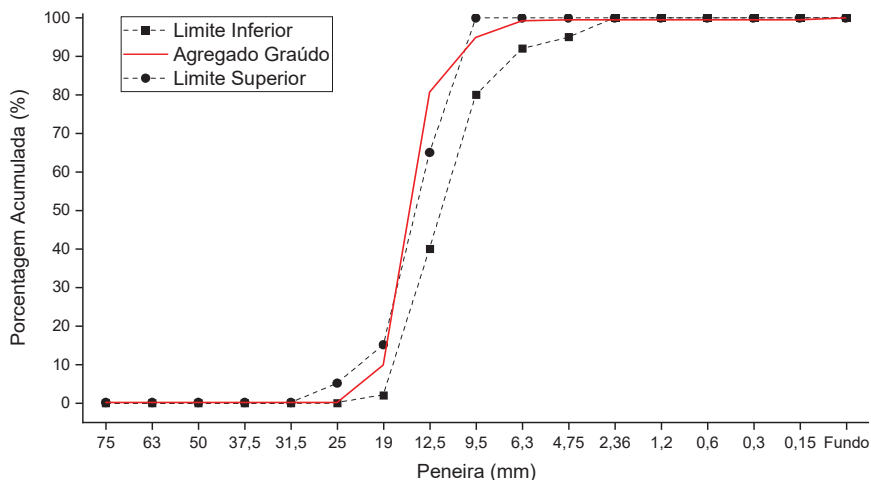
Massa unitária (kg/m ³)		Índice de volume de vazios (%)	
Solto	Compactado	Estado solto	Estado compactado
1420	1480	45,9	43,6
Massa específica (g/cm ³)		Absorção (%)	Teor de material pulverulento (%)
Seco	Aparente		
2,63	2,59	0,6	0,4

Fonte: O autor (2019).

Este agregado apresentou ainda módulo de finura de 7,02, diâmetro máximo característico de 25 mm e fator de forma igual a 2,8.

A composição granulométrica desse agregado é apresentada na Figura 16 assim como os limites para a curva ótima de utilização.

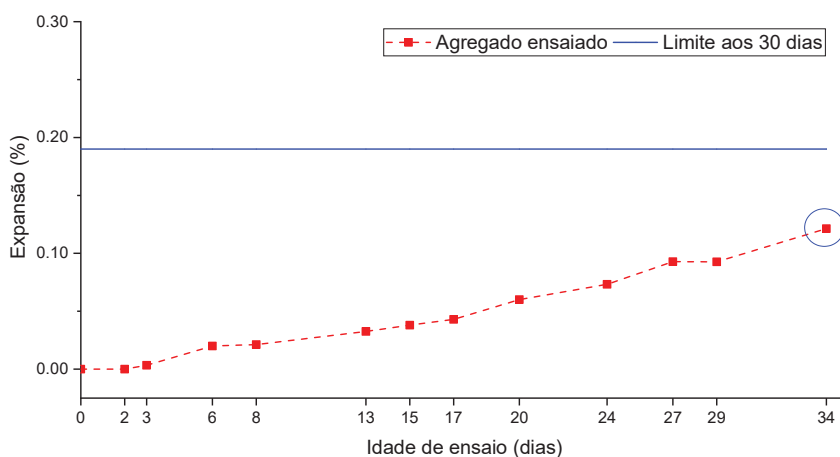
Figura 16: Curva granulométrica do agregado graúdo conforme NBR 7211 (2009).



Fonte: O autor (2019).

Os agregados miúdo e graúdo, cuja origem mineralógica é a mesma, foram ainda submetidos ao ensaio de determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado, de modo a analisar as suas condições quanto a reatividade álcali-agregado, conforme preconizado pela NBR 15577-4 (2008), como ilustrado na Figura 17.

Figura 17: Ensaio acelerado para determinação da expansão em barras de argamassa para o agregado.



Fonte: O autor (2019).

Por meio desta análise verificou-se que os agregados utilizados encontram-se dentro dos limites de expansibilidade determinados pela NBR 15577-4 (2008), indicando baixo potencial de reatividade álcali-agregado.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos para a caracterização física do agregado miúdo.

Tabela 5: Caracterização física do agregado miúdo.

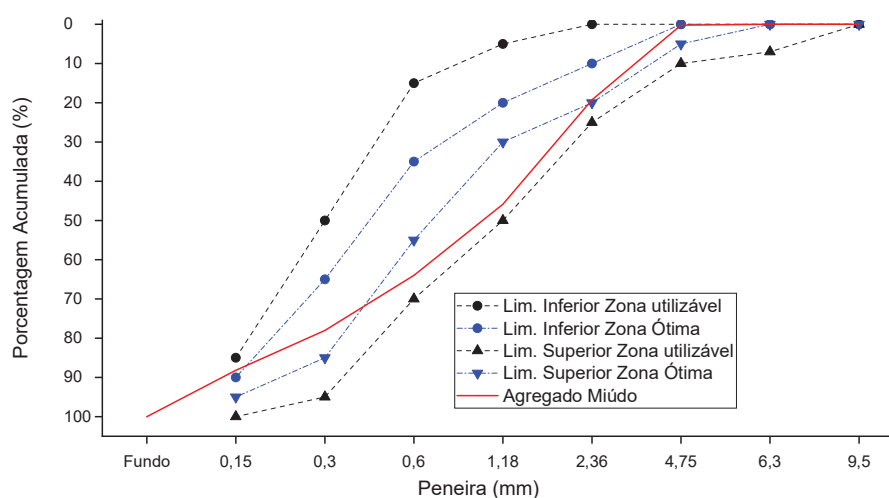
Massa Unitária (kg/m ³)	Absorção (%)
1570	0,3
Massa específica (g/cm ³)	Índice de volume de vazios (%)
2,6	39,1
Teor de material pulverulento (%)	Módulo de finura
7,4	2,96

Fonte: O autor (2019).

Todos os parâmetros analisados para o agregado miúdo se encontraram dentro dos padrões estabelecidos pelas especificações técnicas, assim como o diâmetro máximo característico apresentado de 4,8 mm está compreendido no limite normativo conforme especificado pela NBR 7211 (2009).

Na Figura 18 está representada a curva granulométrica obtida para o agregado miúdo, assim como a zona utilizável, que abrange o agregado utilizado, e a zona ótima de utilização estabelecidas pela norma NBR 7211 (2009).

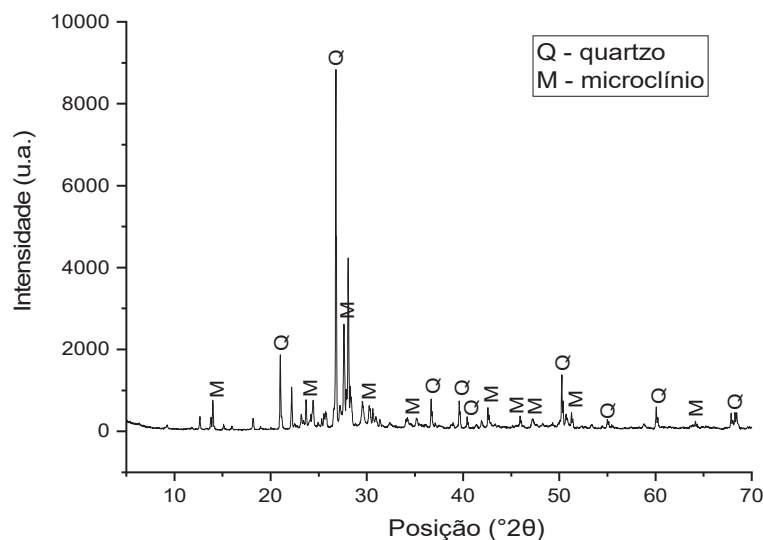
Figura 18: Curva granulométrica obtida para o agregado miúdo conforme estabelecido pela NBR 7211 (2009).



Fonte: O autor (2019).

A análise realizada com a utilização da técnica de XRD sobre os agregados está disposta na Figura 19, a partir da qual foi possível observar que o agregado é composto majoritariamente por quartzo e microclínio.

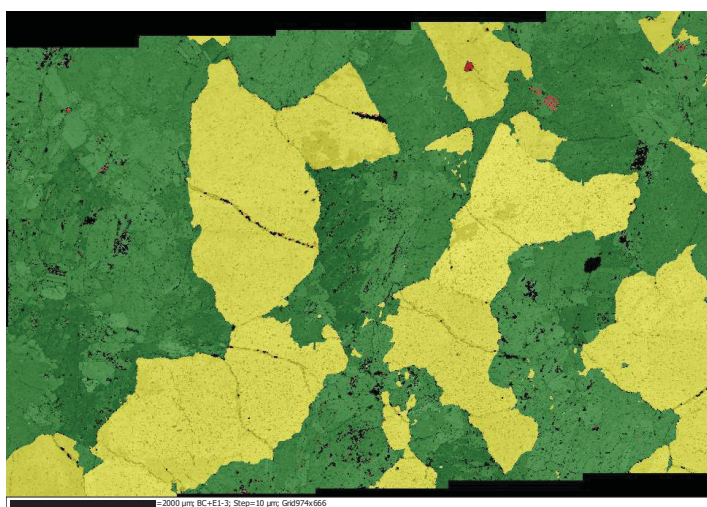
Figura 19: Análise de XRD para os agregados utilizados.



Fonte: O autor (2019).

Complementarmente a isso, foi realizada a análise de difração de elétrons retro-espalhados, ilustrada na Figura 20. A partir disso foi possível verificar que o agregado é composto por 38% de quartzo, em amarelo e 58,5% de microclínio, em verde, representativos de um mineral com composição granítica.

Figura 20: Análise de EBSD para os agregados utilizados. Verde = microclínio; Amarelo = quartzo.

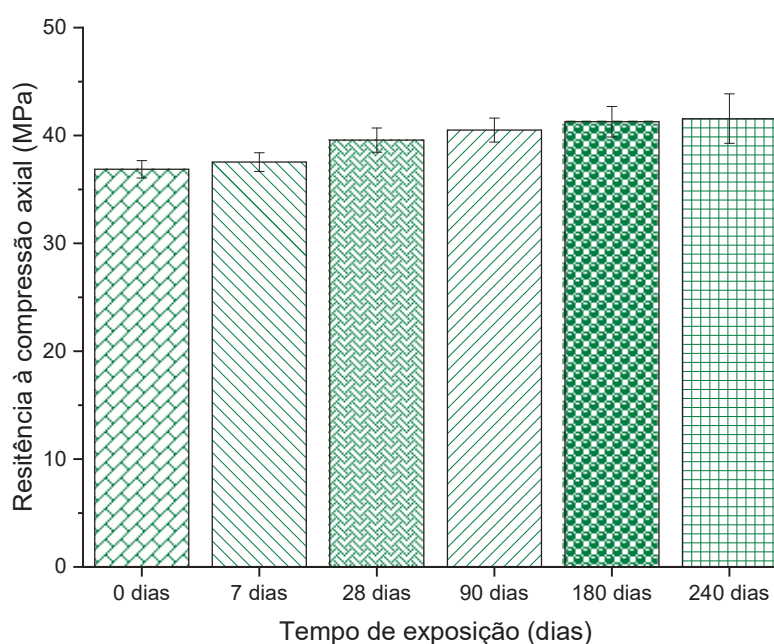


Fonte: O autor (2019).

4.2. CONCRETO DE REFERÊNCIA

A fim de averiguar o desempenho dos concretos moldados quanto à resistência à compressão axial ao longo do tempo, foram realizados ensaios de resistência à compressão axial nos corpos de prova após o período de 28 dias de cura em câmara úmida, sendo os valores obtidos, para o concreto que não foi exposto aos agentes agressivos, ilustrados na Figura 21.

Figura 21: Resistência à compressão axial do concreto de referência.



Fonte: O autor (2019).

De modo a verificar se o tempo de envelhecimento dos corpos exerce influência significativa nesta propriedade foi realizada uma análise estatística ANOVA, com fator único, como ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Análise ANOVA de resistência à compressão axial para o concreto de referência.

F	valor-P	F crítico
11.98309	0.000251	3.105875

Fonte: O autor (2019).

Como o valor observado para o F calculado é superior ao F crítico, tabelado, foi possível inferir que há correlação entre o tempo de envelhecimento e a variação na resistência à compressão axial, portanto, foram realizados testes de Tukey, conforme ilustrado na Tabela 7, a fim de verificar entre quais idades houve variação significativa entre os valores obtidos.

Tabela 7: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto de referência.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 7 dias	0.6667		Iguais
0 - 28 dias	2.7000		Iguais
0 - 90 dias	3.6333		Iguais
0 - 180 dias	6.0083		Diferentes
0 - 240 dias	6.7000		Diferentes
7 - 28 dias	2.0333		Iguais
7 - 90 dias	2.9667		Iguais
7 - 180 dias	5.3417	3.7423	Diferentes
7 - 240 dias	6.0333		Diferentes
28 - 90 dias	0.9333		Iguais
28 - 180 dias	3.3083		Iguais
28 - 240 dias	4.0000		Diferentes
90 - 180 dias	2.3750		Iguais
90 - 240 dias	3.0667		Iguais
180 - 240 dias	0.6917		Iguais

Fonte: O autor (2019).

Dessa forma, foi possível inferir que entre o início do período de exposição e 90 dias de envelhecimento não houve variação significativa de resistência à compressão axial. Isto deve-se ao fato de que essas análises foram realizadas após um período de cura de 28 dias em câmara úmida e o cimento utilizado, CPV – ARI, tem como característica contribuir para uma alta resistência inicial, conferindo, de acordo com Zhou, Lydon e Barr (1995), até cerca de 90% de sua resistência aos 28 dias com 7 dias de cura.

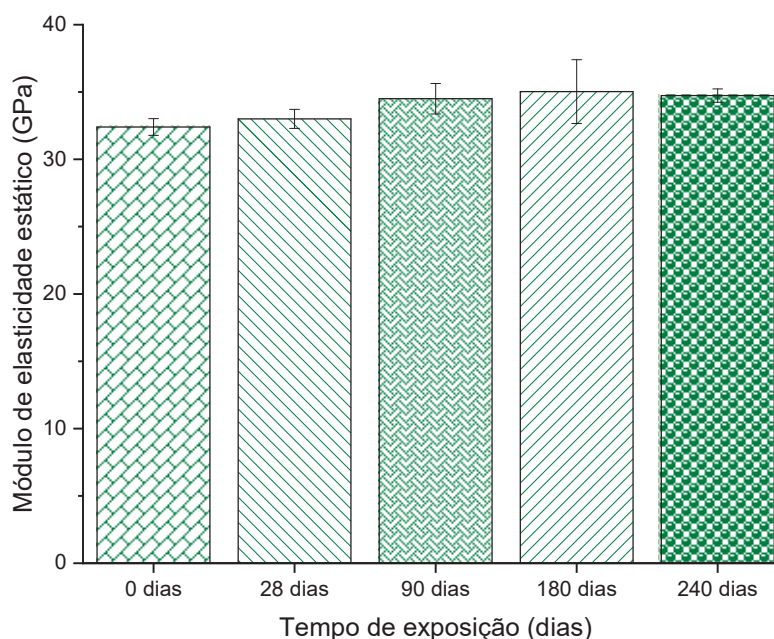
Porém, aos 180 dias de envelhecimento dos corpos de prova, foi verificado um incremento de aproximadamente 13% com relação ao início do envelhecimento. Esta observação indica que, apesar de o aumento de resistência à compressão

ocorrer nas primeiras idades, ainda foi possível observar um processo de hidratação contínuo até os 180 dias de envelhecimento, após 28 dias de cura.

Esses dados corroboram com o que foi observado por Medeiros-Junior et al. (2014), os quais observaram, para um concreto com o mesmo tipo de cimento utilizado, um incremento de até 20% entre os 7 e 91 dias de cura. Ainda, a diferença observada, de 20% entre 7 e 91 dias e de 13% entre o final da cura e os 180 dias de exposição, no caso desta análise, pode estar relacionado com as condições nas quais os concretos foram mantidos, uma vez que, no caso de Medeiros-Junior et al. (2014), os concretos foram mantidos em câmara úmida, e nessa análise os concretos foram retirados do ambiente com alto teor de umidade.

Além disso, foi realizado o ensaio de módulo de elasticidade estático, para o qual os resultados estão ilustrados na Figura 22.

Figura 22: Módulo de elasticidade estático do concreto de referência.



Fonte: O autor (2019).

Semelhantemente aos dados obtidos para a resistência à compressão axial, foi realizada uma análise estatística ANOVA, para a qual foram obtidos os valores de F crítico igual a 3,4781 e de F calculado igual a 4,0662, indicando que há influência do tempo de envelhecimento sobre essa propriedade.

Dessa forma, também foi realizada uma análise de Tukey, ilustrada na Tabela 8, com a qual foi possível inferir que, apesar de o tempo de envelhecimento ser significativo para o módulo de elasticidade estático, não houve variação significativa entre os valores observados até os 240 dias de envelhecimento.

Tabela 8: Análise de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto de referência.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 28 dias	0.6000	3.4015	Iguais
0 - 90 dias	2.1000		Iguais
0 - 180 dias	2.6333		Iguais
0 - 240 dias	3.6000		Diferentes
28 - 90 dias	1.5000		Iguais
28 - 180 dias	2.0333		Iguais
28 - 240 dias	3.0000		Iguais
90 - 180 dias	0.5333		Iguais
90 - 240 dias	1.5000		Iguais
180 - 240 dias	0.9667		Iguais

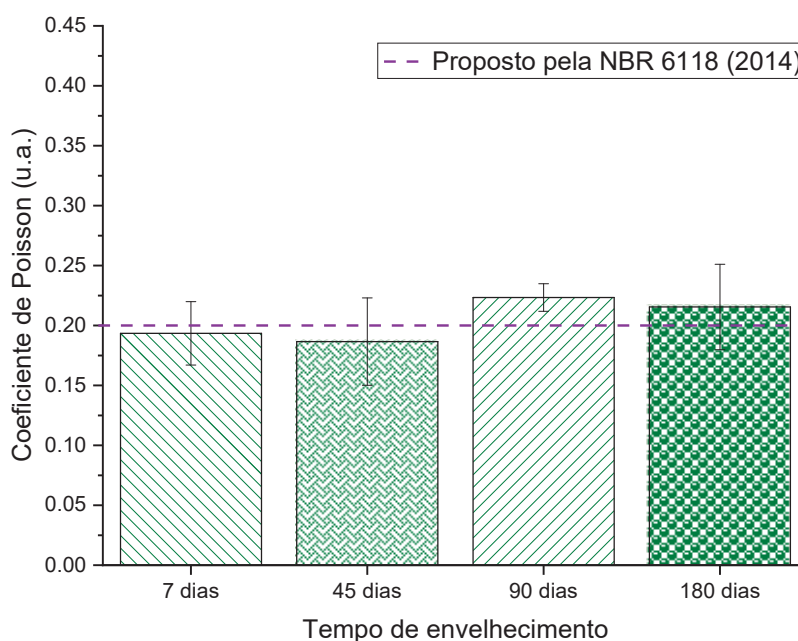
Fonte: O autor (2019).

Esta pequena variação, indicando uma tendência a estabilidade nos valores obtidos para essa propriedade, corresponde ao observado por Zhou, Lydon e Barr (1995), que relataram um rápido incremento no módulo de elasticidade do concreto até os 7 dias de cura, quando já possuía cerca de 94% do valor obtido aos 28 dias de cura. Além disso, os autores observaram que após os 28 dias as variações foram mínimas, menores que 5%, corroborando com o observado nesta pesquisa, uma vez que, como o concreto permaneceu por um período de cura de 28 dias previamente ao envelhecimento, foram observadas variações somente entre o início e a última idade de análise.

Este aumento, de 6% no módulo de elasticidade estático, entre o início do envelhecimento e aos 240 dias corrobora com o que foi observado por Chen et al. (2017), os quais observaram para corpos de prova de argamassa confinados, um aumento de até 31% entre o início e aos 180 dias de análise. Isto indica que, mesmo após o período inicial de cura ainda podem haver alterações nas propriedades do concreto em idades mais avançadas, como aos 240 dias, corroborando com o observado para a resistência à compressão axial.

Complementarmente, foram realizados ensaios de coeficiente de Poisson para esse concreto que não foi exposto aos agentes agressivos, cujos dados obtidos estão ilustrados na Figura 23.

Figura 23: Coeficiente de Poisson para o concreto de referência.

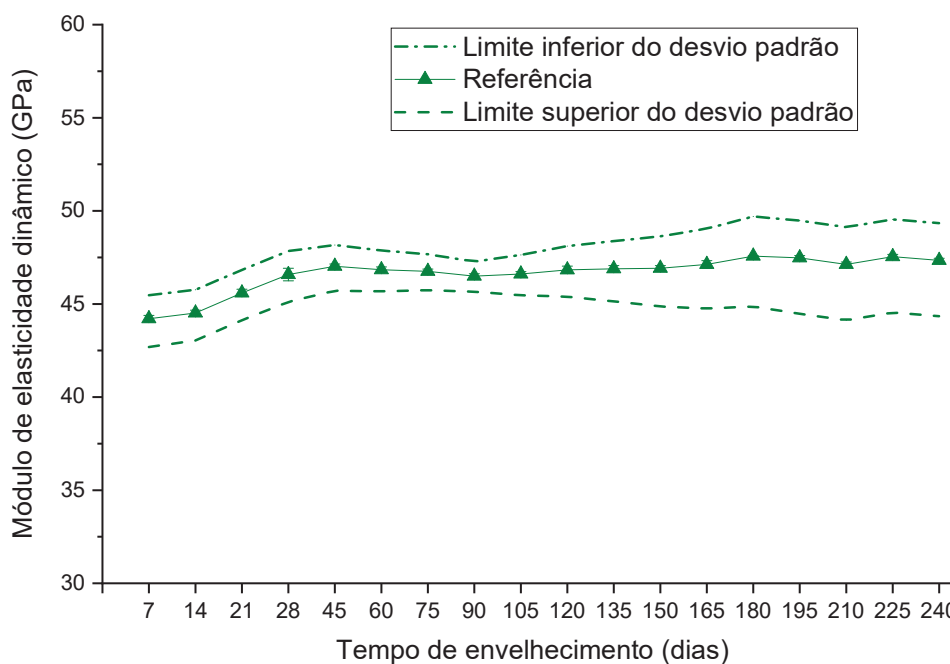


Fonte: O autor (2019).

Com estes dados, foram realizados tratamentos estatísticos como ANOVA, a partir dos quais foi possível inferir que o tempo de envelhecimento não exerce influência significativa sobre o coeficiente de Poisson para o concreto de referência, não havendo variação significativa de valores, indicando uma possível estabilização deste parâmetro já a partir dos 28 dias. Além disso, os resultados observados, com média entre as idades de $0,195 \pm 0,030$, corresponderam ainda a NBR 6118 (2014), que propõe como coeficiente de Poisson, para um concreto convencional, um valor igual a 0,2.

Em paralelo a isso, foram também realizadas leituras de velocidade de propagação de onda com um equipamento de ultrassom a fim de avaliar possíveis alterações ao longo do período de envelhecimento. Com isso, os valores de coeficiente de Poisson foram interpolados de modo a contemplar todas as idades analisadas por ultrassom, cujos dados foram convertidos de modo a encontrar os valores para o módulo de elasticidade dinâmico, ilustrados na Figura 24.

Figura 24: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto de referência.



Fonte: O autor (2019).

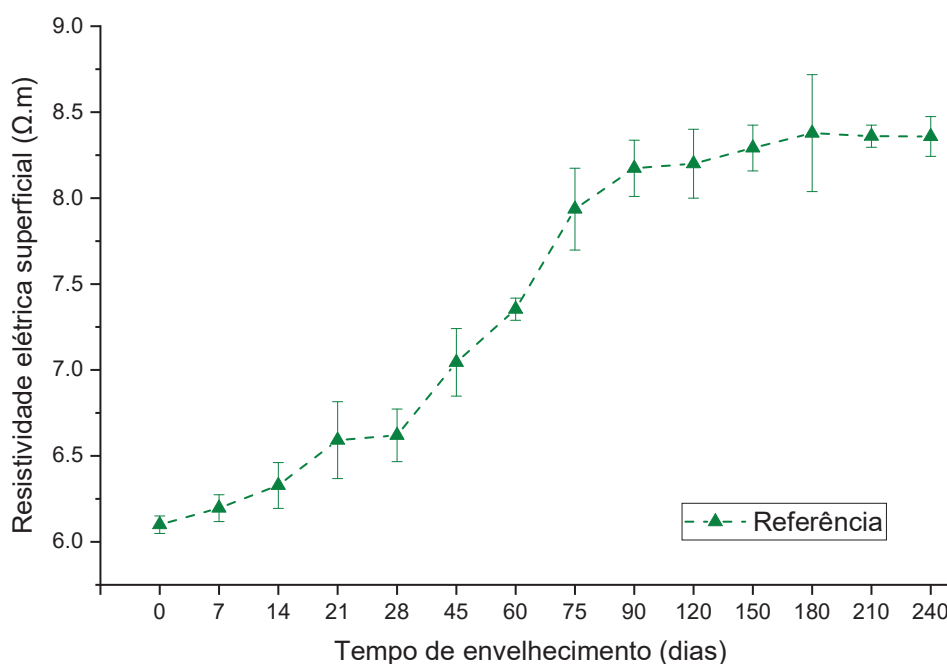
Com a observação destes dados, foi possível inferir que, após o período de 28 dias envelhecimento, os valores mantiveram-se estáveis, semelhantemente ao observado para o módulo de elasticidade estático, estatisticamente sem alterações significativas, de acordo com o teste de Tukey.

Esta estabilização pode estar, mais uma vez, relacionada com o processo de hidratação dos compostos da matriz cimentícia quase completo, resultando em pequenas variações, como as observadas para a resistência à compressão axial e o módulo de elasticidade estático, em idades mais avançadas, ou em variações estatisticamente nulas, como no caso do módulo de elasticidade dinâmico, indicando que não houve densificação da matriz cimentícia de maneira significativa. Isso corresponde ao observado por Zhou; Lydon; Barr (1995) e Demirboğa; Turkmen; Karakoç (2004), os quais verificaram que, após um período inicial de cura, as variações no módulo de elasticidade são mínimas.

Apesar disso, os dados indicam valores de aproximadamente 30% mais elevados quando comparados ao módulo de elasticidade estático, o que corrobora com o observado por Demirboğa; Turkmen; Karakoç (2004), onde, para um concreto sem exposição a agentes agressivos foram encontrados valores de módulo de elasticidade dinâmico cerca de 25% maiores quando comparados ao estático.

Quanto à resistividade elétrica superficial, esta foi medida com a mesma frequência que a velocidade de propagação de onda, cujos dados obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Resistividade elétrica superficial do concreto de referência.



Fonte: O autor (2019).

A partir dos dados de resistividade elétrica superficial obtidos foi possível observar um crescimento desta propriedade, principalmente até os 90 dias de análise, onde verificou-se uma diferença de 32% com relação à leitura inicial.

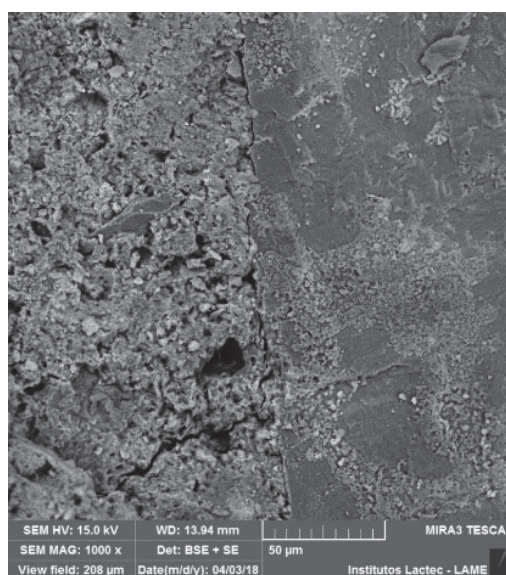
De acordo com Liu et al. (2013), quanto maior o grau de hidratação da pasta de cimento e, conseqüentemente menor a porosidade do material, maior é a resistividade das amostras. Dessa forma, foi possível inferir que até os 90 dias de envelhecimento há uma possível densificação da matriz cimentícia.

Um resultado semelhante foi observado por Medeiros-Junior et al. (2014), que verificaram, para um concreto confeccionado com o mesmo tipo de cimento e sem exposição a agentes agressivos, um incremento de até 42% entre os resultados de RES obtidos aos 28 e 91 dias em câmara úmida, indicando que até essa idade ainda foram verificados indícios de densificação da matriz cimentícia.

Esse resultado confirma o que foi observado para as propriedades mecânicas, mesmo que em uma idade anterior, indicando um contínuo processo de hidratação do cimento até que, em idades mais avançadas, ocorra uma estabilização e esse processo continue de maneira menos significativa, uma vez que, no caso da RES, após essa idade os valores obtidos não indicaram diferenças estatisticamente significativas.

Por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura foi possível analisar o desenvolvimento da matriz cimentícia do concreto de referência. Para tanto, na Figura 26 está representada uma micrografia obtida aos 28 dias de cura do concreto, previamente ao período de exposição.

Figura 26: Micrografia obtida para o concreto de referência, aos 28 dias de cura, previamente a exposição aos agentes agressivos.

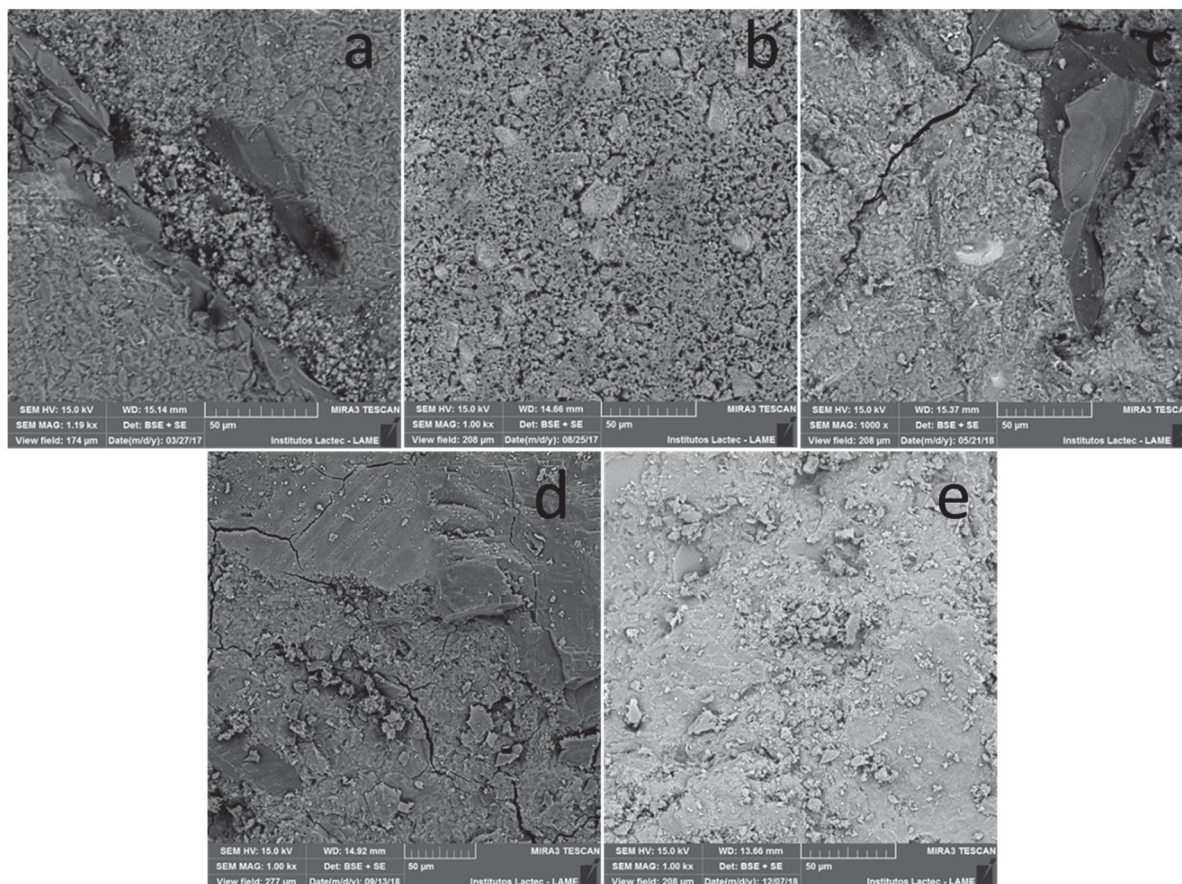


Fonte: O autor (2019).

Assim, foi possível verificar que após esse período de cura a matriz encontra-se densificada, homogênea e livre, ou com presença reduzida, da formação de produtos como a etringita.

Concomitantemente a isso, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), nas idades de 7, 28, 90, 180 e 240 dias de envelhecimento para o concreto sem contato com os agentes agressivos a fim de avaliar o processo de formação dos produtos na matriz cimentícia, ilustrado na Figura 27.

Figura 27: Micrografias obtidas para o concreto de referência. (a) 7 dias; (b) 28 dias; (c) 90 dias; (d) 180 dias; (e) 240 dias.



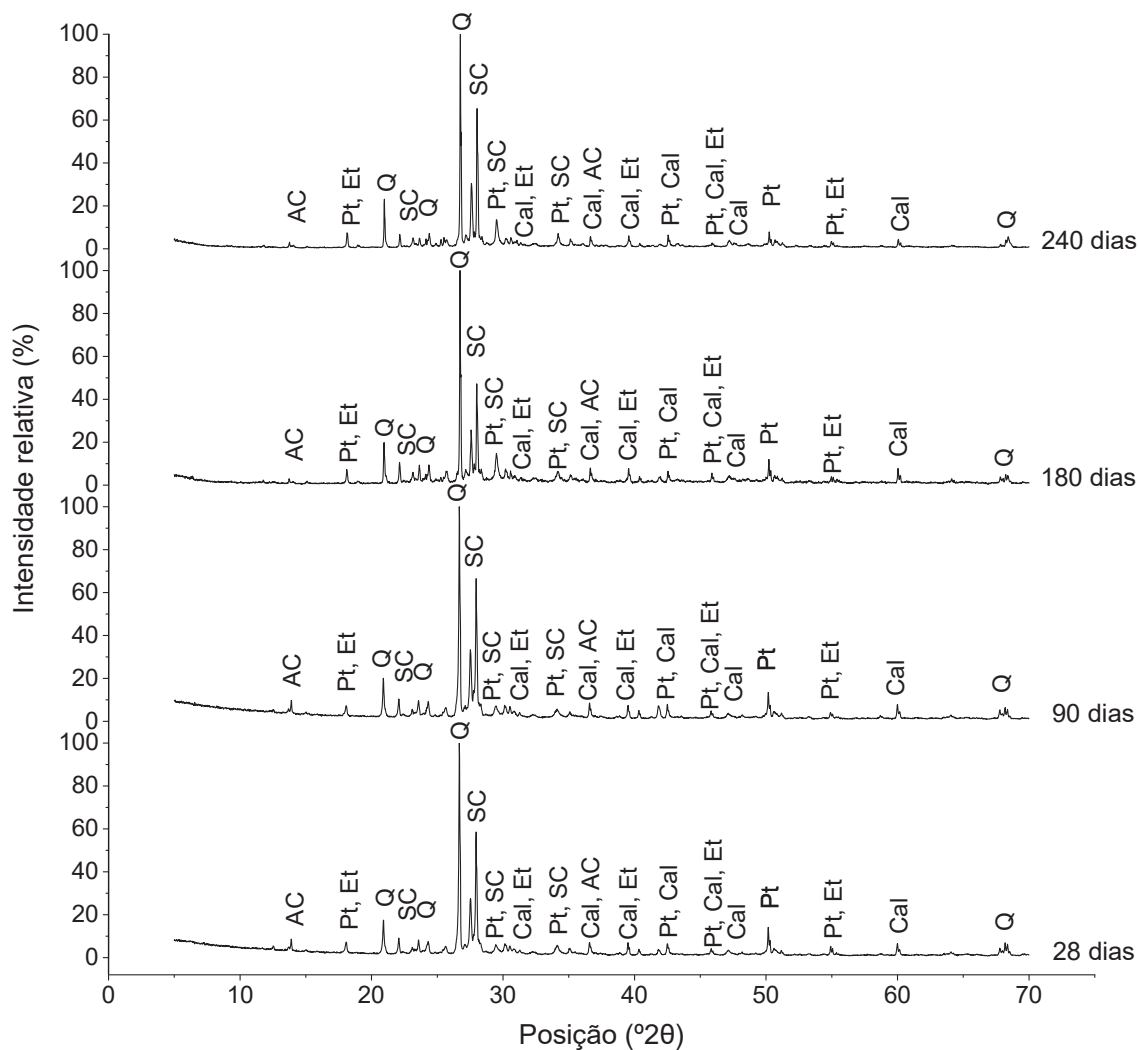
Fonte: O autor (2019).

Com isso, foi possível visualizar que, mesmo após o período de cura em câmara úmida, a matriz cimentícia apresenta algumas diferenças quando a sua densificação, sendo aos 240 dias de envelhecimento foi verificada uma matriz mais densa e homogênea quando comparada àquela obtida no início do envelhecimento e aos 7 dias que, embora densas e relativamente homogêneas, com pouca formação de subprodutos, ainda apresentam alguns poros distribuídos pela amostra.

Isto corrobora com o que foi observado a partir dos ensaios físicos e mecânicos realizados, que indicaram uma densificação da matriz cimentícia, a partir do aumento nos valores obtidos, principalmente entre o início do período de exposição e os 240 dias de envelhecimento, porém, em alguns casos como para a RES sendo visualizada uma matriz mais densa já aos 90 dias de análise.

Na figura Figura 28 também estão representados os resultados obtidos para as análise de difratometria de raios-X em todas as idades de ensaio.

Figura 28: Difratogramas de raios-X para o concreto de referência. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita.



Fonte: O autor (2019).

Conforme pode ser verificado na Figura 28, foi possível identificar as principais fases químicas que compõem o concreto, como etringita, portlandita, quartzo, indicativo da presença dos agregados na amostra, silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e sílica, em todas as idades pela técnica de XRD.

Apesar de em todas as idades serem verificados perfis similares, foi possível visualizar já aos 28 dias de envelhecimento a presença de silicato de cálcio, sendo

que, entre 90 e 180 dias de envelhecimento houve um acréscimo 40% nesses picos, o que pode indicar que houve um incremento na quantidade de C-S-H no concreto. Além disso, verificou-se também a presença das fases químicas representantes da portlandita, que, juntamente com o silicato de cálcio representam alguns dos principais constituintes da pasta.

Esse possível incremento na quantidade de C-S-H, um dos responsáveis pela resistência do concreto, presente na matriz cimentícia corresponde ao que foi observado a partir das propriedades mecânicas, principalmente para a resistência à compressão axial, onde foi observado um acréscimo de 13% aos 180 dias quando comparado ao início da análise.

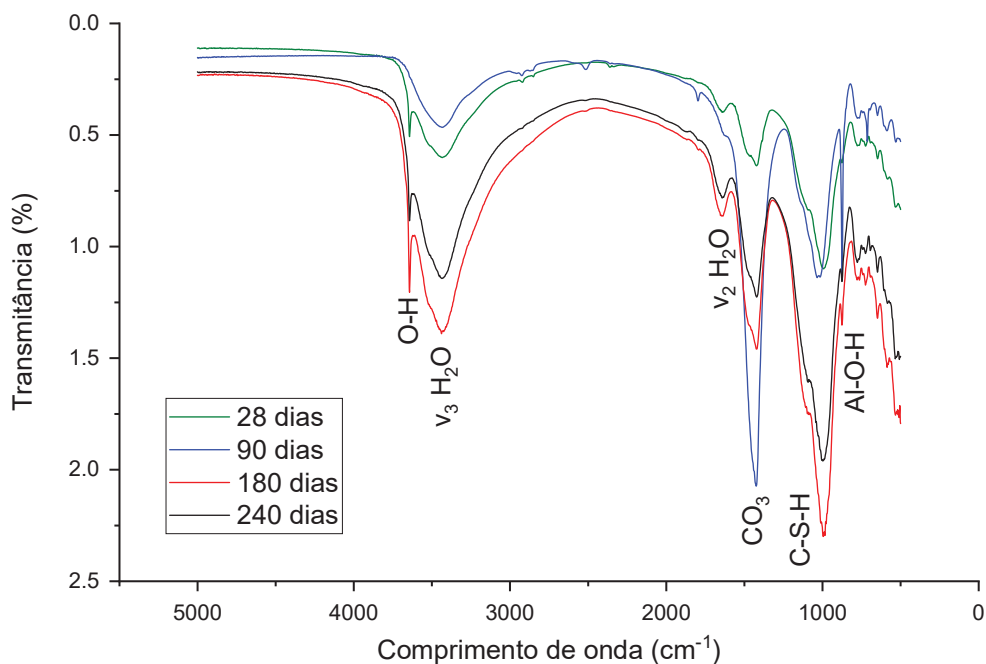
Ademais, foram também identificadas fases características dos aluminatos de cálcio, que representam um dos grupos de hidratos do cimento, assim como picos representativos de etringita em todas as idades.

Também a partir dessas análises foi verificada a presença de quartzo, relacionada principalmente com a presença dos agregados, miúdo e graúdo, em conjunto com a matriz cimentícia, uma vez que a amostra trata-se de concreto.

A presença de alguns desses compostos foi confirmada pelo ensaio de FTIR, para o qual, os espectros obtidos nas idades de análise estão indicados na Figura 29, e os resultados obtidos foram interpretados baseando-se nos trabalhos de Hidalgo et al. (2007) e Yue et al. (2018).

A observação destes resultados possibilitou a visualização de um comportamento semelhante entre as amostras de concreto nas diferentes idades de análise. A água molecular quimicamente ligada foi identificada principalmente por três bandas, sendo a primeira em aproximadamente 1645 cm^{-1} , correspondente à vibração ν_2 H₂O, a segunda em uma faixa compreendida entre 3700 e 3300 cm^{-1} , que está relacionada com a vibração ν_3 H₂O e a terceira, relacionada à ligação O-H, em aproximadamente 3648 cm^{-1} , presente em todas as idades de análise.

Figura 29: Espectros de FTIR do concreto de referência.



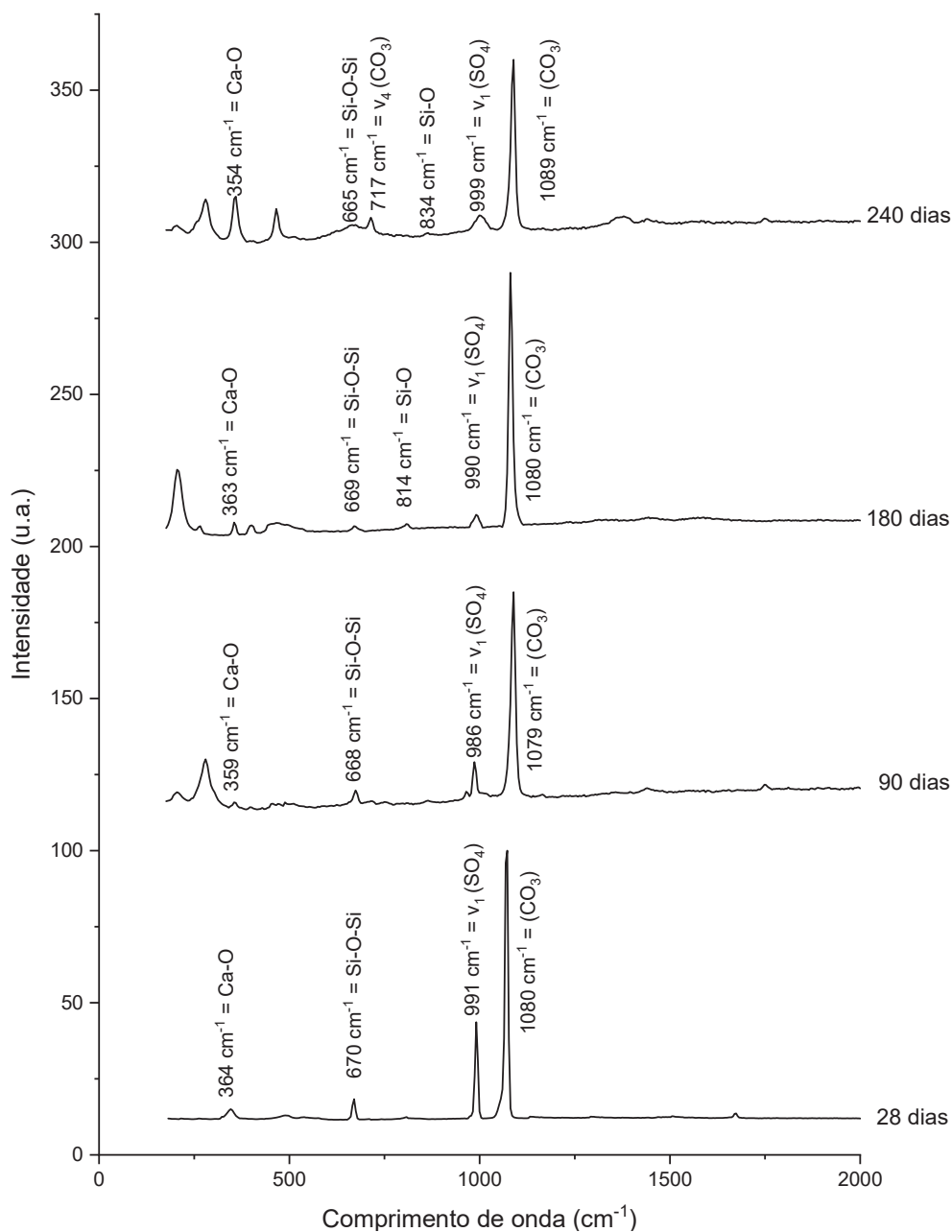
Fonte: O autor (2019).

Além disso, foram identificadas também bandas de carbonato na região de 1429 cm⁻¹, aluminato em 875 cm⁻¹ e a banda característica da ligação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) entre 980 e 1010 cm⁻¹, com variações ocorrendo de acordo com a idade de envelhecimento. De acordo com Pajares, Martínez-Ramírez e Blanco-Varela (2003), a ligação Al-OH presente em 560 cm⁻¹ pode ser um indicativo também da presença de etringita ou de sílico aluminato de cálcio hidratado.

Este comportamento demonstra um perfil semelhante ao observado nas análises de XRD, uma vez que não houve identificação de novos produtos formados nas amostras entre todas as idades de análise por ambas as técnicas, sendo possível observar que as bandas referentes à ligação dos silicatos de cálcio hidratados tornaram-se mais evidentes.

O comportamento observado também foi analisado por meio da técnica de espectroscopia Raman, cujos gráficos obtidos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30: Espectros Raman do concreto de referência.



Fonte: O autor (2019).

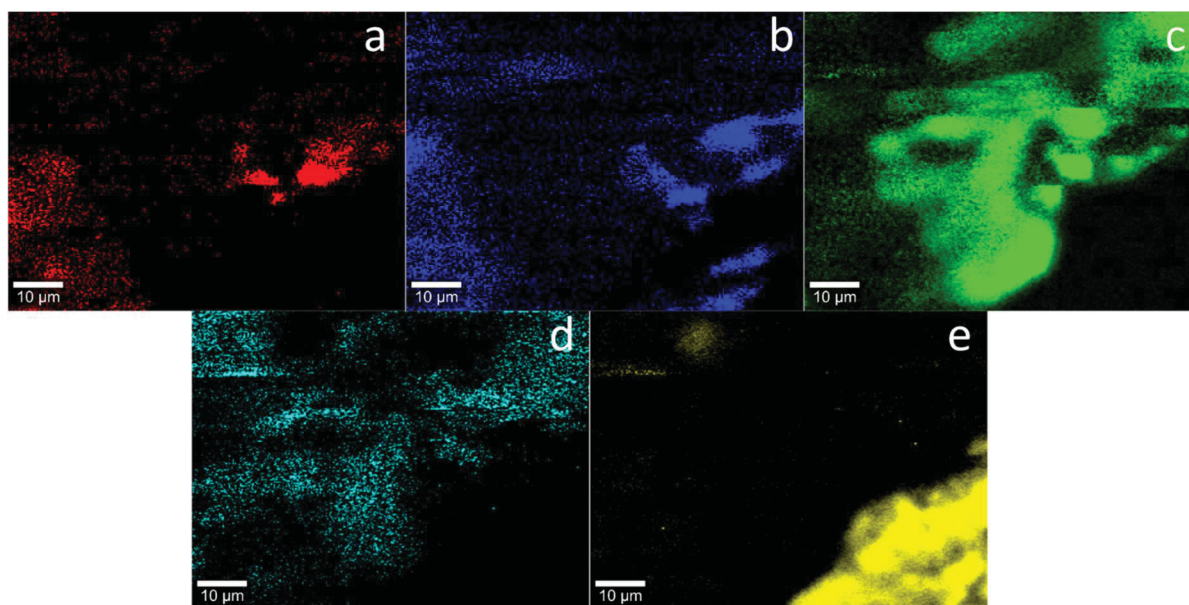
No espectro obtido para a análise aos 28 dias de envelhecimento foi possível identificar a presença de um pico em 670 cm⁻¹ que, de acordo com o observado por Black et. al. (2007), Renaudin et.al. (2009) e Richardson et. al. (2010), corresponde à vibração de primeira ordem v₁ SiO₄, sendo um indicativo da presença do C-S-H na amostra, padrão este que se repete em todas as idades de análise com pequenas variações entre 668 e 677 cm⁻¹, o que pode estar relacionado com pequenos rearranjos em sua estrutura.

Em todas as idades de análise também verificou-se a presença de picos em aproximadamente 1080 cm^{-1} , correspondentes à vibração $\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$, que indicam a presença de produtos como a calcita, de acordo com o verificado por Black et. al. (2007). A presença destes picos pode ainda estar relacionada ao processo de carbonatação superficial que ocorre nos corpos de prova que estão expostos ao ambiente, em contato com oxigênio e potencialmente com dióxido de carbono.

Também foi possível verificar em todas as amostras a presença de picos entre $986\text{ e }993\text{ cm}^{-1}$, indicando uma vibração correspondente à ligação $\nu_1\text{ SO}_4^{2-}$ que, de acordo com o proposto por Tang et al. (2015), corresponde à presença de etringita no material. A presença desses cristais no interior do concreto pode estar relacionada à utilização do cimento CPV-ARI, uma vez que há disponibilidade de aluminatos e ainda existe a presença de moléculas de sulfato, permitindo assim sua formação em determinados locais.

Esses locais preferenciais de formação dos compostos foram verificados com o auxílio de mapeamentos realizado por espectroscopia Raman, como ilustrado na Figura 31.

Figura 31: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto de referência aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado.

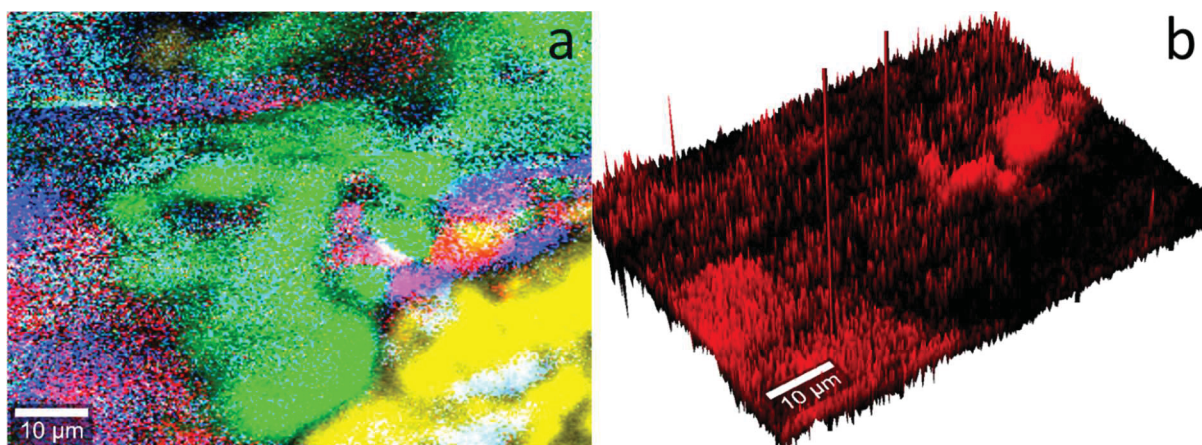


Fonte: O autor (2019).

Com a análise desses mapeamentos foi possível visualizar que os cristais de etringita, embora presentes em regiões da matriz cimentícia, formam-se preferencialmente em torno dos agregados e poros, uma vez que há disponibilidade de espaço para seu crescimento.

Concomitantemente a isso, verificou-se também, de acordo com a Figura 32, que nos arredores das regiões onde a etringita está presente existem padrões característicos da portlandita, indicando uma possível ocupação simultânea desses locais.

Figura 32: Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento do concreto de referência; (b) Mapeamento em 3D realizado para a etringita.



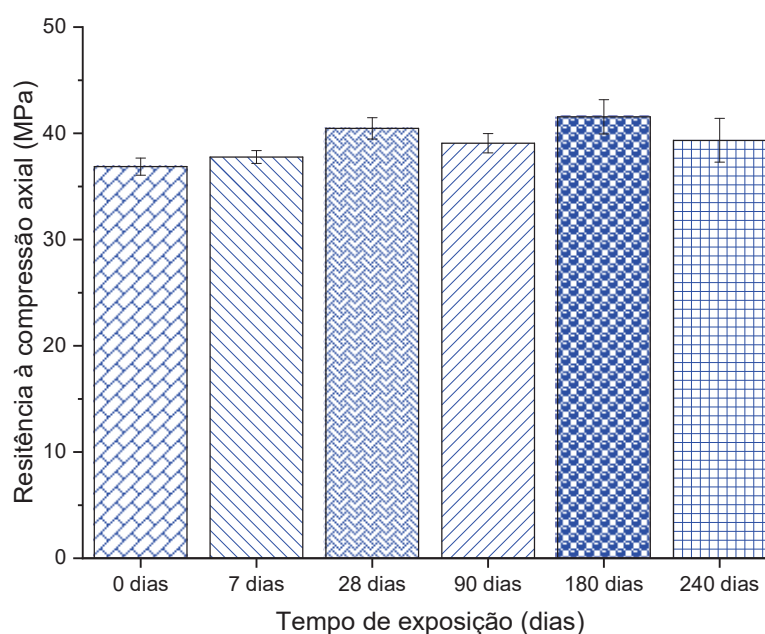
Fonte: O autor (2019).

A realização destas análises possibilitou a verificação dos compostos formados na matriz cimentícia assim como o seu desenvolvimento ao longo do período de envelhecimento sem a exposição à agentes agressivos, verificando-se também, alguns dos possíveis locais preferenciais de formação dos mesmos. A partir disso, foi possível inferir, também, que após o período de cura de 28 dias o processo de hidratação, ainda que de maneira menos intensa, pode continuar com a formação de mais silicato de cálcio hidratado, que pode contribuir ou alterar algumas das propriedades mecânicas.

4.3. CONCRETO EXPOSTO A SULFATOS

De modo a verificar as alterações em algumas das propriedades mecânicas do concreto sujeito ao ataque por sulfatos de origem externa foram realizados ensaios de resistência à compressão axial, cujos resultados obtidos estão ilustrados na Figura 33.

Figura 33: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

A análise estatística ANOVA foi realizada, observando-se os valores de F crítico igual a 3,1059 e de F calculado igual a 5,4483 que, para a condição de exposição dos corpos de prova à solução contendo íons sulfato, indicam que o tempo de envelhecimento exerce influência significativa sobre a resistência à compressão axial. Deste modo, o teste de Tukey também foi realizado entre as diferentes idades de envelhecimento, para o qual os dados obtidos estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 7 dias	0.9000		Iguais
0 - 28 dias	3.6000		Diferentes
0 - 90 dias	2.2000		Iguais
0 - 180 dias	4.6833		Diferentes
0 - 240 dias	2.4833		Iguais
7 - 28 dias	2.7000		Iguais
7 - 90 dias	1.3000		Iguais
7 - 180 dias	3.7833	3.4849	Diferentes
7 - 240 dias	1.5833		Iguais
28 - 90 dias	1.4000		Iguais
28 - 180 dias	1.0833		Iguais
28 - 240 dias	1.1167		Iguais
90 - 180 dias	2.4833		Iguais
90 - 240 dias	0.2833		Iguais
180 - 240 dias	2.2000		Iguais

Fonte: O autor (2019).

A partir desses dados, foi possível visualizar que, mesmo que haja uma influência significativa da idade sobre esta propriedade, somente aos 180 dias foram visualizadas diferenças significativas entre os resultados, com um valor de resistência à compressão axial diferente do obtido previamente à exposição, apresentando um crescimento de cerca de 14% com relação a esse.

Este aumento corroborou com o comportamento observado por Pereira (2015), para o qual, nos concretos confeccionados com agregados contendo contaminação de sulfetos em sua composição, houve um ganho de até 28% nesta propriedade entre os 28 e 240 dias de envelhecimento, enquanto para os concretos de referência os valores se mantiveram estatisticamente constantes.

O acréscimo da resistência à compressão de concreto sujeito ao ataque por sulfatos foi também observado por Jiang e Niu (2016), onde foi relatado, para um concreto imerso em uma solução contendo 5% de sulfato de sódio em sua composição, que em períodos iniciais do ataque por sulfatos a formação de subprodutos nos poros do material contribuiu para o aumento dessa propriedade em até 3% com relação à referência.

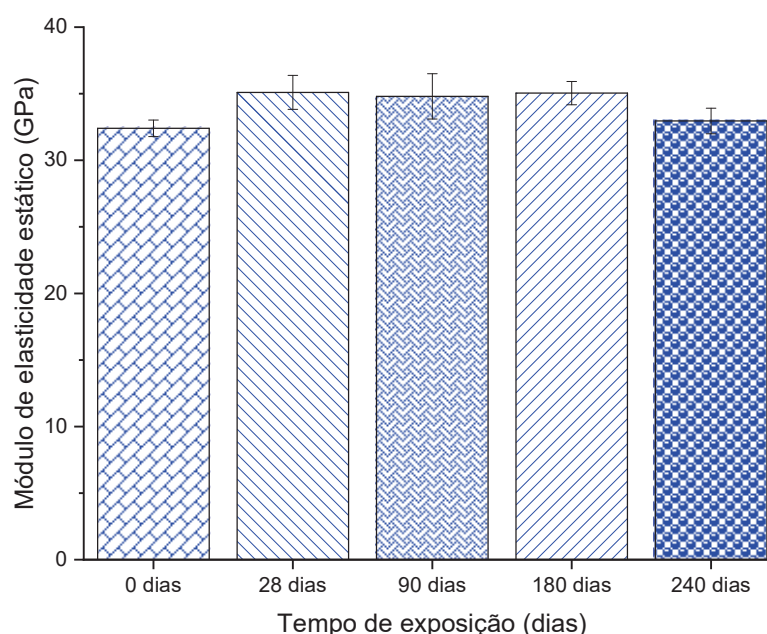
Porém, ao analisar os resultados obtidos aos 240 dias envelhecimento foi possível visualizar que, embora estatisticamente iguais aos obtidos aos 180 dias, esses encontram-se estatisticamente iguais aos observados no começo da exposição. Estes dados diferenciam-se do que foi observado pela análise realizada aos 180 dias, que indicou valores distintos do início da exposição, o que pode ser um indicativo da interação dos agentes agressivos com a matriz cimentícia.

Um comportamento semelhante, porém mais intenso, foi observado por Chen et al. (2017) para corpos de prova de argamassa em confinamento com soluções contendo diferentes concentrações de sulfato de sódio, onde foi visualizado um crescimento de cerca de 35% na resistência à compressão axial até os 145 dias com relação ao início da exposição, e após esse período um decréscimo de cerca de 14% em 125 dias de análise.

Isto pode estar relacionado com a formação de subprodutos, como a etringita, no interior do material, uma vez que a formação desses cristais no interior da matriz pode resultar em alterações nas propriedades mecânicas do concreto, seja pela expansão e consequente fissuração, principalmente nas regiões de interface, seja pelo consumo de produtos de hidratação.

Um efeito semelhante a esse foi constatado também por meio da análise do módulo de elasticidade estático, conforme ilustrado na Figura 80.

Figura 34: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

A análise estatística ANOVA, com F crítico igual a 3,4781 e F calculado igual a 3,7536, permitiu inferir a influência do período de exposição sobre esta propriedade, assim como fora observado para o concreto de referência. Desse modo, o teste de Tukey foi realizado entre as diferentes idades de análise, conforme ilustrado na Tabela 10.

Tabela 10: Teste de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto sujeito ao ataque por sulfatos.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 28 dias	2.7000		Diferentes
0 - 90 dias	2.4000		Diferentes
0 - 180 dias	2.6467		Diferentes
0 - 240 dias	0.5533		Iguais
28 - 90 dias	0.3000	2.0795	Iguais
28 - 180 dias	0.0533		Iguais
28 - 240 dias	2.0467		Iguais
90 - 180 dias	0.2467		Iguais
90 - 240 dias	1.8467		Iguais
180 - 240 dias	2.0933		Diferentes

Fonte: O autor (2019).

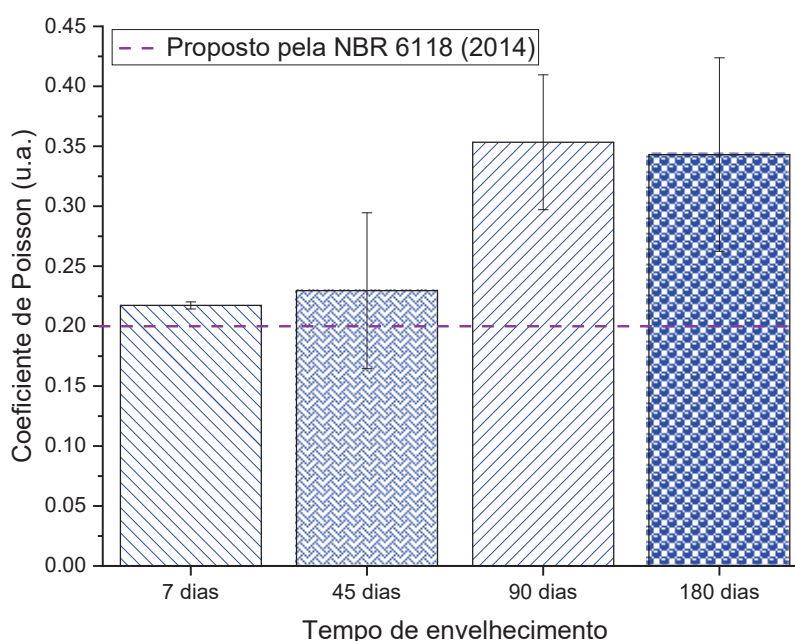
Com a análise dos dados obtidos foi possível inferir que houve um aumento de aproximadamente 9% entre o início da exposição e os resultados obtidos aos 28 dias de envelhecimento. Isto pode estar relacionado com a deposição superficial dos sais sobre os corpos de prova expostos, assim como do início da interação destes com os compostos da matriz cimentícia, o que pode resultar em alterações nesta propriedade.

Também foi possível visualizar que não houveram variações significativas entre os valores obtidos a partir dos 28 dias de envelhecimento até os 180 dias de análise. Este padrão de comportamento pode se relacionar com a possível formação de subprodutos no interior dos poros que tende a preencher os vazios do material, o que corrobora com o incremento da resistência à compressão axial observado aos 180 dias.

Após esse período, porém, foi observado um declínio de cerca de 8% nos resultados observados entre os 180 e 240 dias de envelhecimento, mais uma vez corroborando com os dados obtidos para o ensaio de resistência à compressão axial, para o qual houve um retorno dos valores de 240 dias ao mesmo patamar do início da exposição, o que pode ser relacionado com a contínua formação de produtos no interior do material que podem contribuir para o surgimento de microfissuras na matriz cimentícia e a consequente diminuição nestas propriedades.

Desse modo, a influência do processo de degradação da matriz cimentícia a partir da presença de íons sulfato foi verificada também pelo coeficiente de Poisson, como ilustrado na Figura 35.

Figura 35: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Com base nos dados obtidos experimentalmente foi possível observar que, com o avanço do tempo de envelhecimento dos corpos de prova expostos à solução contendo íons sulfato, há uma tendência de aumento dos valores de coeficiente de Poisson, principalmente dos 7 aos 90 dias, onde verificou-se uma diferença de aproximadamente 65% entre as duas idades, mantendo-se, então, estatisticamente constante até a última idade analisada.

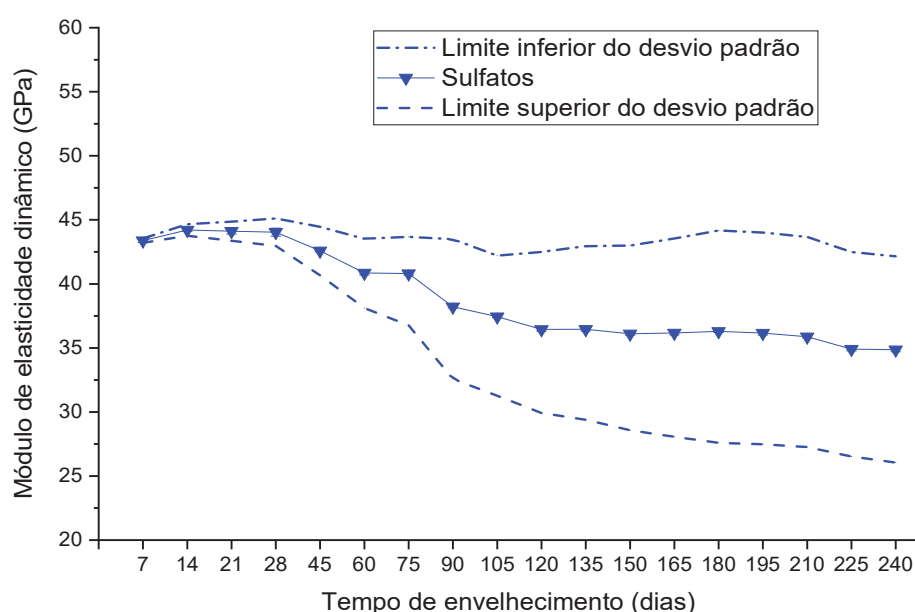
Uma vez que esta propriedade consiste na relação entre a deformação transversal pela longitudinal, a natureza dos produtos formados pode estar relacionada com seu aumento ou redução.

No ataque por sulfatos, alguns produtos geralmente encontrados são a gipsita e etringita, que tendem a se formar nos poros e vazios do material devido a disponibilidade de reagentes, como água, oxigênio e os aluminatos da matriz cimentícia, e podem contribuir para uma aparente densificação do concreto. Porém, como foi observado a partir da análise do módulo de elasticidade estático, esses produtos formados pouco contribuem para a rigidez do material.

Com isso foi possível inferir que, embora estas formações contribuam para a resistência à compressão axial, principalmente até os 180 dias de análise, aos serem submetidas a uma carga como no caso do ensaio de coeficiente de Poisson, não resistem ao esforço e são comprimidas, exercendo tensões nas paredes dos poros contribuindo para um possível incremento na relação entre a deformação transversal pela longitudinal.

Estes dados obtidos foram então utilizados em conjunto com as análises de velocidade de propagação de onda e convertidos para o módulo de elasticidade dinâmico, ilustrado na Figura 36.

Figura 36: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

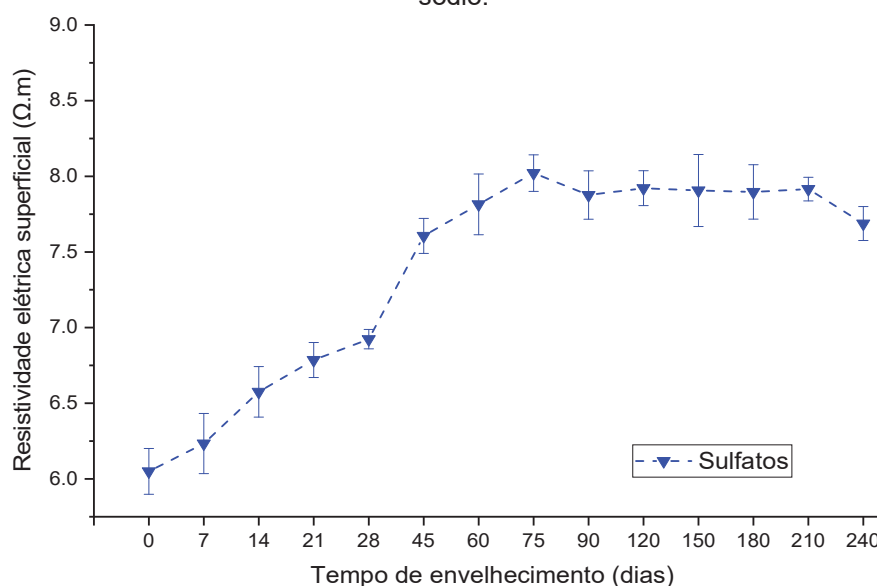
Os valores de módulo de elasticidade dinâmico observados a partir da interporlação do coeficiente de Poisson indicam, assim como os observados no concreto de referência, um acréscimo de cerca de 29% em relação aos dados de módulo de elasticidade estático, principalmente até os 28 dias de análise.

Também a partir desse gráfico foi possível visualizar um aumento de 5% entre o início e os 28 dias de envelhecimento, possivelmente decorrentes ainda do processo de hidratação da matriz cimentícia. Porém, a partir dos 90 dias de envelhecimento das amostras, um decréscimo de 8% foi observado com relação aos 75 dias, demonstrando que, com a utilização do coeficiente de Poisson, as leituras da velocidade de propagação de onda podem ser uma alternativa eficiente no acompanhamento do início do processo de degradação da matriz cimentícia.

A velocidade de propagação de onda, está relacionada com a densidade da matriz cimentícia, desta forma, o declínio evidenciado aos 90 dias de envelhecimento indicam um possível processo de microfissuração no material ou até mesmo que, devido aos incrementos significativos no coeficiente de Poisson, a deformabilidade dos subprodutos formados pode interferir nos resultados, observando-se também que o aumento na dispersão com o avanço do tempo de análise pode estar relacionado com os diferentes padrões de propagação de danos nos corpos de prova.

Na Figura 37, estão ainda os dados obtidos para as leituras de resistividade elétrica superficial.

Figura 37: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

A análise destes dados permitiu inferir que houve, principalmente até os 45 dias de envelhecimento, um crescimento dos valores observados, o que pode estar relacionado com o processo de hidratação dos produtos anidros ainda presentes na matriz. Porém, como esse crescimento apresentou uma intensidade maior quando comparado ao concreto de referência para as mesmas idades, foi possível inferir que houve uma possível formação de subprodutos no interior da matriz cimentícia, preenchendo seus poros e vazios e conseqüentemente resultando em um aumento da resistividade.

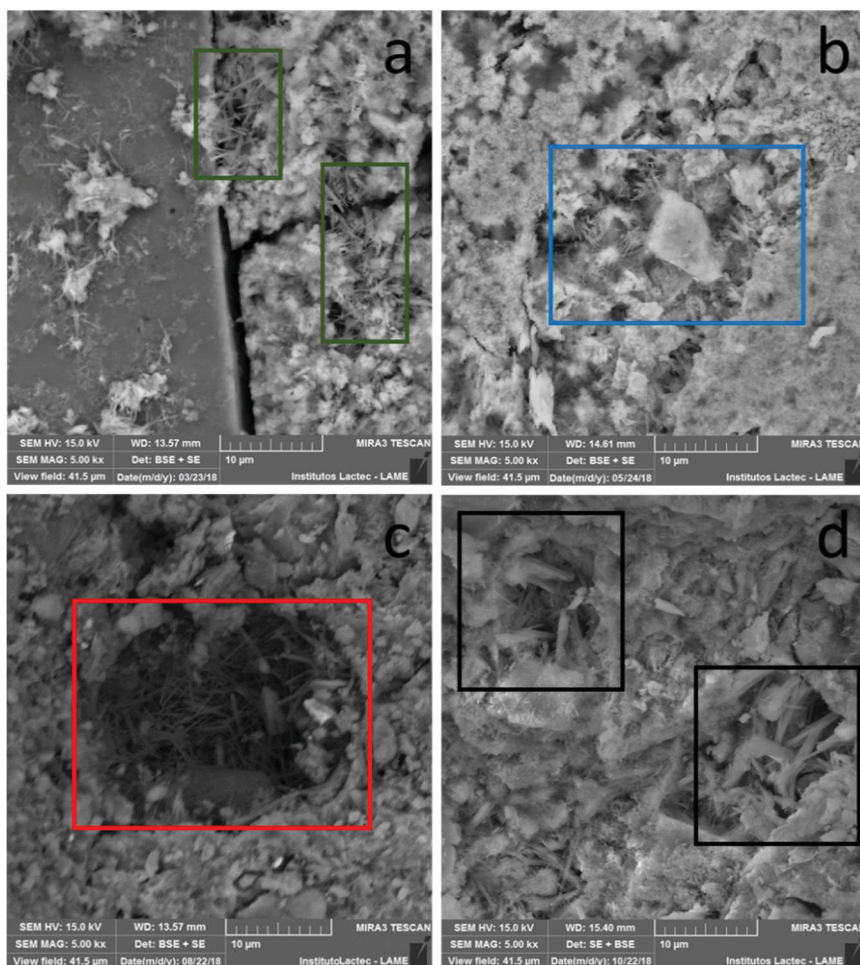
Este fato justifica o comportamento do gráfico a partir do período de 90 dias, onde foi possível visualizar uma tendência de estabilização nos valores obtidos, sendo mais um indicativo de que já a partir dessa idade a presença dos íons sulfato começa a exercer algum tipo de influência sobre a matriz cimentícia, até que aos 240 dias verificou-se um redução de 5% com relação a análise anterior, o que pode estar correlacionado com uma redução da densidade dessa matriz acarretada pela formação de subprodutos.

Isto foi observado também por Ramezani pour et al. (2011), os quais verificaram um aumento nos valores de resistividade elétrica, proveniente da formação de subprodutos no interior do material que contribuem para a densificação da matriz cimentícia, até que haja o início do processo de fissuração, quando há um declínio desta propriedade.

A formação de subprodutos foi verificada também a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura nas diferentes idades de envelhecimento, como ilustrado na Figura 38, além das respectivas análises de EDS, na Figura 39.

Essas análises possibilitaram visualizar a formação de subprodutos na matriz cimentícia desde os 28 dias de envelhecimento do material. Isso pode estar relacionado com o crescimento nos valores observados para a resistividade elétrica superficial a partir dos 28 dias, visto que com a formação de subprodutos nos poros do material, a passagem de elétrons tende a ser dificultada, aumentando os valores de resistividade. Isso foi observado também por Khodabakhshian et al. (2018), para os quais um elevado teor de íons sulfato no interior da mistura tende a elevar a resistividade com o passar do tempo.

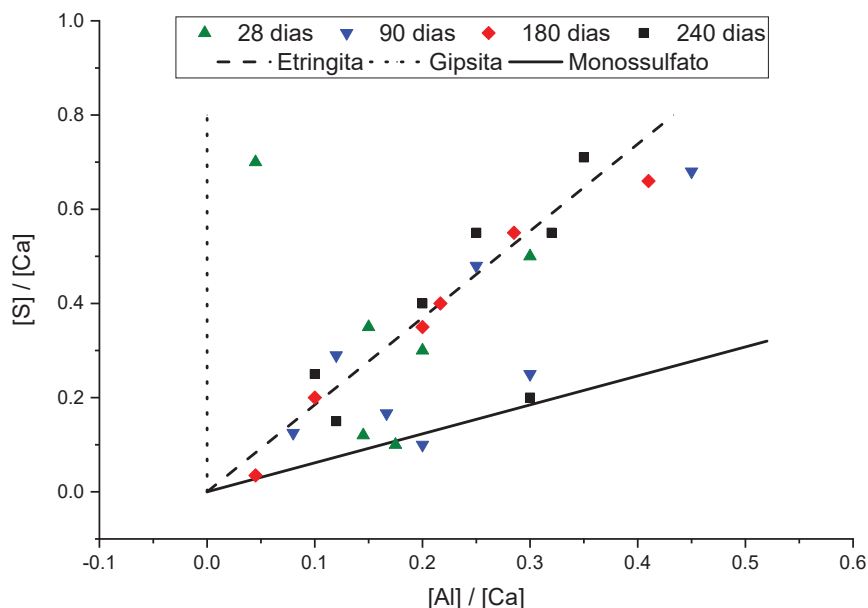
Figura 38: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio em diferentes idades de exposição. (a) 28 dias; (b) 90 dias; (c) 180 dias e (d) 240 dias.



Fonte: O autor (2019).

A análise de microscopia eletrônica de varredura em conjunto com EDS possibilitou visualizar a formação de diferentes produtos, como a gipsita já aos 28 dias de envelhecimento, que não foram detectados em análises posteriores. A presença de gipsita somente nas primeiras idades de envelhecimento pode estar relacionada com o tipo de cimento utilizado, que, de acordo com sua caracterização química, apresenta uma elevada quantidade de aluminatos quando comparado a outros tipos de cimento, o que contribui para a formação preferencial de etringita, uma vez que este é um dos reagentes para a sua reação.

Figura 39: Análises de EDS obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio em diferentes idades de exposição.



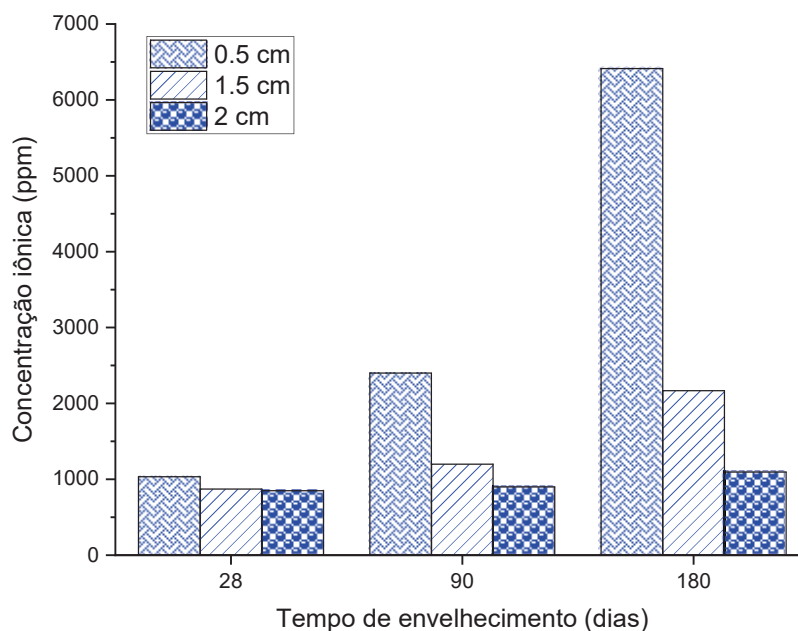
Fonte: O autor (2019).

Também foi possível observar a formação de produtos com análise química elementar correspondente à presença de monossulfato no interior do material em regiões onde também foram encontrados cristais com morfologia acicular e composição correspondentes à etringita, indicando que o processo de formação ainda estava ocorrendo.

Assim, de modo a verificar a influência da quantidade de íons presentes na formação desses subprodutos no interior da matriz cimentícia, foram realizadas análises de cromatografia de íons, conforme ilustrado na Figura 40.

Uma primeira avaliação dos perfis obtidos permitiu verificar como a concentração de íons sulfato manteve-se constante para as diferentes profundidades aos 28 dias de envelhecimento. Isto deve-se principalmente à contínua exposição dos corpos de prova à solução contendo agentes agressivos e o curto período de tempo para que haja uma formação pronunciada de subprodutos.

Figura 40: Concentração de íons sulfato para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Porém, a partir dos 90 dias de envelhecimento o perfil começa a se modificar, apresentando uma concentração superficial elevada, com mais de 90% de concentração iônica entre a primeira e segunda profundidades avaliadas, indicando uma potencial formação de subprodutos nessa camada externa devido a grande disponibilidade de reagentes, como os próprios íons sulfato e também de água e oxigênio provenientes da atmosfera.

Isso foi ainda mais intensificado com a análise aos 180 dias de envelhecimento dos corpos de prova sob ação dos agentes agressivos, um vez que, devido a formação de subprodutos nas camadas mais externas, houve um possível tamponamento dos poros que tende a impedir ou dificultar a penetração dos íons sulfato para o interior do concreto, o que justifica a concentração a 2 cm permanecer praticamente constante.

Aos 180 dias de envelhecimento foi possível verificar a penetração dos íons sulfato também com a utilização do método colorimétrico adotado, como ilustrado na Figura 41, onde foi possível observar uma penetração de aproximadamente 1 cm uniformemente na superfície do corpo de prova.

Figura 41: Penetração dos íons sulfato no concreto.



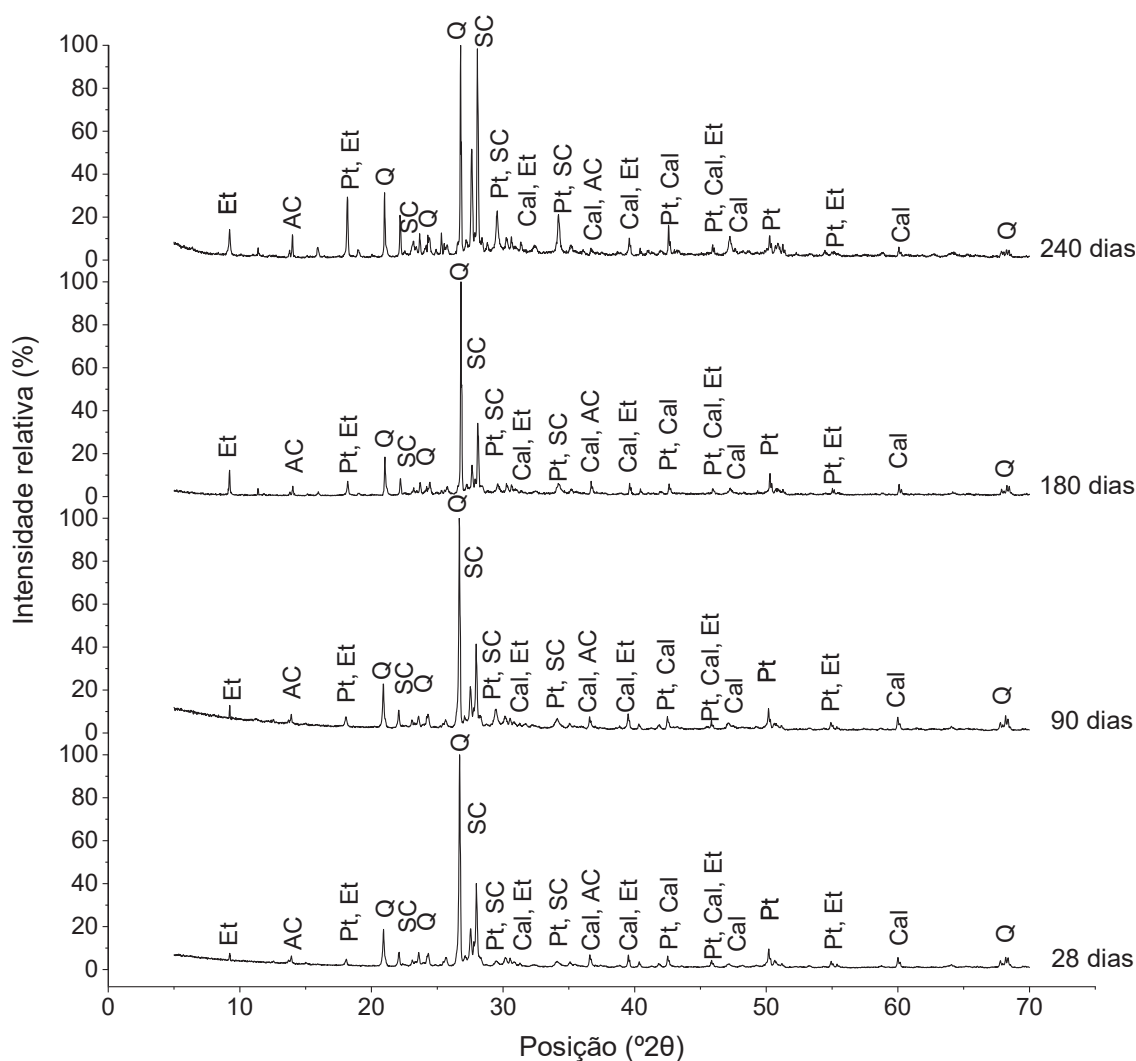
Fonte: O autor (2019).

De modo a visualizar e identificar os produtos formados que acarretaram nas alterações sobre as propriedades do concreto exposto à solução por sulfatos, foram realizadas análises de difratometria de raios-X nas diferentes idades de envelhecimento, conforme ilustrado na Figura 42.

A observação destas análises possibilitou inferir que, em sua grande maioria, os mesmos componentes da matriz cimentícia identificados para o concreto de referência foram visualizados também no concreto exposto ao ataque por sulfatos, como por exemplo o quartzo, o silicato de cálcio, a etringita, e os aluminatos de cálcio, o que pode estar relacionado com a utilização do mesmo concreto como referência e para a exposição aos íons sulfato.

Porém, embora os compostos identificados sejam semelhantes aos encontrados no concreto de referência, foi possível observar que entre os difratogramas obtidos aos 90 e 180 dias de análise houve um incremento de aproximadamente 40% no pico em 2θ igual a 9,2 que, de acordo com Buassoni; Rahman (2016) e Jang; Niu (2016), corresponde à etringita e uma diminuição de aproximadamente 28% no pico posicionado em 2θ igual a 37, correspondente aos aluminatos de cálcio no material.

Figura 42: Difratoformas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita.

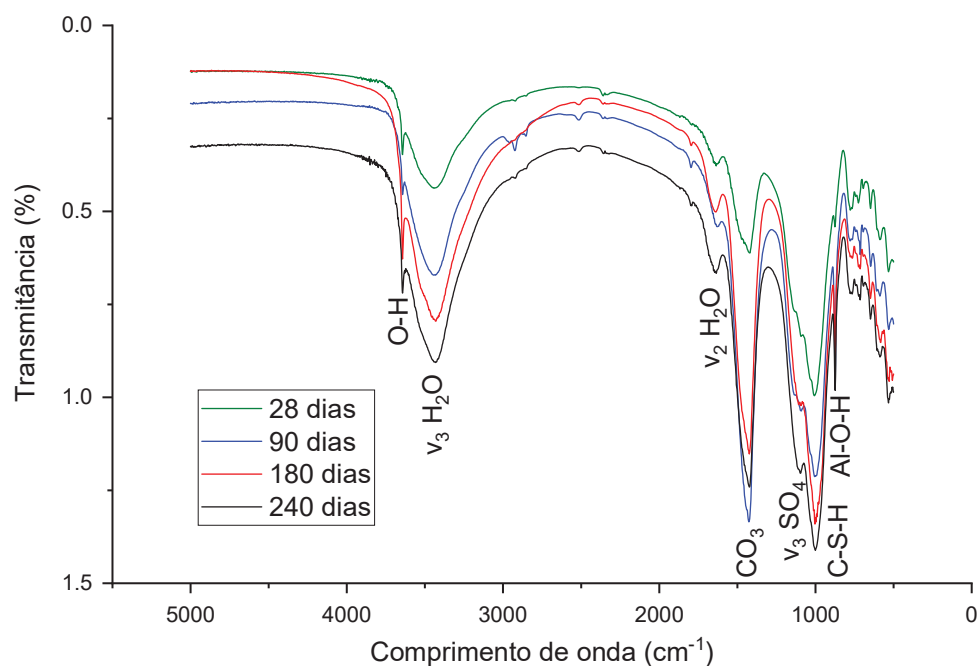


Fonte: O autor (2019).

Isto pode ser um indicativo do aumento na quantidade de cristais de etringita formados no interior da matriz cimentícia entre os 90 e 180 dias de envelhecimento, que corresponde a densificação da matriz cimentícia observada por meio das análises físicas e mecânicas realizadas.

Também foi possível visualizar a formação contínua desses subprodutos a partir das análises de FTIR, cujos espectros são apresentados na Figura 43.

Figura 43: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Os espectros obtidos a partir das análises de FTIR para o concreto exposto à solução contendo sulfatos nas diferentes idades, exposto na Figura 43, possibilitou a observação de bandas relativas à água quimicamente ligada em 1645 cm^{-1} , relacionada com a vibração $v_2\text{ H}_2\text{O}$, além de bandas em aproximadamente 3502 e 3551 cm^{-1} , relacionadas respectivamente à vibração $v_3\text{ H}_2\text{O}$ e à ligação O-H, que correspondem a água presente nos produtos hidratados da matriz cimentícia.

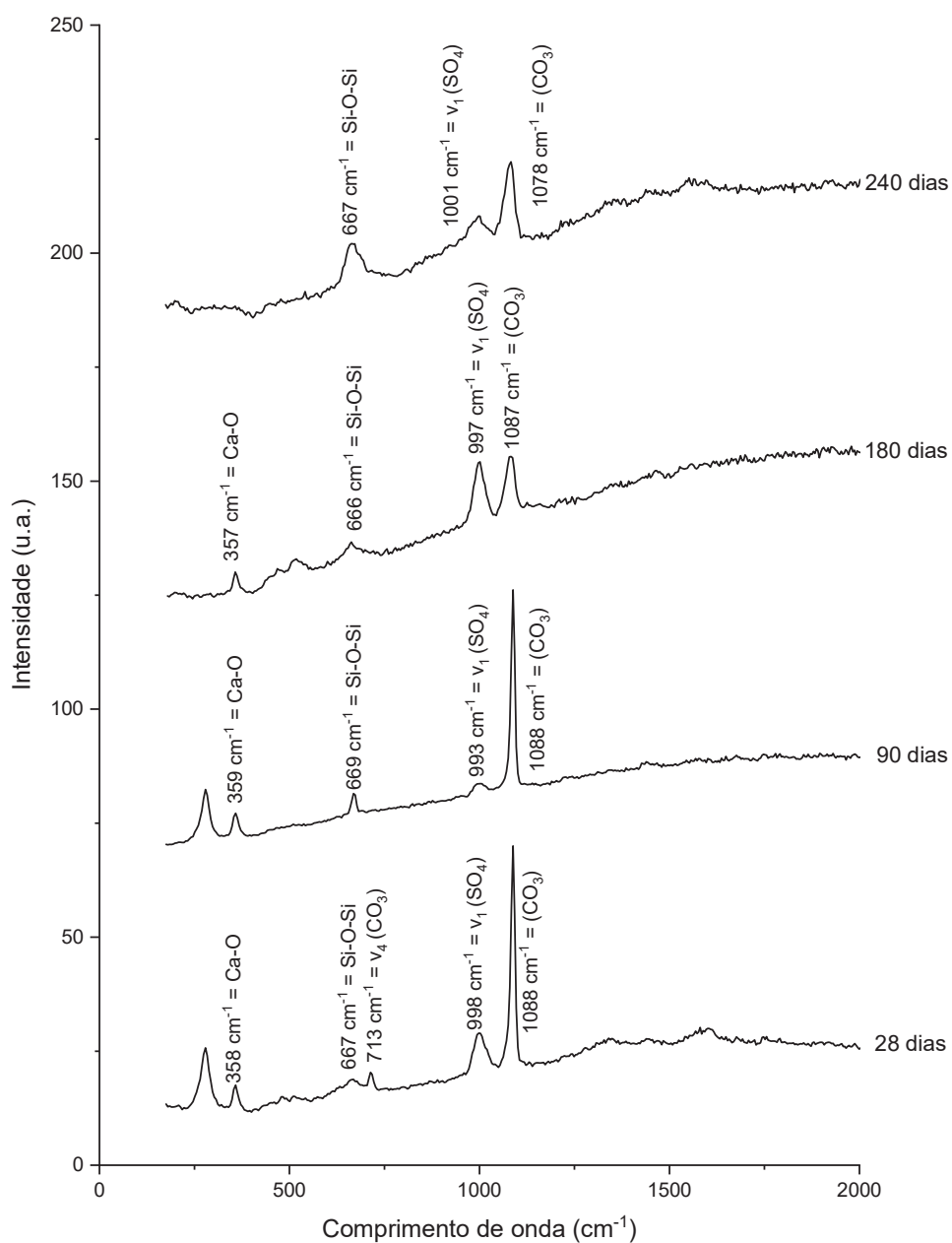
Além disso, foram observadas bandas correspondentes às ligações carbonato em aproximadamente 1431 cm^{-1} e outras observadas também no concreto de referência, como a de aluminatos em 873 cm^{-1} e de silicato de cálcio hidratado em 1004 cm^{-1} . Porém, além dessas bandas presentes em ambos os espectros, foram identificados também picos que, de acordo com Pajares, Martínez-Ramírez e Blanco-Varela (2003) e Yue et al. (2018), são relativos à presença da ligação SO_4^{2-} no interior do material que pode ser atribuído à etringita presente no interior da matriz cimentícia, presente de maneira mais intensa aos 240 dias de análise.

Essa ligação, em conjunto com a ligação Al-OH em 563 cm^{-1} , de acordo com Pajares, Martínez-Ramírez e Blanco-Varela (2003), é um indicativo da presença de

etringita na matriz cimentícia, o que corrobora com os dados observados pela análise de XRD.

Complementarmente a isso, as análises de espectroscopia Raman possibilitaram a identificação de outros compostos em determinadas idades de envelhecimento, conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Diferentemente do observado para o concreto de referência, nas análises realizadas no concreto exposto à presença de íons sulfato o pico que, de acordo com Black et. al. (2007), Renaudin et.al. (2009) e Richardson et. al. (2010), refere-se à vibração ν_1 SiO_4 e corresponde à presença de C-S-H na matriz foi observado de maneira mais intensa somente aos 90 dias de envelhecimento, o que pode estar relacionado ao encobrimento dessa ligação por outras mais proeminentes, como por exemplo a ligação em 715 cm^{-1} , correspondente à vibração ν_4 CO_3^{2-} , que indica a presença de calcita e mostrou-se presente nessa amostra analisada.

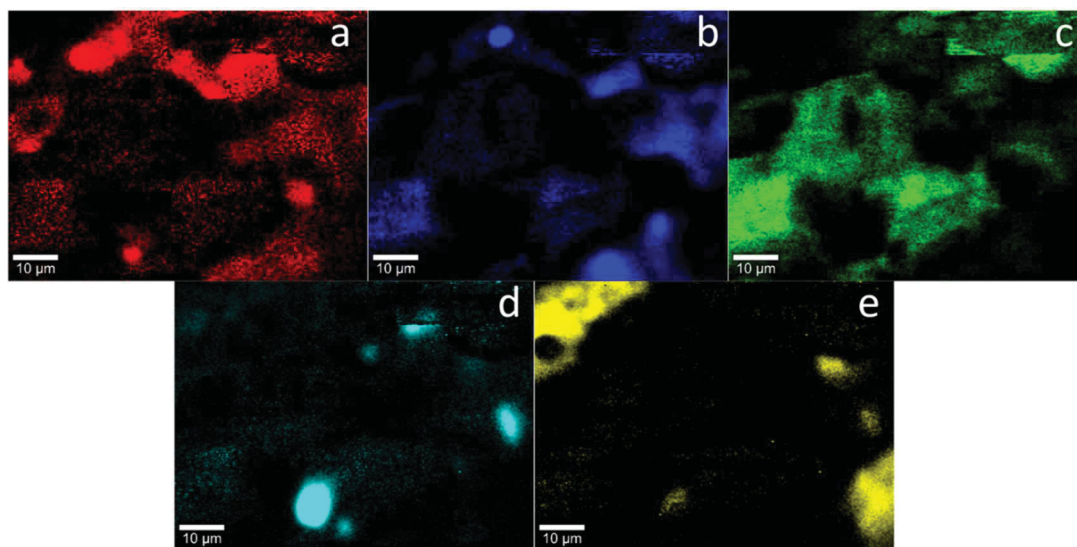
Também foram observados os picos característicos da vibração ν_1 CO_3^{2-} que, de acordo com Black et al. (2007), e também observados no concreto de referência, correspondem a formação de produtos como a calcita na matriz cimentícia. Porém, um fato importante a se destacar é o formato diferenciado do pico relativo à ligação ν_1 SO_4^{2-} , indicativo da presença de etringita, segundo Tang et al. (2015), que mostrou-se de maneira mais intensa quando comparado a outros picos do mesmo espectro. Tomando-se por base uma comparação entre os espectros observados no concreto de referência aos 180 dias e no concreto exposto aos íons sulfato, o pico referente à etringita mostrou-se com 40% da intensidade do pico da calcita na primeira condição e 95% do pico correspondente na segunda condição, além de significativamente mais largo em sua base.

Dessa forma, foi possível correlacionar a intensidade desses picos com a intensidade de formação desses produtos no material, uma vez que no concreto de referência a etringita esteja presente, no exposto aos sulfatos ela mostra-se formada de uma maneira mais significativa.

A fim de averiguar essa possível formação e preenchimento dos poros, foram realizados mapeamentos nessas amostras, como ilustrado nas Figura 45 e Figura 46.

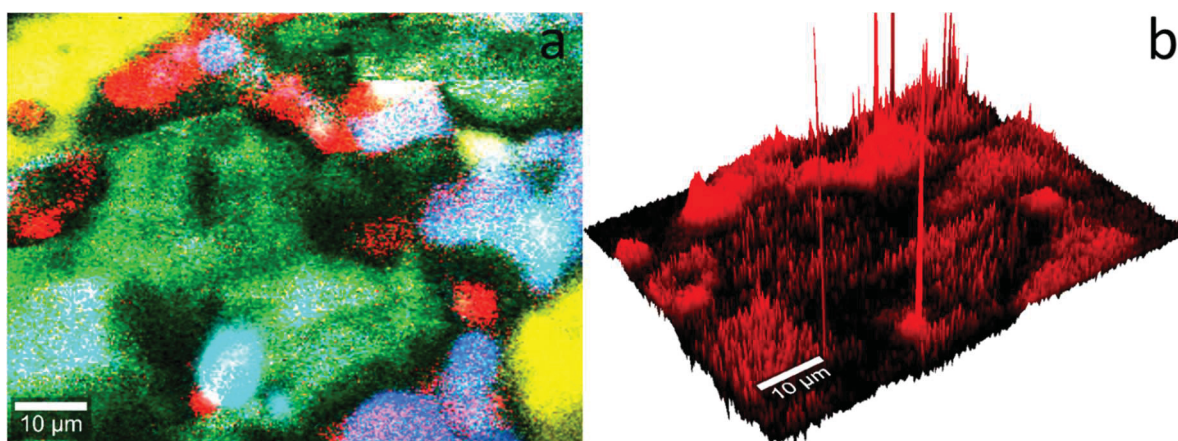
Esses mapeamentos corroboram com a ideia de preenchimento dos poros e vazios do concreto com materiais como a etringita, uma vez que esta formou-se nas regiões de interface e propagou-se para o interior da pasta no concreto.

Figura 45: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto a solução contendo sulfato de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado.



Fonte: O autor (2019).

Figura 46: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo sulfato de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para a etringita.



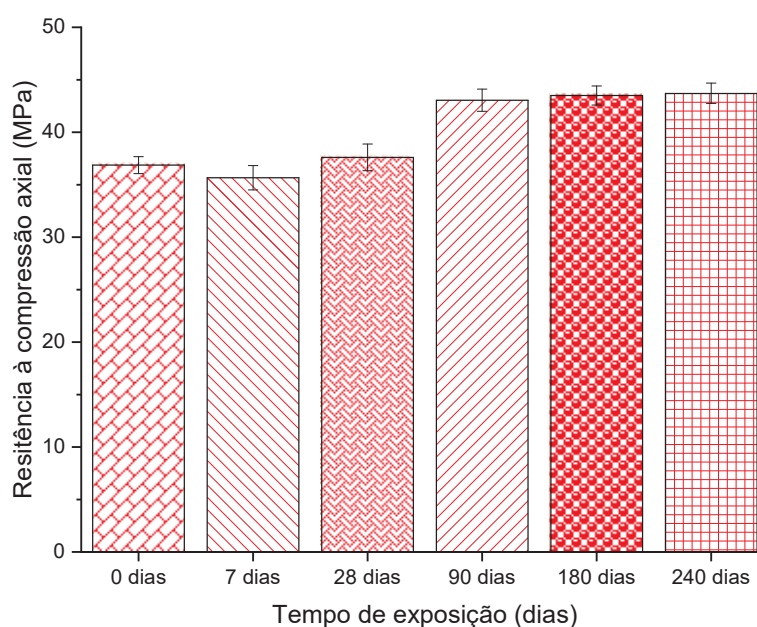
Fonte: O autor (2019).

Isto pode tornar o material passível de alterações em suas propriedades físicas e mecânicas, conforme foi observado no comportamento do coeficiente de Poisson ao longo do período de envelhecimento, pelo preenchimento dos poros e aplicação de tensões nas paredes destes por esses materiais, quando sob pressão, e uma tendência de fragilização do concreto, como foi observado pelas análises de resistência à compressão axial.

4.4. CONCRETO EXPOSTO A CLORETOS

O modo com que os íons cloreto interagem com a matriz cimentícia de um concreto difere do observado no ataque por sulfatos, visto que os produtos formados e o seu modo de formação são divergentes. Portanto, a fim de verificar os efeitos dessas formações sobre a resistência à compressão axial, os concretos expostos à solução contendo cloretos foram ensaiados e os resultados obtidos ilustrados na Figura 47.

Figura 47: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Foi possível observar, a partir dos dados coletados, que houve um aumento na resistência à compressão axial principalmente entre os 28 e 90 dias de análise, com um incremento de 12%. Dessa forma, a fim de verificar estatisticamente essa análise foi realizado o teste ANOVA, para o qual foi obtido o valor de F calculado igual a 38,6217 e F crítico igual a 3,1059, indicando que, para o concreto exposto à solução de cloretos, o tempo de exposição foi significativo.

Também a fim de validar estatisticamente as diferenças encontradas para as diferentes idades de análise foi realizado o teste de Tukey aplicado entre os diferentes conjuntos, como ilustrado na Tabela 11.

Tabela 11: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 7 dias	1.2000		Iguais
0 - 28 dias	0.7333		Iguais
0 - 90 dias	6.1833		Diferentes
0 - 180 dias	6.6333		Diferentes
0 - 240 dias	6.8533		Diferentes
7 - 28 dias	1.9333		Iguais
7 - 90 dias	7.3833		Diferentes
7 - 180 dias	7.8333	2.8541	Diferentes
7 - 240 dias	8.0533		Diferentes
28 - 90 dias	5.4500		Diferentes
28 - 180 dias	5.9000		Diferentes
28 - 240 dias	6.1200		Diferentes
90 - 180 dias	0.4500		Iguais
90 - 240 dias	0.6700		Iguais
180 - 240 dias	0.2200		Iguais

Fonte: O autor (2019).

Como observado a partir do teste de Tukey, entre o início da exposição e os 28 dias não foram detectadas diferenças significativas entre os valores observados, provavelmente devido a um período inicial de penetração iônica e uma formação de subprodutos ainda sem influências representativas.

Porém, entre os 28 e 90 dias de envelhecimento houve um aumento de cerca de 12% para esta propriedade mantendo-se estatisticamente constante até a última idade analisada, 240 dias, indicando uma possível estabilização no processo de hidratação dos compostos cimentícios.

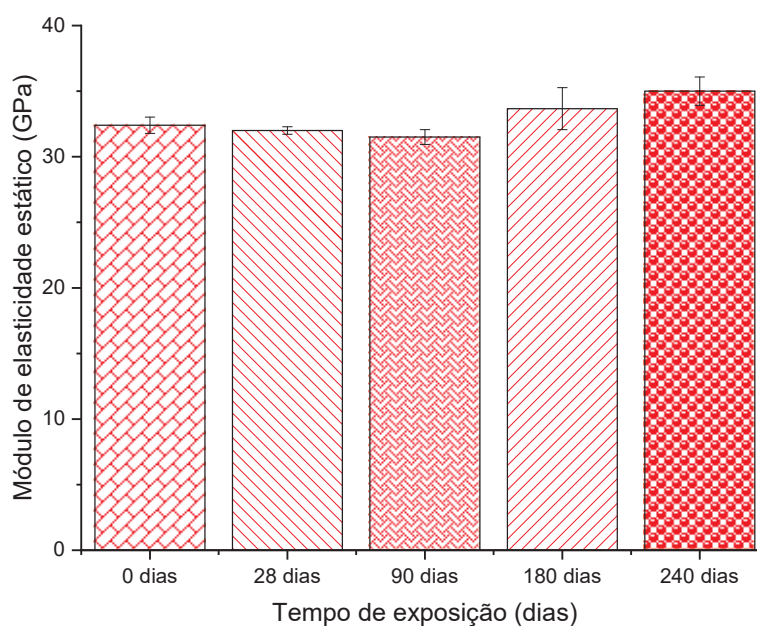
Esse incremento da resistência à compressão axial entre os 28 e 90 dias de envelhecimento corresponde ao verificado por Demirboga; Turkmen; Karakoç (2004), que observaram, para um concreto de referência mantido em câmara úmida, sem contato com agentes agressivos e sem adições, um aumento de 25% na resistência à compressão axial entre os resultados obtidos aos 28 e 120 dias de análise, atribuindo esse ganho de resistência ao processo de hidratação da matriz cimentícia.

Este padrão observado para o concreto exposto à solução contendo 5% de cloreto de sódio indica que a presença dos íons no interior do material não afeta ou

pode auxiliar no aumento da resistência à compressão axial, contribuindo em conjunto com o processo de hidratação dos compostos cimentícios.

Um comportamento semelhante a esse foi encontrado nos resultados obtidos para o módulo de elasticidade estático realizado em diferentes idades de exposição, como ilustrado na Figura 48.

Figura 48: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Para verificar estatisticamente as mudanças obtidas entre as idades de envelhecimento, os dados foram submetidos a análise ANOVA, para a qual foram obtidos os valores de F calculado igual a 9,7487 e F crítico igual a 3,4781, demonstrando que há influência estatisticamente significativa da idade de envelhecimento sobre o módulo de elasticidade estático.

Portanto, foram realizados também testes de Tukey entre as diferentes idades de envelhecimento de modo a verificar onde estão localizadas as diferenças, ilustrados na Tabela 12.

Esse tratamento estatístico permite observar que do início do período de exposição até os 90 dias de envelhecimento não foram detectadas variações estatísticas significantes, indicando que a presença dos agentes agressivos, até essa idade, não contribuiu para alterações nessa propriedade.

Tabela 12: Teste de Tukey para o módulo de elasticidade estático do concreto sujeito ao ataque por cloretos.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 28 dias	0.4000	2.1084	Iguais
0 - 90 dias	0.9000		Iguais
0 - 180 dias	2.2667		Diferentes
0 - 240 dias	2.6000		Diferentes
28 - 90 dias	0.5000		Iguais
28 - 180 dias	2.1667		Diferentes
28 - 240 dias	3.0000		Diferentes
90 - 180 dias	2.1667		Diferentes
90 - 240 dias	3.5000		Diferentes
180 - 240 dias	1.3333		Iguais

Fonte: O autor (2019).

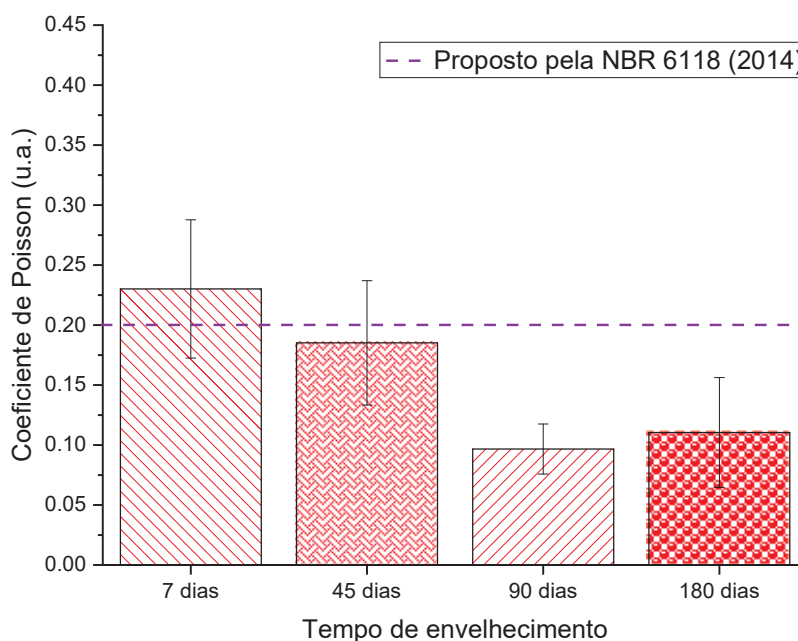
Porém, uma diferença significativa foi verificada entre os dados observados até os 90 dias e após os 180 dias de envelhecimento, com um aumento de cerca de 5%, o que corresponde ao comportamento visualizado no ensaio de resistência à compressão axial, porém, em uma idade mais avançada de exposição aos agentes agressivos.

Um comportamento semelhante a esse foi observado por Goni et al. (2013), para os quais, em uma pasta de cimento moldada sem adições e imersa até 180 dias à uma solução contendo 5% de cloreto de sódio, foi observado um aumento de aproximadamente 44% na resistência à flexão dos corpos de prova entre o início do período de imersão e aos 180 dias de análise.

Este padrão de comportamento, segundo Goni et al. (2013), corresponde ao consumo de moncarbonato de cálcio para a formação de sais de Friedel que, ao se formar por trocas iônicas libera íons Na^+ e CO_3^{2-} , favorecendo um aumento no pH da matriz cimentícia, assim como um aumento na resistência devido ao preenchimento dos poros por esse material formado.

Isso corrobora com os dados obtidos para o coeficiente de Poisson, ilustrados na Figura 49, os quais indicam uma tendência de decréscimo dessa propriedade entre, principalmente 45 e 90 dias de envelhecimento.

Figura 49: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

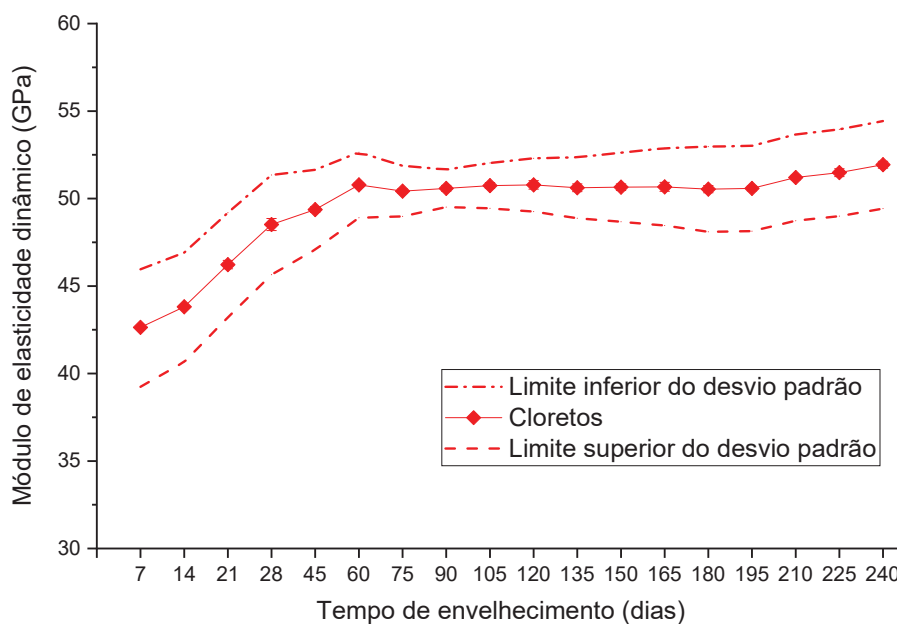
O declínio dos valores observados para esse ensaio, de cerca de 49%, contribui com a ideia de uma microestrutura mais rígida, como discutido anteriormente, uma vez que resultados menores indicam uma estrutura com menor deformação transversal com relação à deformação longitudinal, demonstrando uma menor deformabilidade do material.

Isso relaciona-se com a formação de novos subprodutos, como os sais de Friedel, resultantes do contato e a penetração da solução de cloreto de sódio, que, devido a densificação, podem contribuir com o aumento de algumas propriedades mecânicas do concreto, como observado no ensaio de resistência à compressão axial e também no módulo de elasticidade estático em idades mais avançadas.

Essa menor deformabilidade observada a partir dos 90 dias envelhecimento pode indicar que os produtos formados a partir da interação dos sais presentes na solução à qual o concreto foi exposto, contribuem de maneira significativa no preenchimento dos poros do material e que estes compostos formados tendem a modificar o comportamento do concreto, tornando-o menos deformável.

Também foram utilizados esses valores ensaiados em conjunto com as leituras de velocidade de propagação de onda e convertidos em módulo de elasticidade dinâmico, ilustrado na Figura 50.

Figura 50: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



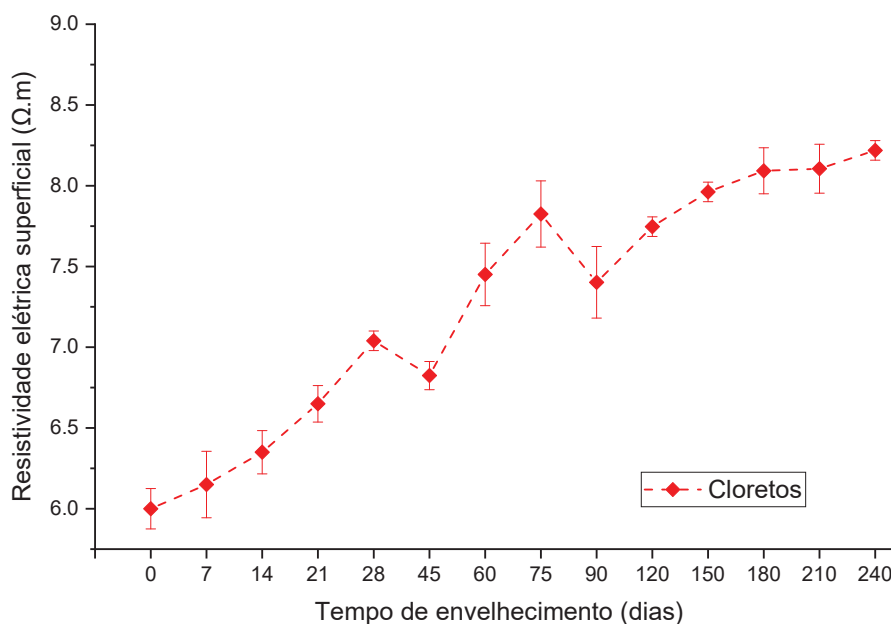
Fonte: O autor (2019).

A partir dos dados coletados foi possível visualizar um crescimento, principalmente durante o período inicial, entre o início da exposição e aos 60 dias, de aproximadamente 23%. Este crescimento pode estar relacionado ainda com um processo de hidratação dos compostos do cimento, o que corresponde ao observado por Zhou; Lydon; Barr (1995) e Demirboğa; Turkmen; Karakoç (2004), para os quais, durante as primeiras idades há um crescimento nas propriedades mecânicas devido ao processo de hidratação.

Porém, esse crescimento inicial do módulo de elasticidade dinâmico pode estar relacionado com a presença de subprodutos formados no interior da matriz cimentícia que contribuem para a densificação desta, a exemplo dos sais de Friedel, o que resulta em um aumento nas leituras obtidas para a velocidade de propagação de onda e conseqüentemente do módulo de elasticidade estático.

O comportamento do material em contato com a solução contendo 5% de cloreto de sódio também foi avaliado frente a resistividade elétrica superficial, como ilustrado na Figura 51.

Figura 51: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

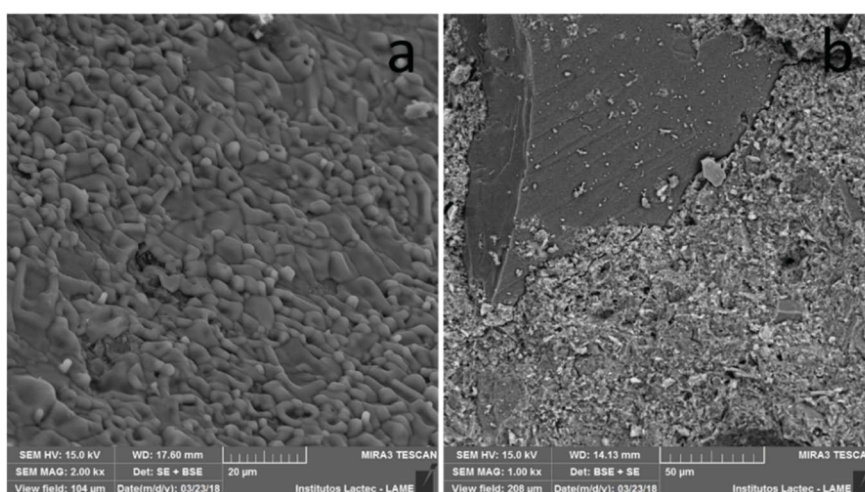
O processo de exposição dos corpos de prova à solução contendo cloreto de sódio adotado, por ser externo ao material, contribui para uma possível deposição de sais superficialmente ao corpo de prova, que, por terem caráter iônico tem como uma de suas características a facilidade de passagem de corrente elétrica, induzindo a uma possível redução na resistividade elétrica superficial. Porém, contrariamente a isso, foi observado um crescimento de aproximadamente 20% entre a leitura aos 75 dias e o início da exposição pode estar relacionado também como o processo de hidratação e endurecimento da matriz cimentícia, como observado por Yousuf; Wei; Tao (2017), Lübeck et al. (2012) e Presuel-Moreno; Wu; Liu (2013).

Porém, os dados coletados permitem observar que, mesmo após esse período inicial de crescimento, houve um crescimento da RES até os 180 dias de envelhecimento, com um acréscimo de 6% com relação a leitura aos 75, quando se iniciou uma tendência de estabilização entre os resultados observados.

Isso relaciona-se com o observado para os ensaios mecânicos realizados para essa exposição, que mostram indícios de uma densificação contínua da matriz cimentícia, o que, por sua vez, poderia contribuir para esse aumento contínuo da resistividade elétrica superficial.

Apesar de aos 28 dias de análise não serem verificadas formações oriundas da interação entre os íons cloreto e a matriz cimentícia, foi possível observar uma matriz densa, com reduzido volume de poros observados, como ilustrado na Figura 52.

Figura 52: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio aos 28 dias de envelhecimento. (a) sais de cloreto de sódio; (b) matriz cimentícia.

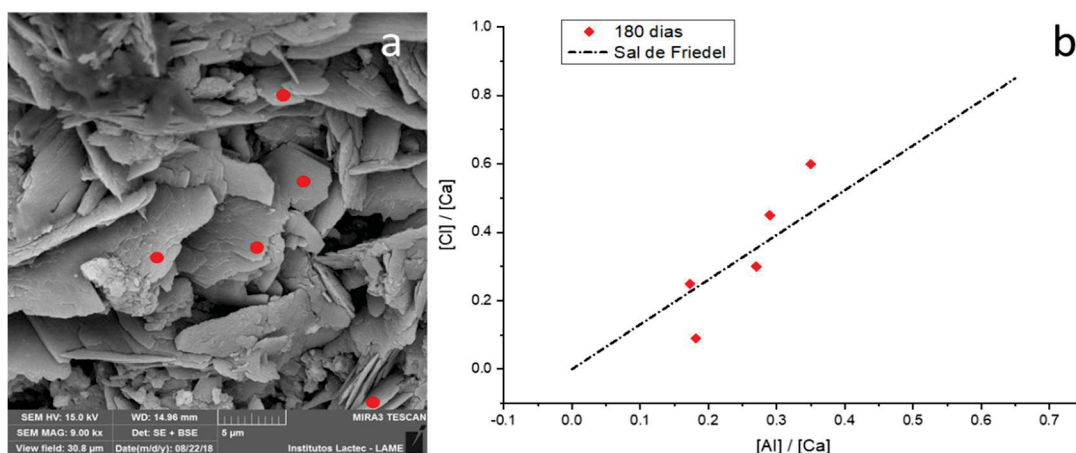


Fonte: O autor (2019).

A partir da Figura 52a foi possível observar também que, já aos 28 dias de exposição dos corpos de prova, houve uma deposição de sais nas camadas mais externas destes, sendo visualizados a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, na Figura 53 estão ilustradas uma micrografia obtida aos 180 dias de envelhecimento, assim como sua respectiva análise de EDS, a partir das quais foram observadas formações com características morfológicas semelhantes ao indicado por Kloprogge, Hickey e Frost (2004), Shao et al. (2013) e Yue et al. (2018), como sais de Friedel.

Figura 53: a) Micrografia; b) Análise de EDS do concreto exposto à solução contendo cloreto de sódio aos 180 dias de envelhecimento.

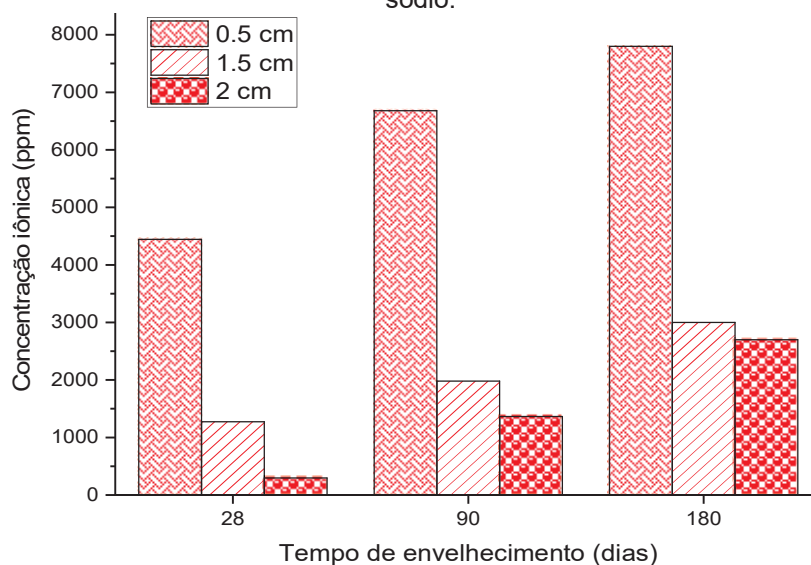


Fonte: O autor (2019).

Essa formação dos subprodutos no interior do material corrobora com o que foi observado a partir das técnicas físicas e mecânicas realizadas nas diferentes idades de envelhecimento, o que contribui com a idéia de que a presença dos íons cloreto no interior do material e a interação destes com a matriz cimentícia resulta na formação de subprodutos, como os identificados, e estes podem resultar em alterações nestas propriedades.

A formação desses produtos ao longo do avanço da matriz cimentícia corresponde com o que foi observado pela quantificação iônica pela técnica de cromatografia de íons, como ilustrado na Figura 54.

Figura 54: Concentração de íons cloreto para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

O que pode ser observado a partir do perfil obtido para a penetração de íons cloreto é uma grande concentração iônica superficial, uma vez que, pela condição de exposição a que o concreto esteve submetido, este foi exposto diariamente a uma solução contendo cloreto de sódio, o que contribui não somente para a manutenção de sua concentração superficial, como também para sua elevação.

A concentração maior de íons cloreto superficialmente também pode estar relacionada com um possível tamponamento dos poros, como foi observado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, onde verificou-se a formação de compostos como sais de Friedel nos vazios do material, o que tende a dificultar a passagem dos agentes agressivos para o interior do concreto, aumentando sua concentração superficialmente. Porém, foi observado um crescimento contínuo nas concentrações em profundidades maiores dos corpos de prova, indicando que, mesmo com a formação de subprodutos, principalmente nesta camada mais superficial, ainda houve uma contínua penetração iônica, possivelmente devido ao tamanho reduzido desses íons, com aproximadamente 1,81 Å.

Aos 240 dias de envelhecimento, conforme ilustrado na Figura 55 foi possível verificar a penetração dos íons cloreto no corpo de prova de uma maneira uniformemente distribuída por toda sua superfície.

Figura 55: Penetração dos íons cloreto no concreto.



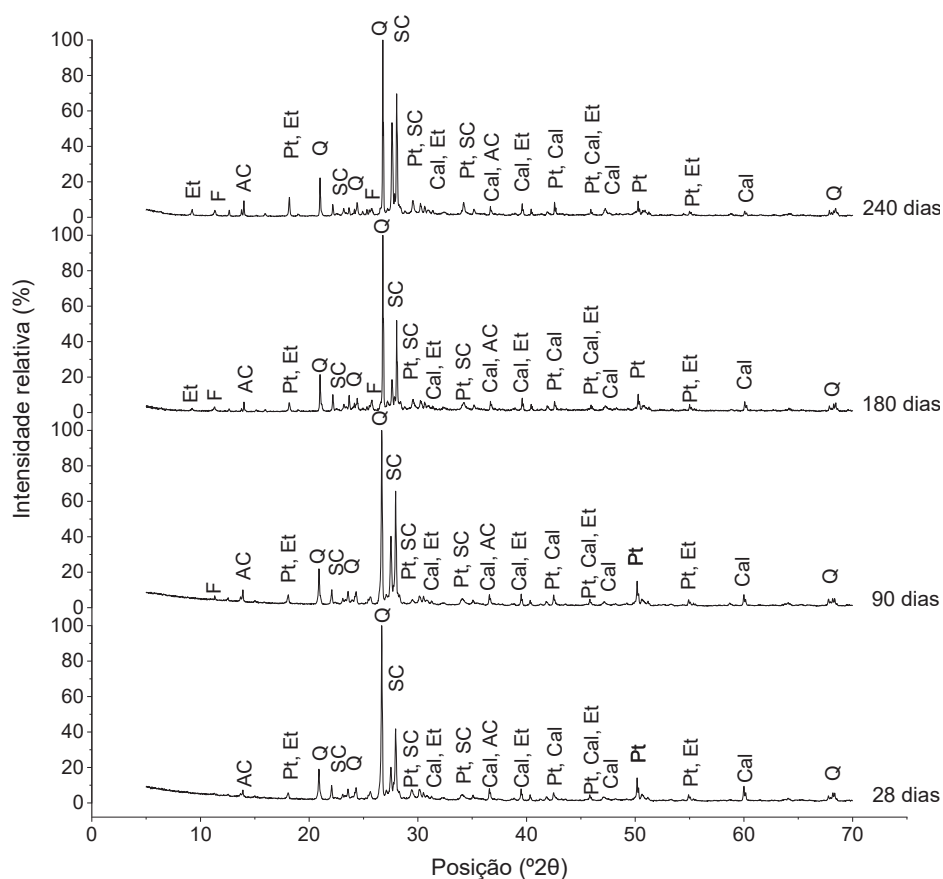
Fonte: O autor (2019).

Para verificar e identificar esses possíveis produtos formados foram executadas as análises de XRD nas diferentes idades, como ilustrado na Figura 56.

Os ensaios de difratometria de raios-X realizados ao longo do período de exposição do concreto à solução contendo cloreto de sódio permitiram identificar alguns dos produtos presentes na matriz cimentícia resultantes do processo de hidratação do cimento, como a etringita, a portlandita, a calcita, aluminatos de cálcio e também produtos como os silicatos de cálcio, que indicam a presença de C-S-H no material.

Esses produtos foram encontrados em todas as análises realizadas, uma vez que o concreto já fora curado por 28 dias em câmara úmida previamente à exposição, contribuindo para que boa parte de seu processo de hidratação seja concluído.

Figura 56: Difratogramas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita; F – sal de Friedel.



Fonte: O autor (2019).

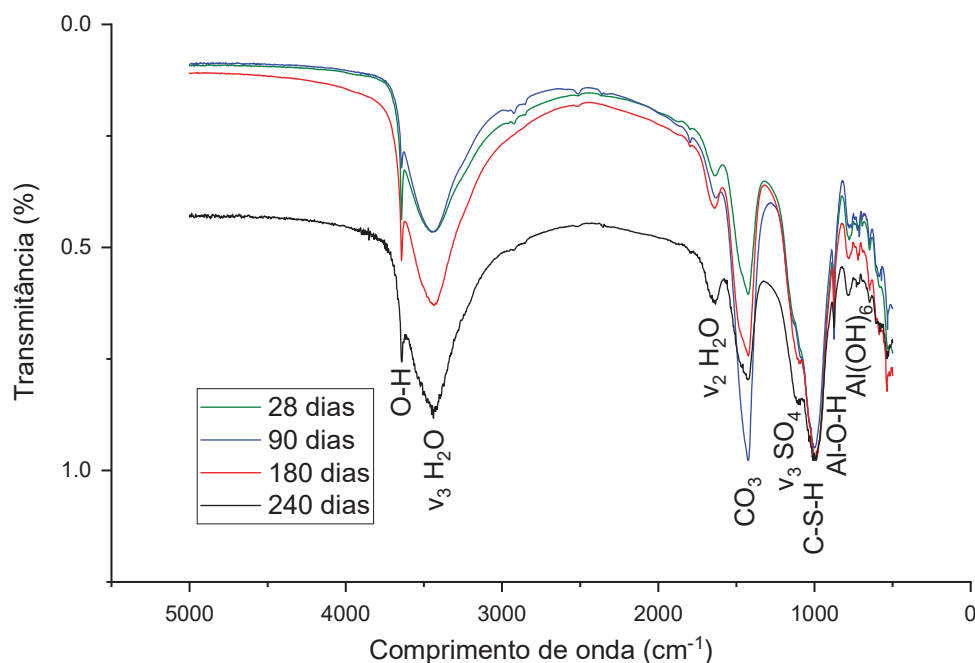
Essas análises também permitiram a identificação de picos referentes à presença de quartzo na amostra, que correspondem aos agregados, miúdo e graúdo, presentes no material avaliado.

Além disso, nas análises realizadas a partir dos 90 dias, foram verificados alguns picos indicativos da presença de sais de Friedel no material, haja visto a presença de um pico que surge aos 90 dias em 2θ igual a $11,3^\circ$ e apresenta-se novamente aos 180 e 240 dias, intensificando-se com o avanço do tempo de envelhecimento. Somado a isso, também foi possível verificar, aos 180 e aos 240 dias, uma alteração no formato do pico em 2θ igual a $26,7^\circ$, formando uma protuberância cujo ponto alto encontra-se em 2θ igual a $26,5^\circ$, que, de acordo com Yue et al. (2018), correspondem também à presença de sais de Friedel na amostra estudada.

Esses picos presentes nos difratogramas obtidos permitem inferir a presença de sal de Friedel nas amostras já aos 90 dias, sendo mais proeminentes a partir dos 180 dias devido a uma maior concentração desse material no interior da matriz cimentícia, possibilitando sua detecção com maior facilidade pela técnica.

Do mesmo modo, foram realizadas as análises de FTIR para o concreto nas diferentes idades de exposição, como ilustrado na Figura 57.

Figura 57: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

A análise dos espectros obtidos pela técnica de FTIR para o concreto exposto aos íons cloreto permitiu a identificação de bandas em aproximadamente 1630 cm^{-1} ,

que correspondem à água interligada. Essa vibração pode estar relacionada tanto com a vibração ν_2 H₂O quanto com a possível presença de sais de Friedel no material, representando, de acordo com Yue et al. (2018) a água entre as lamelas deste produto. Somado a isso, foram encontrados também, assim como para o concreto de referência e exposto à sulfatos, picos nas posições 3501 e 3545 cm⁻¹, correlacionadas, respectivamente, às vibrações ν_3 H₂O e O-H.

Bandas referentes à produtos de hidratação do cimento também foram verificadas, em 868 cm⁻¹ foram encontradas bandas relativas a ligações Al-O-H, indicativas da presença de aluminatos, também, em 1002 cm⁻¹, a banda relativa a presença de silicato de cálcio hidratado foi verificada. Além disso, em 1420 cm⁻¹, foram observadas bandas, em todas as idades, referentes a ligações carbonato, indicando um processo de carbonatação, mesmo que superficial sobre a matriz cimentícia do concreto analisado.

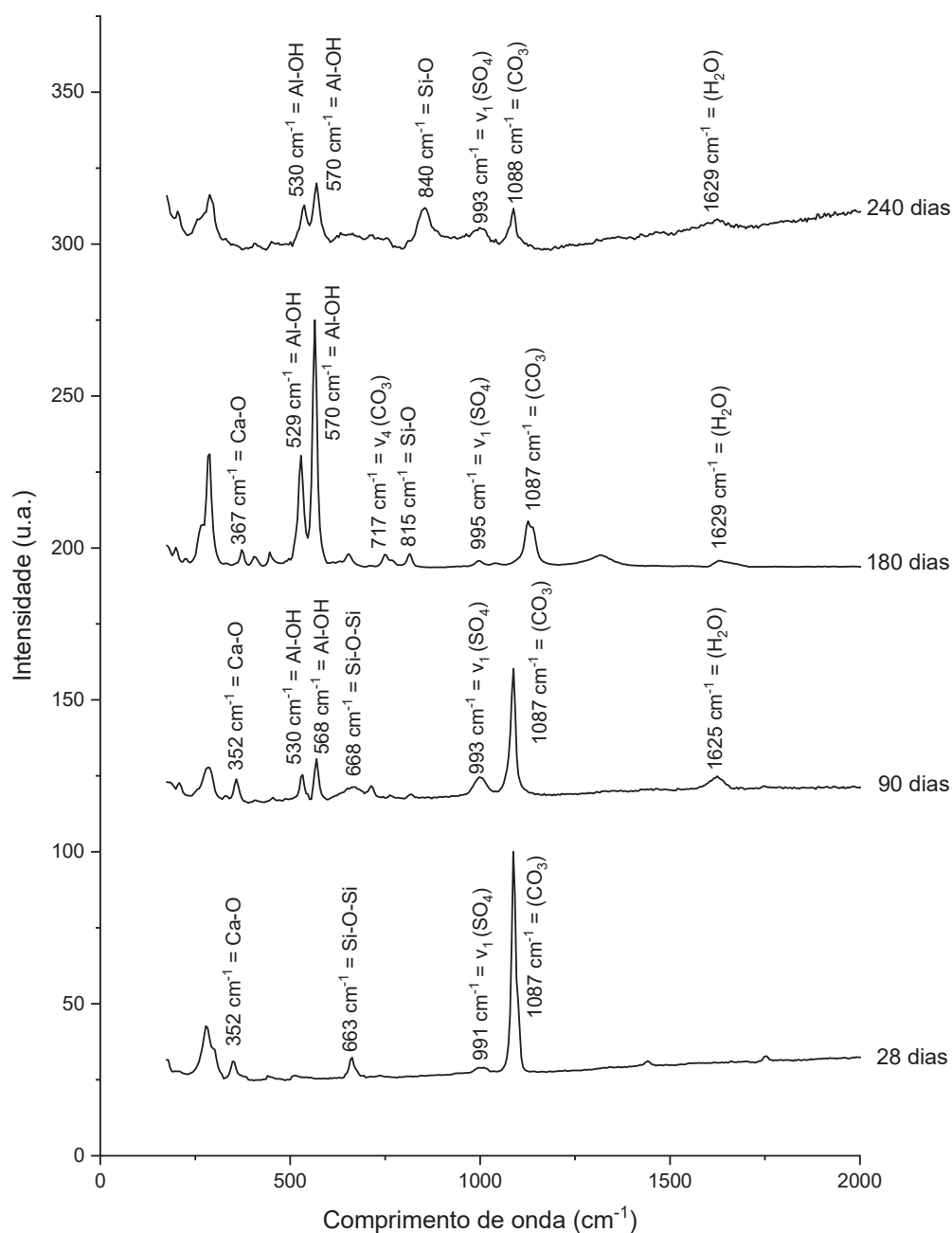
Apesar de ser um dos elementos componentes do sal de Friedel, a presença de cloro não foi verificada em nenhuma das idades de análise. De acordo com Birnin-Yauri e Glasser (1998), isso ocorre devido à natureza iônica desse constituinte, o que dificulta sua captação por meio da técnica de FTIR.

Concomitantemente a isso, foram encontradas, nas análises para essas mesmas amostras, em todas as idades, vibrações na região de baixo comprimento de onda, em aproximadamente 791 cm⁻¹ e 532 e 581 cm⁻¹, referentes respectivamente as vibrações de flexão e de alongamento da ligação Al-OH do Al(OH)₆. Essas bandas foram encontradas também por Kloprogge, Hickey e Frost (2004), Shao et al. (2013) e Yue et al. (2018), os quais os atribuem à presença de sais de Friedel na amostra estudada.

A verificação dessas bandas em todas as idades analisadas permitiu inferir que já a partir dos 28 dias de envelhecimento do concreto sob ação de uma solução contendo íons cloreto é iniciado o processo de fixação destes pela formação de sais de Friedel no interior da matriz cimentícia, corroborando com os dados obtidos pelos ensaios físicos e mecânicos realizados, pelos quais, a partir dos 28 dias de análise, algumas diferenças de comportamento foram encontradas, como no caso da resistência à compressão axial, onde entre os 28 e 90 dias de envelhecimento, houve um acréscimo significativo entre os valores.

A partir disso foram, então, realizadas as análises de espectroscopia Raman, como ilustrado na Figura 58.

Figura 58: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio.



Fonte: O autor (2019).

As análises de espectroscopia Raman permitiram identificar, para o concreto exposto à solução de cloreto de sódio, grande parte dos compostos de hidratação do cimento também encontrados para o concreto de referência com pequenas variações,

na ordem de 3 cm^{-1} entre os picos verificados. A exemplo, no caso do pico que, de acordo com Black et. al. (2007), Renaudin et.al. (2009) e Richardson et. al. (2010) refere-se a vibração $\nu_1 \text{ SiO}_4$, correspondente ao C-S-H, no caso do concreto de referência foi encontrado em 673 cm^{-1} e, para o concreto exposto à cloretos, foi verificado em 676 cm^{-1} . Isso está relacionado, principalmente com a variação proveniente do próprio equipamento, que consiste em aproximadamente 4 cm^{-1} .

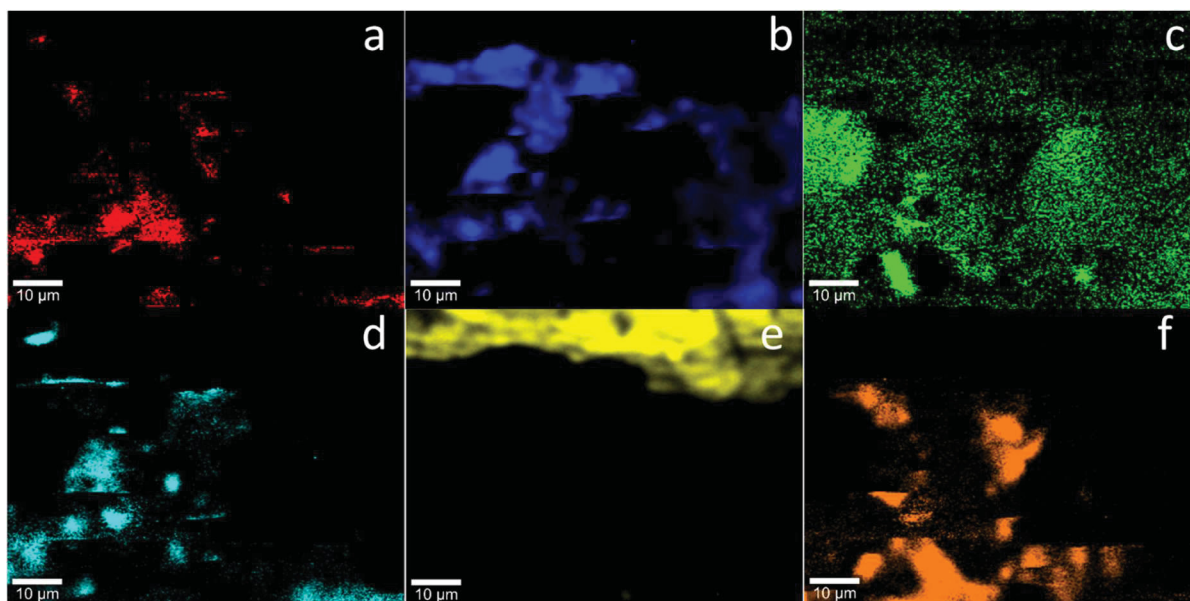
Além disso, a partir desses espectros foi possível notar também a presença de diferentes picos já a partir dos 90 dias de envelhecimento, como é o caso dos picos presentes em 360 e 400 cm^{-1} , que, de acordo com Frost, Palmer e Theiss (2011), podem ser atribuídos a vibração de alongamento da ligação Ca-O. Somado a isso, foram identificados também picos que, de acordo com Birnin-Yauri e Glasser (1998) e Frost, Palmer e Theiss (2011), correspondem as ligações do octaedro de Al(OH)_6 , indicando as vibrações de alongamento de Al-OH em 530 e 570 cm^{-1} .

Esses picos identificados nos espectros obtidos correspondem a algumas das ligações que ocorrem nos sais de Friedel, mas que também podem corresponder a vibrações relativas a presença do grupo aluminato ferrita monossulfato (AFm), com pequenas variações, que podem ser encobertas pela precisão do equipamento utilizado. Porém, de acordo com Yue et al. (2018), um dos picos que permite identificá-los com maior exatidão é um representativo da vibração de flexão da água, localizado em 1629 cm^{-1} que, no caso da amostra estudada apresentou-se aos 90 dias em 1625 cm^{-1} e aos 180 e 240 dias em aproximadamente 1629 cm^{-1} , confirmando a presença desse sal no interior da matriz cimentícia e corroborando com o observado pelas técnicas de XRD e microscopia eletrônica de varredura com análise química elementar por EDS.

Dessa forma, como a análise mostrou-se sensível a presença desse sal, foram realizados mapeamentos sobre a superfície de uma região onde o mesmo foi verificado, conforme ilustrado nas Figura 59 e Figura 60.

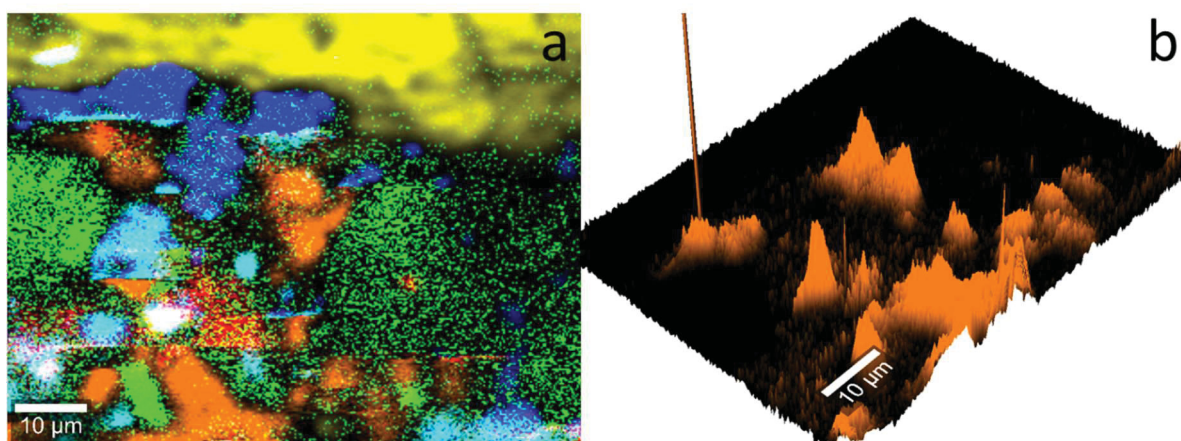
A partir desse mapeamento foi possível verificar que, de maneira semelhante aos subprodutos formados a partir do ataque por sulfatos, os sais de Friedel tendem a se formar principalmente no interior dos poros e vazios do concreto, uma vez que há espaço disponível.

Figura 59: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto a solução contendo cloreto de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado; (f) sal de Friedel.



Fonte: O autor (2019).

Figura 60: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo cloreto de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para o sal de Friedel.



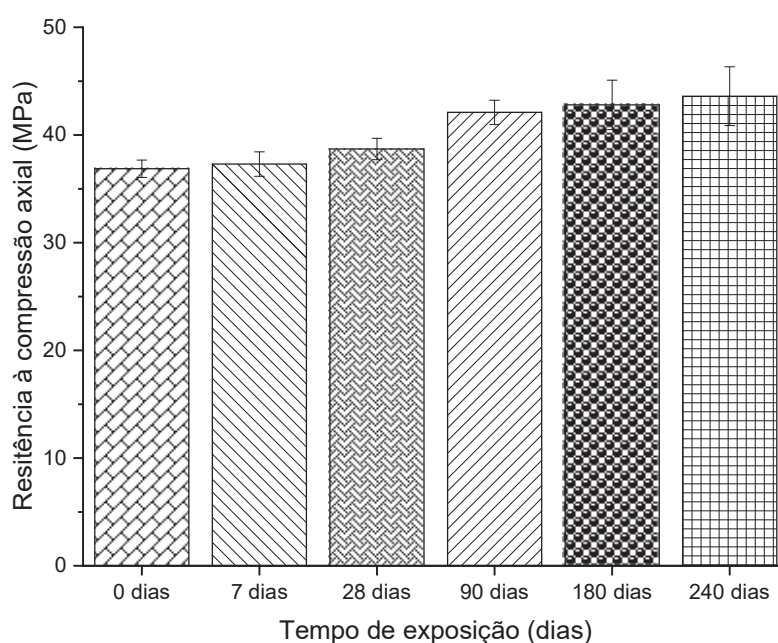
Fonte: O autor (2019).

Porém, é importante salientar que esses sais, assim como foi observado pela microscopia eletrônica de varredura, podem coexistir, ao menos por um período de tempo, com outros produtos, a exemplo da portlandita, que foi identificada em locais onde há predominantemente a presença dos sais de Friedel.

4.5. CONCRETO EXPOSTO A CLORETOS E SULFATOS

A fim de compreender os mecanismos e identificar os produtos resultantes das interações entre os íons cloreto e sulfato com a matriz cimentícia em conjunto foram realizados os ensaios de resistência à compressão axial, conforme ilustrado na Figura 61.

Figura 61: Resistência à compressão axial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Desde o início do período de envelhecimento foi possível observar uma tendência de aumento na resistência à compressão axial, porém, a fim de comprovar essas diferenças foi realizada uma análise estatística ANOVA, para a qual foram obtidos os valores de F calculado igual a 9,3052 e F crítico 3,1059, indicando que o tempo de envelhecimento é uma variável significativa para a propriedade no caso do concreto atacado por ambos os agentes agressivos.

Desse modo, foi também realizado o teste de Tukey entre as diferentes idades para a verificação de onde encontram-se as diferenças significativas, como ilustrado na Tabela 13.

Tabela 13: Teste de Tukey para resistência à compressão do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.

Comparação	Módulo da média	DMS	Resultado
0 - 7 dias	0.4333		Iguais
0 - 28 dias	1.8333		Iguais
0 - 90 dias	5.2333		Diferentes
0 - 180 dias	5.9333		Diferentes
0 - 240 dias	6.7333		Diferentes
7 - 28 dias	1.4000		Iguais
7 - 90 dias	4.8000		Diferentes
7 - 180 dias	5.5000	4.6033	Diferentes
7 - 240 dias	6.3000		Diferentes
28 - 90 dias	4.6100		Diferentes
28 - 180 dias	4.7000		Diferentes
28 - 240 dias	4.9000		Diferentes
90 - 180 dias	0.7000		Iguais
90 - 240 dias	1.5000		Iguais
180 - 240 dias	0.8000		Iguais

Fonte: O autor (2019).

Como visualizado a partir da Tabela 13, foi possível identificar um primeiro patamar formado pelas análises realizadas do início até os 28 dias de envelhecimento e outro aos 90 dias de análise, permanecendo sem variações significativas até a última verificação realizada.

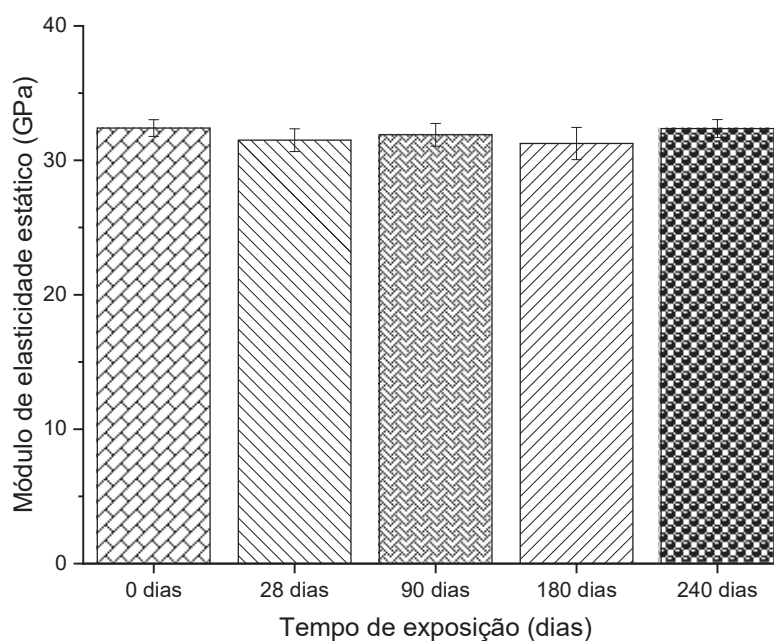
Entre os dois patamares apresentados, foi possível identificar um acréscimo de mais de 9% para essa condição de exposição, o que pode indicar ainda um possível processo de hidratação dos compostos cimentícios, visto que nessas idades iniciais ainda foi possível visualizar diferenças nas propriedades mecânicas, corroborando com o observado por Medeiros-Junior et al. (2014), que visualizaram um crescimento de aproximadamente 20%, para um concreto sem exposição a agentes agressivos, entre os resultados de 7 e 91 dias de envelhecimento.

Porém, essa diferença de valores observada entre os resultados de 28 e 90 dias pode estar relacionada com o processo de interação dos íons com os compostos da matriz cimentícia ou pela deposição salina superficial no material, uma vez que, assim como o observado por Islam et al. (2010), em um concreto exposto a solução salina, em um período menor que seis meses, foi verificado um aumento na

resistência à compressão axial de até 10%, sendo que, após esse período foi verificado um declínio nas propriedades mecânicas superior a 20%.

Visto isso, foram também realizadas as análises de módulo de elasticidade estático a fim de verificar o comportamento do material para esta propriedade, como ilustrado na Figura 62.

Figura 62: Módulo de elasticidade estático do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Também para o o módulo de elasticidade estático foi realizada uma análise estatística ANOVA, para a qual o F calculado obtido foi igual a 1,0578 e o F crítico igual a 3,4781, indicando que não houve influência significativa do período de envelhecimento sobre esta propriedade e que os valores obtidos são estatisticamente iguais.

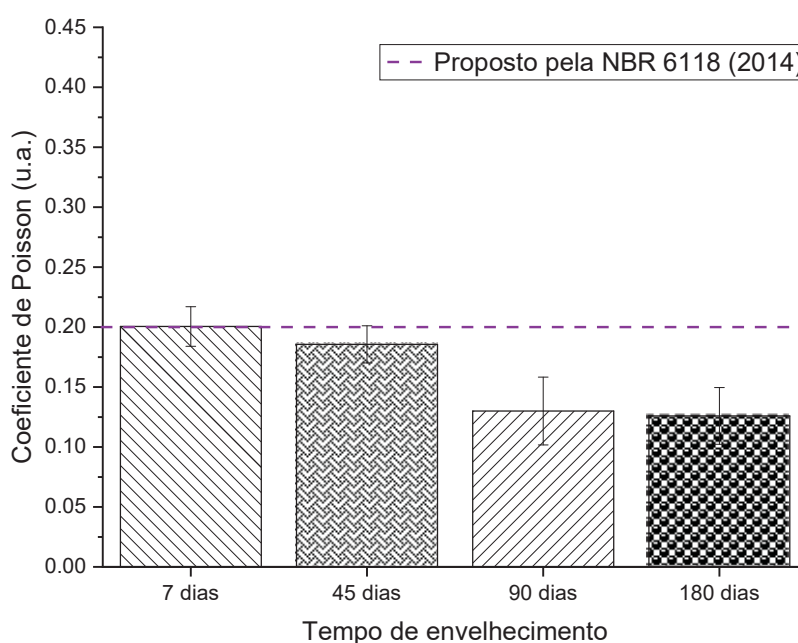
Embora tanto o módulo de elasticidade estático quanto a resistência à compressão axial sejam obtidos a partir da aplicação de uma tensão sobre a seção transversal dos corpos de prova, foi verificado um comportamento diferente para ambas as propriedades.

Essa estabilização nos valores obtidos indica que as propriedades mecânicas são influenciadas de maneiras diferentes quando submetidas aos agentes agressivos,

indicando que a interação destes com os compostos da matriz cimentícia pode resultar em um processo compensatório entre o consumo e a formação de produtos, que mantém essa propriedade estatisticamente constante.

Dessa forma, foi realizado também o ensaio de coeficiente de Poisson de modo a averiguar com mais detalhes as interações entre os compostos, como ilustrado na Figura 63.

Figura 63: Coeficiente de Poisson para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

A partir dos resultados de coeficiente de Poisson obtidos foi possível verificar que entre a primeira análise e o resultado obtido aos 45 dias de envelhecimento não foram verificadas diferenças estatisticamente significativas, indicando que a presença dos agentes agressivos não foi suficiente para resultar em alterações nas propriedades até essa idade.

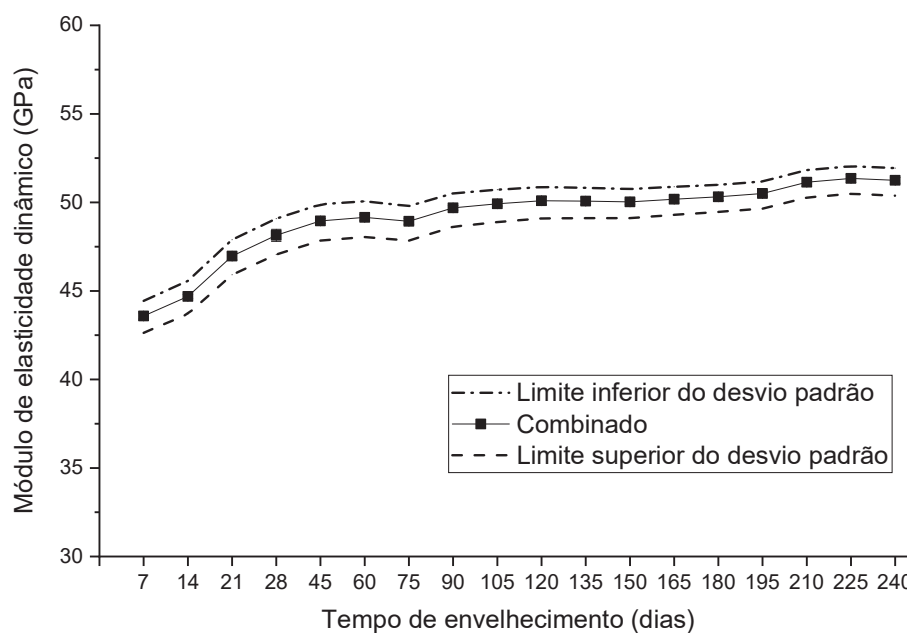
Porém, ao avaliar os valores obtidos aos 90 dias de envelhecimento dos corpos de prova, foi possível visualizar um resultado aproximadamente 40% menor quando comparado aos 7 dias de análise, valor esse que se manteve estatisticamente constante até os 180 dias de envelhecimento, quando foi realizada a última leitura para esse ensaio.

Essas variações obtidas entre os resultados podem indicar uma possível influência dos agentes agressivos contidos na solução à qual o concreto estava exposto, contendo 5% de cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio, sobre a matriz cimentícia.

Isso corrobora também com o que foi observado a partir do ensaio de resistência à compressão axial, onde foi observado um aumento de 9% entre os resultados obtidos aos 28 e 90 dias de envelhecimento, sendo um indicativo de que, além da influência do processo de hidratação, a interação dos agentes agressivos também resulta em alterações nas propriedades mecânicas.

Por isso, esses valores foram utilizados em conjunto com as leituras de velocidade de propagação de onda e convertidos em módulo de elasticidade estático, ilustrado na Figura 64.

Figura 64: Módulo de elasticidade dinâmico para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

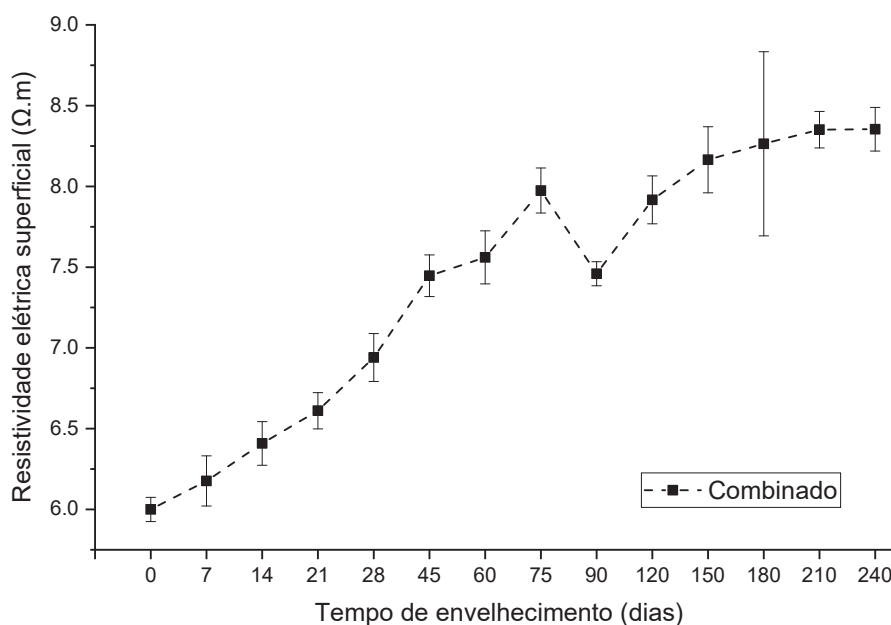
Como foi possível observar, durante um período inicial, até os 28 dias de análise, houve um aumento de 9% entre os valores obtidos para o módulo de elasticidade dinâmico. Esse incremento no período inicial pode corresponder ao contínuo processo de hidratação da matriz cimentícia, assim como uma deposição inicial dos sais superficialmente ao concreto, aumentando a densidade da matriz.

Ainda, após esse período um aumento menos intenso foi verificado, indicando um acréscimo de 10% em um intervalo de tempo maior, entre os 28 e 240 dias de envelhecimento, o que pode estar relacionado com o processo de formação de subprodutos a partir da interação dos sais, previamente depositados, com os produtos da matriz cimentícia.

Este comportamento também corrobora com o observado para o ensaio de resistência à compressão axial, com o aumento na propriedade entre 28 e 90 dias, indicando que os subprodutos formados no interior da matriz cimentícia contribuem para a densificação desta. Isto corresponde ainda ao observado por Brown; Badger (2000) e Islam et al. (2010), que verificaram que a presença de ambos os agentes agressivos quando em contato com a matriz cimentícia tende a resultar em sua densificação.

Um comportamento semelhante foi verificado pelo ensaio de resistividade elétrica superficial, como ilustrado na Figura 65.

Figura 65: Resistividade elétrica superficial do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Como foi possível verificar pela Figura 65, houve um aumento contínuo e intenso até os 75 dias de análise, idade a partir da qual houve uma tendência de estabilização com um pequeno acréscimo entre os valores obtidos até os 240 dias de

envelhecimento. Este resultado corroborou com o observado por Zhang et al. (2004), os quais visualizaram um crescimento da propriedade até 150 dias de exposição, idade a partir da qual houve uma tendência de estabilização dos resultados.

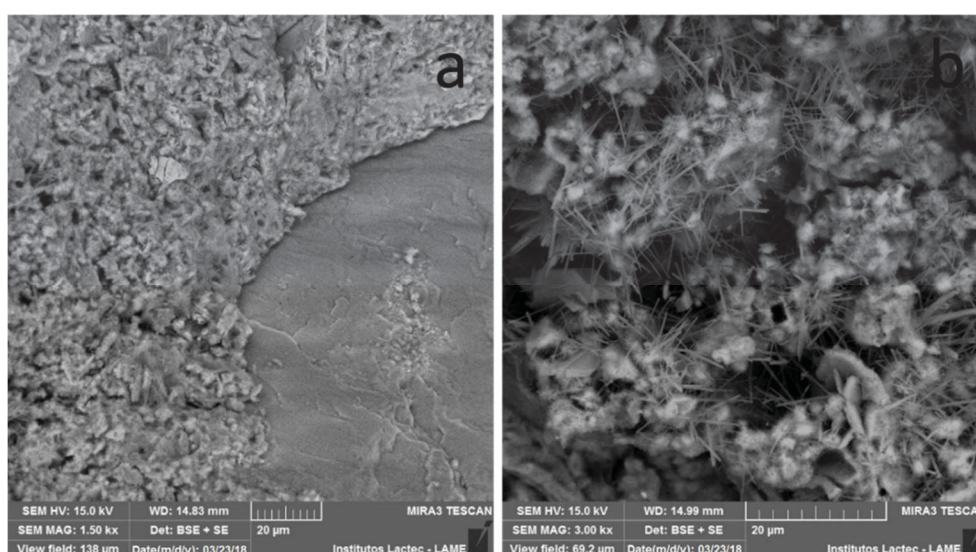
Esse crescimento inicial, de 33% entre o início e os 75 dias de análise, assim como o módulo de elasticidade dinâmico, indica a ocorrência de uma densificação da matriz cimentícia, que pode estar relacionado tanto com o processo de hidratação da matriz quanto com a sua reação com os agentes agressivos presentes na solução à qual o concreto foi exposto.

Após esse período, como grande parte do processo de hidratação tende a já estar completo, o crescimento restante, de cerca de 8%, pode estar relacionado com a interação entre os agentes agressivos e os produtos da pasta, preenchendo os poros e formando uma matriz cimentícia mais densa no interior do concreto.

A densificação da matriz cimentícia proposta foi verificada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura em diferentes períodos de exposição, a partir das quais foi possível verificar a formação de alguns subprodutos.

A partir dos 28 dias de exposição do concreto ao ataque combinado dos íons, foi possível verificar uma matriz cimentícia densa e com algumas formações resultantes da interação com os íons, como ilustrado na Figura 66.

Figura 66: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 28 dias de envelhecimento. (a) matriz cimentícia; (b) subprodutos formados.



Fonte: O autor (2019).

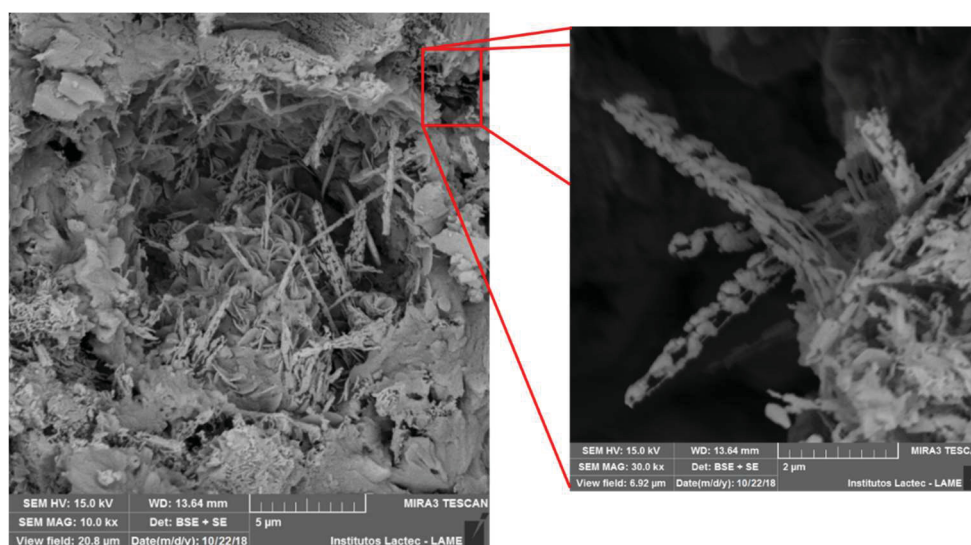
Desse modo, foi possível verificar que as formações encontradas nessa amostra, já aos 28 dias de envelhecimento, consistem em diversos produtos, tais como etringita e sais de Friedel.

Isso corrobora com o observado por Kopecsko; Balazs (2007), Rojas et al. (2014) e Goni et al. (2013), que observaram, com o concreto exposto a ambos os agentes agressivos, a formação tanto de cristais de etringita quanto de sais de Friedel em um mesmo poro, uma vez que ambos os subprodutos formados tendem a se instalar em espaços vazios com disponibilidade de volume para o seu crescimento.

Essas formações confirmam, também, o que foi visualizado a partir dos ensaios mecânicos, onde, já aos 28 dias de envelhecimento, foi notada uma densificação da matriz cimentícia, provavelmente relacionada com a formação desses novos subprodutos no interior do material, corroborando mais uma vez com a ideia de que, além do processo de hidratação da matriz, os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos e físicos podem estar relacionados com o processo de interação dos agentes agressivos com os componentes da pasta.

Porém, a partir dos 180 dias de envelhecimento do concreto nessa condição de exposição, alguns subprodutos com formatos diferentes dos vistos anteriormente e compostos majoritariamente por cálcio (36%), silício (17%) e alumínio (5%) surgiram, tornando a aparecer aos 240 dias de análise, como ilustrado na Figura 67.

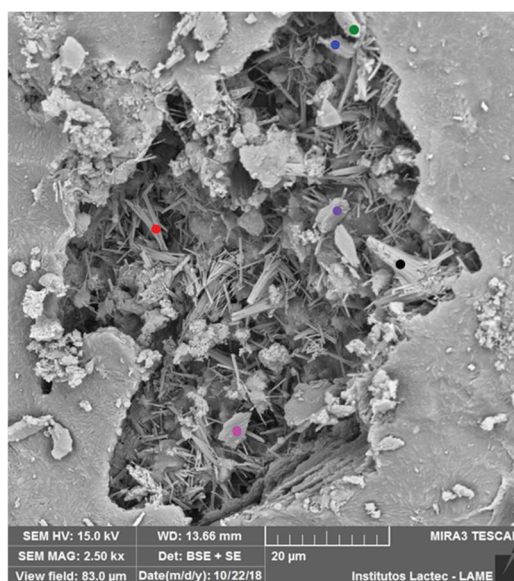
Figura 67: Micrografias obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento.



Fonte: O autor (2019).

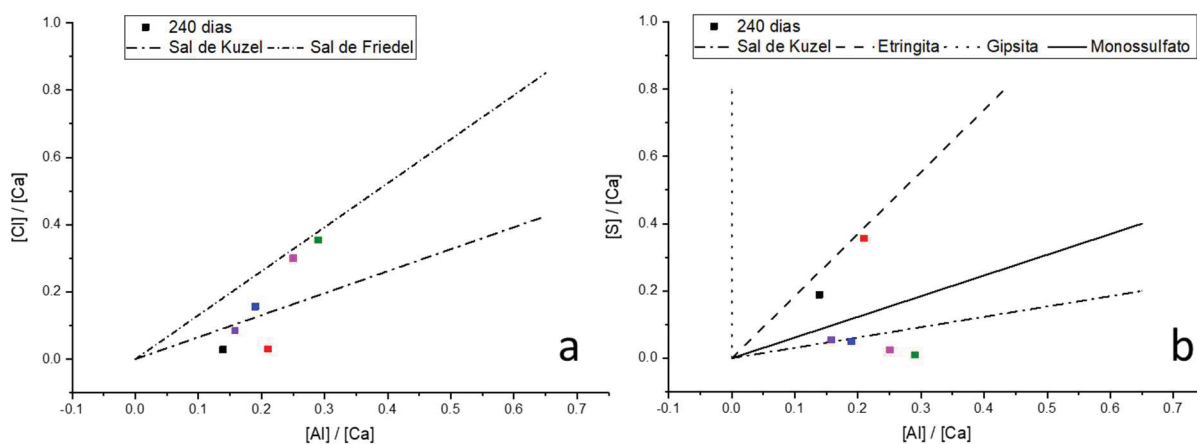
Também aos 240 dias de envelhecimento, a partir da micrografia, analisada quimicamente por EDS, respectivamente nas Figura 68 e Figura 69, foi possível observar a presença de cristais de etringita, sais de Friedel e de um composto com composição química elementar semelhante a dos sais de Kuzel, com morfologia semelhante a dos sais de Friedel.

Figura 68: Micrografia com sais de Kuzel obtida para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento.



Fonte: O autor (2019).

Figura 69: Análises de EDS obtidas para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias de envelhecimento, referentes aos pontos marcados na micrografia da Figura 68.



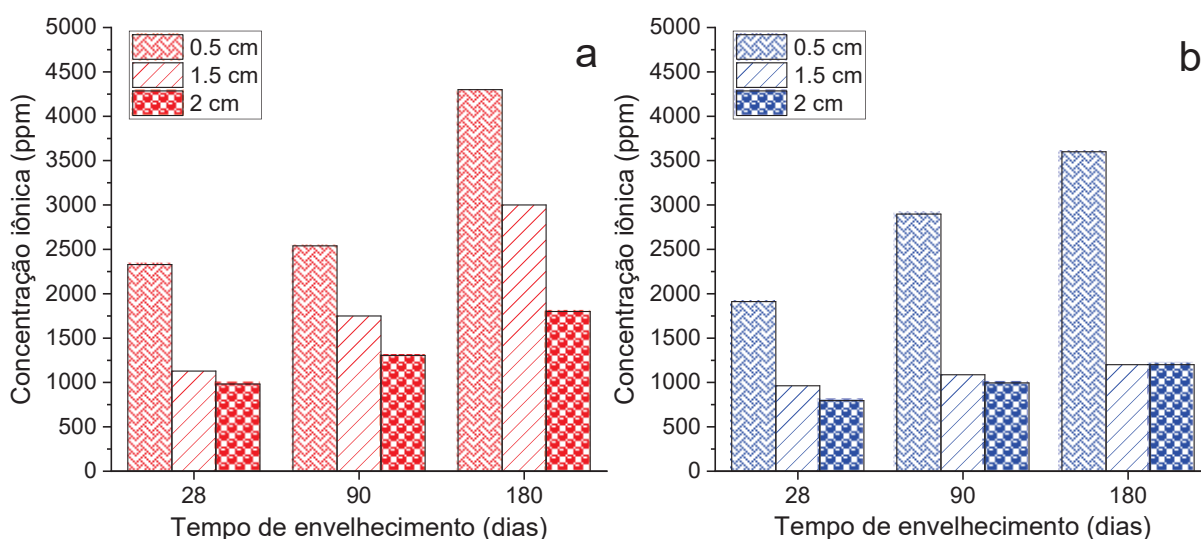
Fonte: O autor (2019).

A partir disso, foi possível inferir que o processo de interação entre os íons cloreto e sulfato, ou mesmo dos produtos previamente formados por estes e a pasta, continuam interagindo no interior da matriz cimentícia para a formação de novos subprodutos ou mesmo modificando a morfologia desses.

A presença de sais de Kuzel, sais de Friedel e de etringita em conjunto, no mesmo poro, pode estar relacionada com a quantidade de aluminatos disponíveis provenientes do cimento, que quando em quantidades suficientes permitem que estes subprodutos coexistam em uma mesma região.

O comportamento observado para as propriedades mecânicas e físicas pode ser analisado relacionando-se com a concentração de íons que penetrou para o interior do concreto, dessa forma, foram realizadas análises cromatográficas de modo a quantificar essa penetração, conforme ilustrado na Figura 70.

Figura 70: Concentração iônica para o concreto exposto a ambos os sais. (a) concentração de cloretos; (b) concentração de sulfatos.



Fonte: O autor (2019).

A avaliação dos perfis de penetração, ilustrados na Figura 70, permite observar uma maior concentração de íons cloreto, principalmente em maiores profundidades. Isso pode estar relacionado com diversos fatores, tais como a forma de penetração do íon, seu tamanho reduzido quando comparado a íons sulfato, uma menor disposição de reação, permanecendo em seu estado livre, além do processo

de colmatação de poros. (MORENO et al., 2004; CHEN; CHANG; YEIH, 2014; CHINDAPRASIRT; CHALEE, 2014)

Um comportamento diferenciado, porém, foi observado para a penetração de íons sulfato, para os quais foi possível observar que, no decorrer do tempo de envelhecimento, houve um tendência de acumulação salina na superfície dos corpos de prova, mantendo-se praticamente constante a concentração em regiões mais profundas.

Isso pode estar relacionado mais uma vez com o tamanho do íon avaliado, uma vez que o sulfato, por possuir 4 oxigênios, além do enxofre, ocupa um volume relativamente maior quando comparado a outros, como o cloreto, fazendo com que sua penetração para o interior da matriz cimentícia seja dificultada. Além disso, devido às suas características iônicas, o íon sulfato possui um grande potencial reativo com a matriz cimentícia para a formação de subprodutos, como a etringita e a gipsita, fazendo com que não só este íon que reagiu permaneça no mesmo lugar, como tamponando o caminho e impedindo ou dificultando a passagem de outros íons. (RAHMAN; BASSUONI, 2014; FENG et al., 2015; JIANG et al., 2015)

Dessa forma foi possível inferir que houve uma formação de subprodutos intensa, principalmente na região superficial dos corpos de prova, fazendo com que a concentração de ambos os íons seja elevada nessa área, e no interior do mesmo a concentração, principalmente de íons sulfato, com maior volume, permaneça praticamente constante.

Para averiguar a uniformidade de penetração dos íons pelo corpo de prova aos 240 dias de envelhecimento, foram testadas as penetrações de ambos os agentes agressivos com a utilização de métodos colorimétricos, sendo verificados padrões uniformes ao longo da superfície, como ilustrado na Figura 71.

Figura 71: Penetração dos íons: (a) sulfatos; (b) cloretos.



Fonte: O autor (2019).

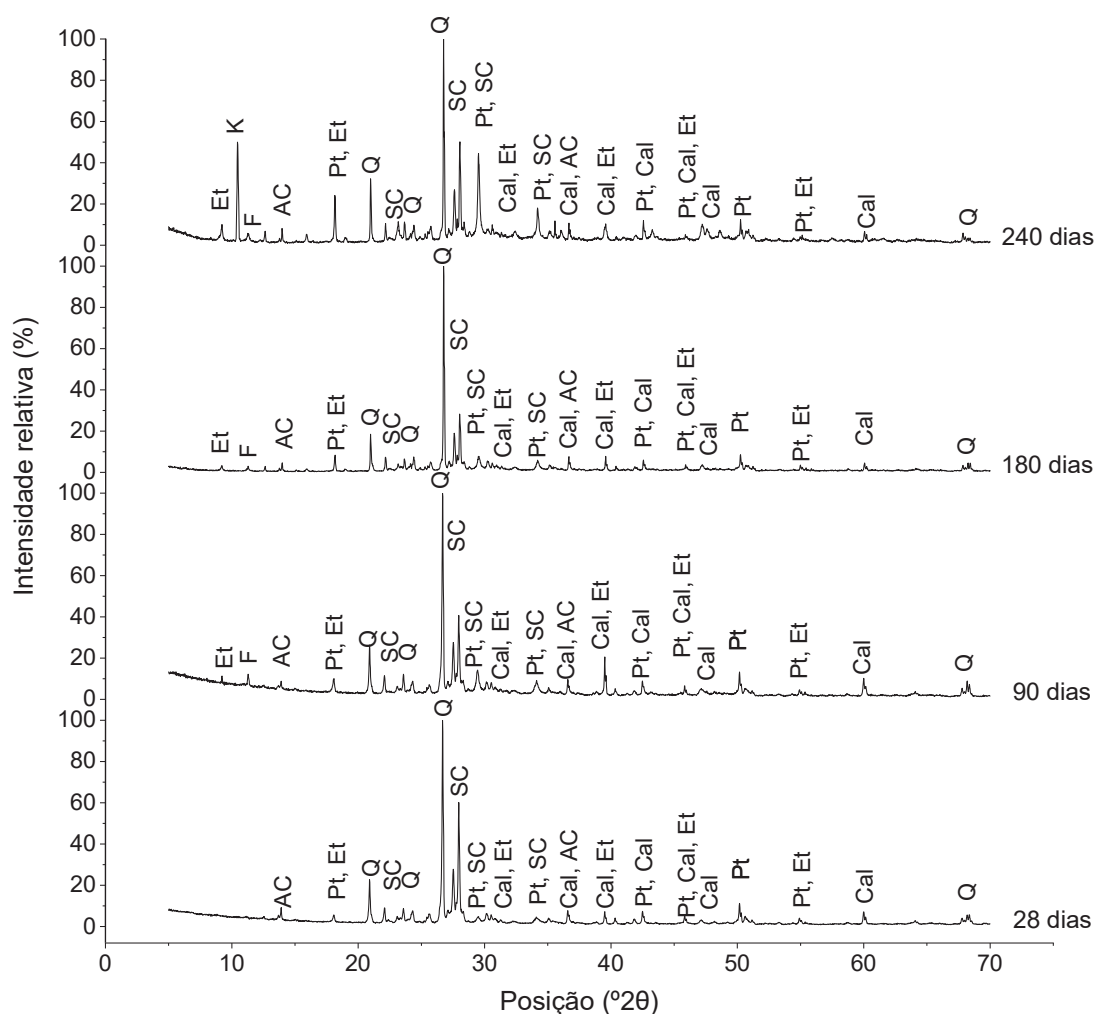
Por isso, foram realizadas também análises de XRD a fim de verificar e confirmar quais foram os produtos formados nas diferentes idades, como ilustrado na Figura 72.

Como foi possível observar, já aos 28 dias de análise foram identificados diversos produtos resultantes do processo de hidratação do cimento, como a portlandita, silicato de cálcio, etringita e também compostos como os aluminatos de cálcio e a calcita. Além disso, também foram identificadas as fases referentes ao quartzo, correspondentes a presença dos agregados, miúdo e graúdo, na mistura avaliada.

Concomitantemente a isso, também na primeira idade de análise já foi possível verificar a presença, principalmente na região com os menores valores de 2θ , de picos referentes à presença de sais de Friedel no material e também de etringita.

Isso está em concordância com o que foi observado a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, onde ambos os materiais foram visualizados e corresponde também ao observado por Kopecsko; Balazs (2007), Goni et al. (2013) e Rojas et al. (2014), os quais observaram que em meios com disponibilidade de aluminatos, há uma tendência à formação tanto de sais de Friedel quanto de etringita.

Figura 72: Difratogramas de raios-X para o concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio. Identificação dos picos: Et – etringita; Pt – portlandita; Q – quartzo; SC – silicatos de cálcio; AC – aluminatos de cálcio; Cal – calcita; F – sal de Friedel; SK – sal de Kuzel.



Fonte: O autor (2019).

Por ser um concreto moldado com a utilização de cimento do tipo CPV-ARI, a quantidade de aluminatos encontrada pode ser superior ao observado em um cimento com adições, dessa forma propiciando um ambiente ideal para que ocorra a formação de tais subprodutos no interior da matriz cimentícia.

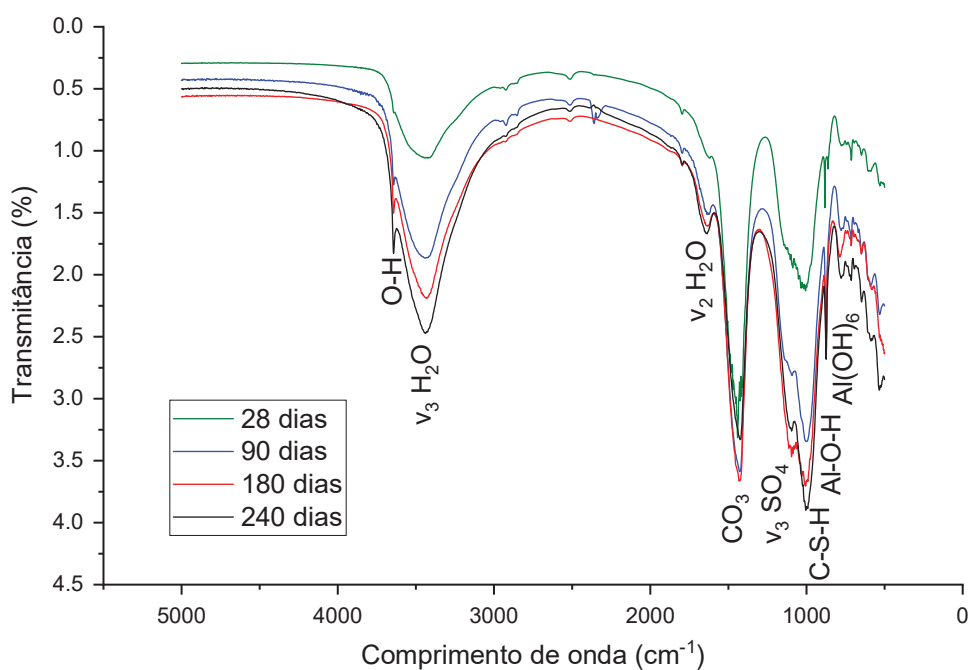
Kopecsko; Balazs (2007) observou ainda que quando na presença de baixos teores de gipsita (CaSO_4), quando na presença de íons cloreto, há uma maior tendência a formação de sais de Friedel e principalmente de sais de Kuzel em detrimento da formação de etringita, consumindo as fases aluminato disponíveis e aprisionando uma maior quantidade de íons cloreto do que a etringita.

Isso relaciona-se com o observado aos 240 dias de envelhecimento, onde foi observado um aumento relativo nos picos representativos dos sais de Kuzel, uma vez

que grande parte da portlandita foi consumida e não está disponível para a formação de sulfato de cálcio, resultando em uma menor relação entre os aluminatos e a gipsita, resultando em um ambiente propício a formação dos sais de Kuzel.

Somado a isso foram realizadas análises de FTIR nas mesmas idades de envelhecimento, conforme ilustrado na Figura 73.

Figura 73: Espectros de FTIR do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Assim como para a análise do concreto de referência, a técnica de FTIR permitiu identificar, no concreto exposto a ambos os agentes agressivos, compostos inerentes à hidratação do cimento a partir das bandas referentes, tais como o silicato de cálcio hidratado, representado pela banda em 1096 cm^{-1} , as fases aluminato, verificadas a partir da ligação Al-O-H em 867 cm^{-1} e também bandas características da presença de carbonatos em 1419 cm^{-1} presentes em todas as amostras e em todas as condições de exposição, provenientes do processo de carbonatação superficial, uma vez que todas os corpos de prova estiveram em contato com a atmosfera e, conseqüentemente, com gás carbônico, mesmo que em quantidades reduzidas.

Além disso, bandas referentes à água interligada também foram encontradas, representadas pelas duas bandas na região entre 3499 e 3550 cm^{-1} e também pela vibração de segunda ordem ν_2 H₂O, na posição 1627 cm^{-1} .

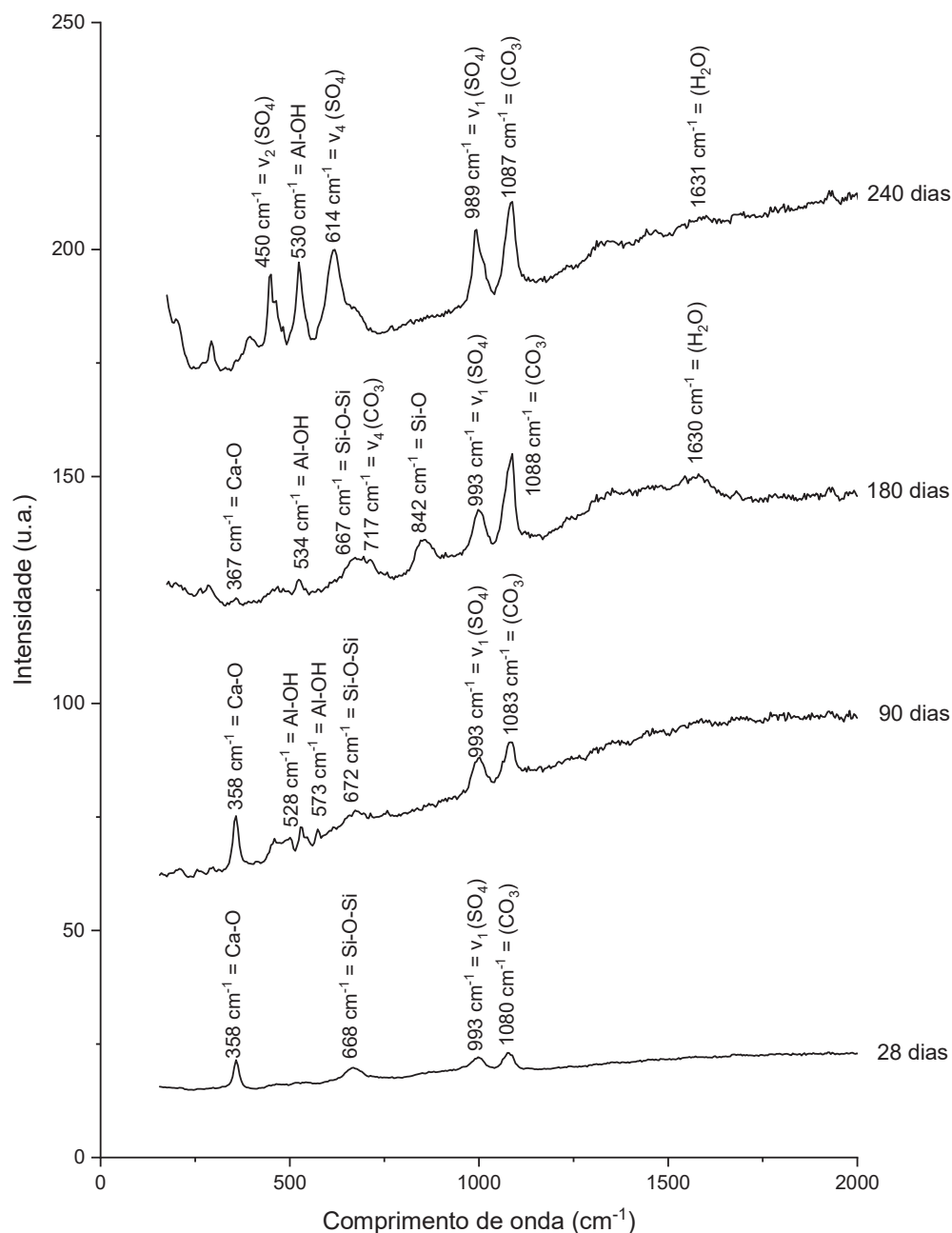
Somado a isso, aos 28 dias de envelhecimento foram identificados picos em 530 e 725 cm^{-1} e aos 90 e 180 e 240 dias de envelhecimento foram verificadas bandas relativas a ligações referentes ao octaedro Al(OH)₆, indicadas em 530 e 585 cm^{-1} , representantes das vibrações de alongamento da ligação Al-OH. De acordo com Kloprogge, Hickey e Frost (2004) e Shao et al. (2013), essas bandas podem estar relacionadas com a presença de sais de Friedel no interior do material, uma vez que o octaedro que elas representam é parte constituinte desses sais. Apesar disso, a banda verificada por Shao et al. (2013) e Yue et al. (2018), representante da vibração de flexão dessa mesma ligação não foi verificada em nenhuma dessas idades de análise, provavelmente devido à baixa concentração desse componente no material avaliado.

Além disso, também foi verificada uma banda na região entre 1070 e 1085 cm^{-1} , relativas à ligação SO₄²⁻, já a partir dos 90 dias de análise, sendo um indicativo da formação de etringita no interior do material.

A presença da ligação de sulfato obtida a partir das análises de FTIR poderia também estar vinculada à presença de sais de Kuzel, uma vez que possui estrutura semelhante à de sais de Friedel com a adição de uma ligação de sulfato, e as ligações que indicam a presença destes foram verificadas já aos 90 dias de envelhecimento. Porém, a sua distinção é dificultada, visto que ambos compartilham estes tipos de ligações. (MESBAH et al., 2011)

Da mesma forma foram também realizadas análises de espectroscopia Raman a fim de confirmar a presença desses compostos, como ilustrado na Figura 74.

Figura 74: Espectros Raman do concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.



Fonte: O autor (2019).

Semelhantemente a técnica de FTIR, as análises de espectroscopia Raman possibilitaram a identificação de diversos produtos de hidratação do cimento a partir de seus picos respectivos, tais como o C-S-H, em 670 cm^{-1} , conforme indicado por Black et. al. (2007), Renaudin et.al. (2009) e Richardson et. al. (2010), e a etringita, indicada pelo pico em 990 cm^{-1} , conforme indicado por Tang (2015).

Além disso, a partir desses espectros foi possível notar que aos 90 dias de envelhecimento, picos característicos da presença de sais de Friedel aparecem, como os que, de acordo com Birnin-Yauri e Glasser (1998) e Frost, Palmer e Theiss (2011), correspondem as ligações do octaedro de $\text{Al}(\text{OH})_6$, indicando as vibrações de alongamento de Al-OH em 530 e 570 cm^{-1} .

Também aos 180 dias de envelhecimento foi possível verificar a presença de um pico na posição 717 cm^{-1} , indicando que nessa amostra ainda há a presença de belita, corroborando com os dados verificados por Chollet e Horgnies (2011).

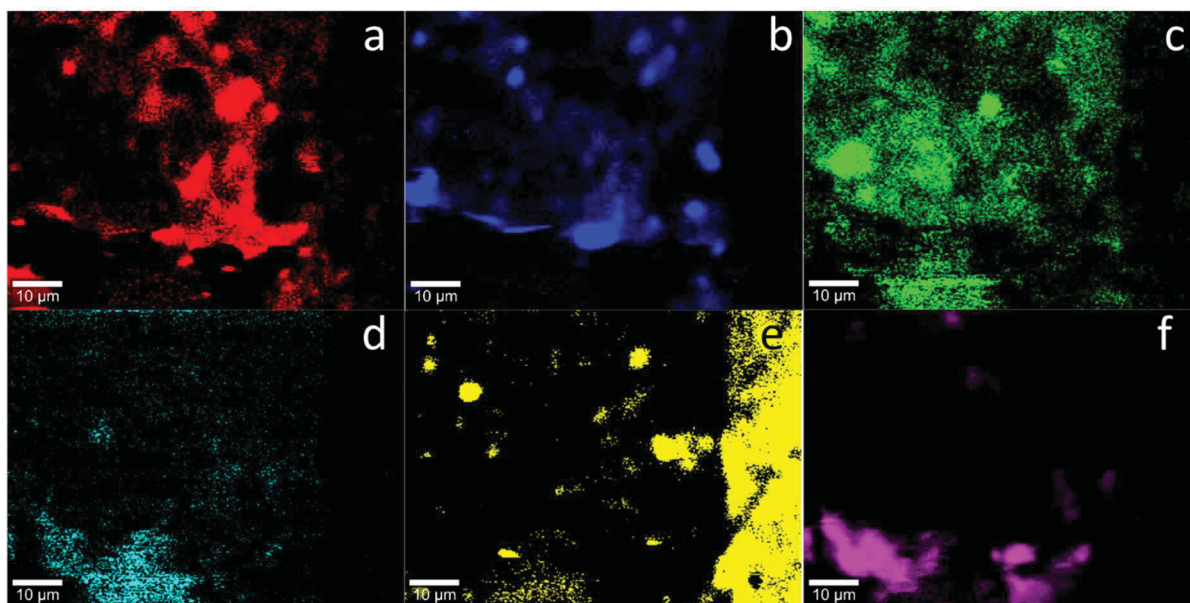
Aos 240 dias de envelhecimento, porém, foram identificados os picos mais distintos para esse material, em 450 cm^{-1} , relacionado com a vibração $\nu_2 \text{ SO}_4^{2-}$, complementando o observado em 989 cm^{-1} para a vibração $\nu_1 \text{ SO}_4^{2-}$ e também um pico em 614 cm^{-1} , indicando a vibração $\nu_4 \text{ SO}_4^{2-}$. Somado a isso também foi possível visualizar um pico referente ao octaedro $\text{Al}(\text{OH})_6$ representado pela vibração referente à ligação Al-OH em 530 cm^{-1} , semelhante àquela observada para os sais de Friedel. Esse conjunto de vibrações foi observado também por Mesbah et al. (2011), que avaliou, com a utilização de diversas técnicas, a estrutura dos sais de Kuzel, sendo estes picos presentes, alguns dos que caracterizam esse material, indicando que aos 240 dias de envelhecimento foi possível observar a formação de sais de Kuzel no concreto.

A fim de verificar o posicionamento desses materiais no interior da matriz cimentícia também foram realizados mapeamentos, indicados nas A partir desses mapeamentos, verificou-se uma grande tendência de formação desses subprodutos, como os sais de Kuzel e de Friedel e também da etringita inicialmente nos poros e vazios do material, uma vez que são as regiões onde há uma maior disponibilidade de volume e potencialmente de água e oxigênio disponíveis para as reações.

Figura 75 e Figura 76.

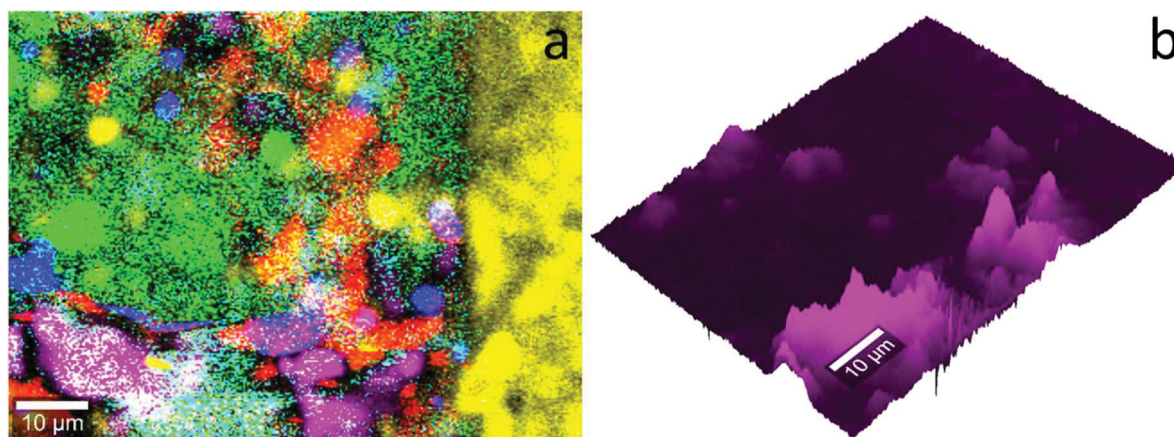
A partir desses mapeamentos, verificou-se uma grande tendência de formação desses subprodutos, como os sais de Kuzel e de Friedel e também da etringita inicialmente nos poros e vazios do material, uma vez que são as regiões onde há uma maior disponibilidade de volume e potencialmente de água e oxigênio disponíveis para as reações.

Figura 75: Mapeamentos realizados para os produtos formados no concreto exposto à solução contendo 5% cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio aos 240 dias. (a) etringita; (b) calcita; (c) C-S-H; (d) portlandita; (e) agregado; (f) sal de Kuzel.



Fonte: O autor (2019).

Figura 76: (a) Combinação dos mapeamentos realizados para os diversos produtos formados aos 240 dias de envelhecimento com solução contendo sulfato e cloreto de sódio; (b) Mapeamento em 3D realizado para o sal de kuzel.



Fonte: O autor (2019).

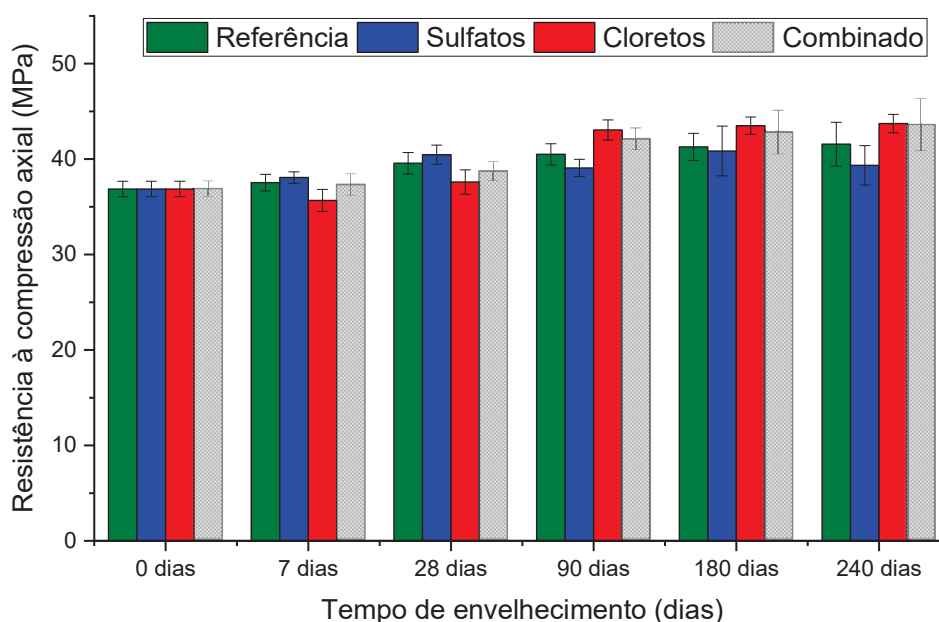
Dessa forma, o mapeamento também permitiu visualizar que esses subprodutos formados pelos diferentes agentes agressivos podem coexistir nas mesmas regiões, pelo menos por um período de tempo, mesmo que, de acordo com a disponibilidade de reagentes, eles venham a se converter em novos subprodutos ou dificultar a formação de outros.

Essas análises, quando avaliadas em conjunto, permitem inferir que, apesar de haver a formação de subprodutos, e alguns com características expansivas e potencialmente deletérias sobre o concreto, como a etringita, ao coexistirem ambos os agentes agressivos não foram verificadas microfissuras, o que pode indicar uma possível estabilização ou retardamento do ataque até a idade de envelhecimento avaliada.

4.6. COMPARAÇÃO ENTRE AS EXPOSIÇÕES

De modo a avaliar os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados para todas as condições de exposição, na Figura 77 estão dispostos os dados obtidos para o ensaio de resistência à compressão axial.

Figura 77: Resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão axial em todas as condições de exposição.



Fonte: O autor (2019).

Aos 7 dias de envelhecimento, foram obtidos resultados similares para todas as condições de envelhecimento, inclusive para o concreto de referência, sendo obtidos valores similares para aqueles obtidos antes do início da exposição aos agentes agressivos, indicando que não houveram alterações significativas nas propriedades do material.

Ao comparar os resultados obtidos para os 28 dias de análise, foi possível observar que os valores de resistência à compressão mantiveram-se estatisticamente iguais, de acordo com a análise de Tukey, para todas as condições de exposição quando comparados aos resultados de 7 dias de envelhecimento.

No caso do concreto submetido ao ataque por sulfatos, foi verificado um aumento de 14% apenas entre o início da exposição e o resultado de 180 dias de envelhecimento, sendo que na análise aos 240 dias, os valores observados retornam

ao mesmo patamar do início da exposição, indicando que os valores obtidos são estatisticamente iguais.

Esse resultado difere do que foi observado para o concreto de referência, para o qual, mesmo após o período de cura de 28 dias em câmara úmida, foi possível observar um crescimento de até 12% entre a retirada dos corpos de prova do processo de cura e a realização do ensaio aos 180 dias de envelhecimento, valor esse que se manteve até a última análise, aos 240 dias.

Isso pode estar relacionado com um contínuo processo de hidratação dos compostos anidros ainda disponíveis no interior do concreto que, ao entrarem em contato com a água iniciam seu processo de hidratação e a sua estabilização a partir dos 180 dias de envelhecimento, quando há uma diminuição mais intensa desse processo.

Este comportamento apresentado para os concretos expostos à solução contendo íons sulfato pode indicar uma influência do processo de interação destes íons com a matriz cimentícia uma vez que indicou um aumento mais expressivo até os 180 dias de análise quando comparado ao concreto de referência e além disso, após esse aumento os resultados obtidos aos 240 dias indicam uma tendência de decréscimo, retornando ao patamar observado no início da exposição que pode estar relacionado com a formação de subprodutos no interior do material.

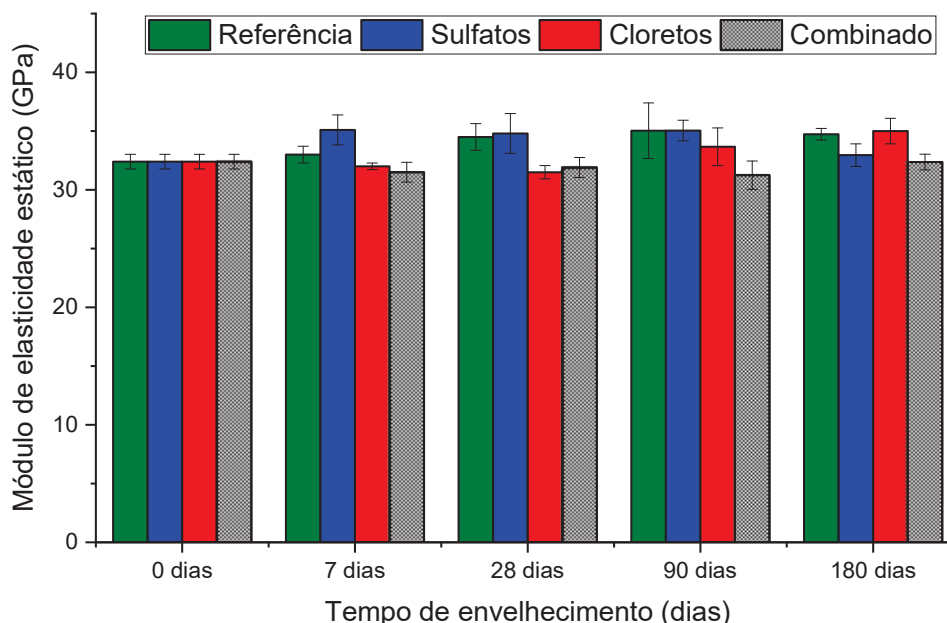
Os concretos atacados por cloretos e pela combinação de cloretos e sulfatos demonstraram um desempenho similar quanto a esta propriedade, apresentando principalmente dois patamares, sendo um deles até os 28 dias de envelhecimento e o segundo entre os resultados obtidos dos 90 aos 240 dias de análise.

Esse desempenho similar para as duas condições de exposição permite inferir que, até a idade analisada, o comportamento para a resistência à compressão axial do concreto submetido ao ataque simultâneo dos agentes agressivos tende a se assemelhar de maneira mais intensa ao concreto sujeito a ação dos íons cloreto do que ao concreto submetido ao ataque por sulfatos.

Isso corroborou também com o que foi observado por meio das análises de XRD, que indicaram a formação de sais de Friedel em ambos os casos, o que pode contribuir para o tamponamento dos poros do material e auxiliar no aumento da resistência à compressão axial, mesmo que, no caso do concreto sob ataque combinado haja a presença de etringita, que a princípio não exerce efeitos deletérios.

Do mesmo modo foram comparados os resultados obtidos para o módulo de elasticidade estático, ilustrados na Figura 78.

Figura 78: Resultados obtidos para o módulo de elasticidade estático em todas as condições de exposição.



Fonte: O autor (2019).

Para o concreto de referência foram observadas diferenças significativas apenas entre o início e os 240 dias de envelhecimento dos corpos de prova. Este comportamento difere do que foi observado para o concreto exposto à solução contendo 5% de sulfato de sódio, para o qual foi observada uma diferença de 9% entre o início do processo de exposição e a análise aos 28 dias, sendo que este patamar manteve-se até os 180 dias de análise decrescendo aos 240 dias.

Isto indica que a presença dos íons sulfato na matriz cimentícia interferem no comportamento do concreto já com 28 dias de exposição, alterando de maneira significativa para o módulo de elasticidade estático. Esse aumento evidenciado pode indicar também um incremento na rigidez do material quando comparado ao referência devido a formação dos subprodutos ou mesmo pela deposição dos sais superficialmente.

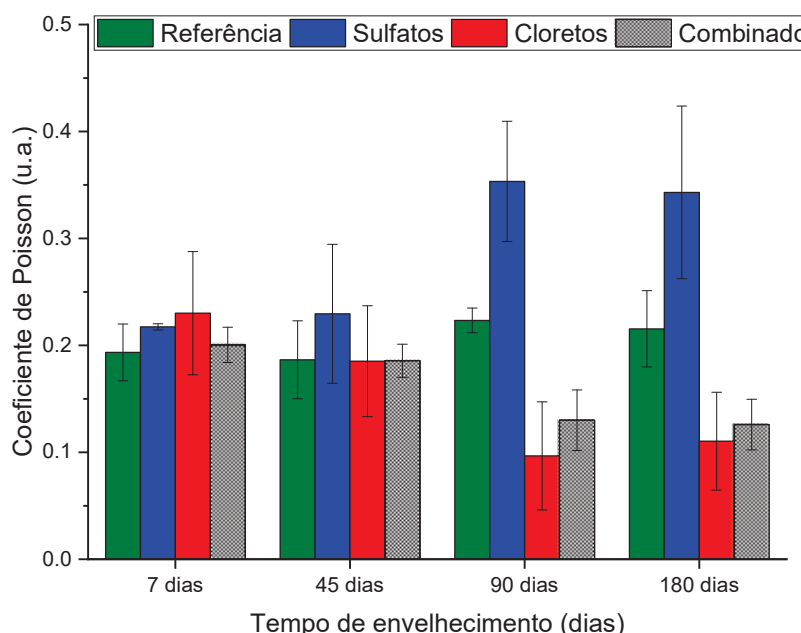
O concreto submetido à solução contendo 5% de cloreto de sódio apresentou o comportamento mais semelhante ao concreto de referência, com um incremento nesta propriedade já aos 180 dias de envelhecimento. Isto pode estar relacionado com

a baixa interferência, uma vez que não foi verificada redução, ou até mesmo um auxílio dos produtos formados observados, como os sais de Friedel, na rigidez do material.

Quanto ao concreto exposto à solução contendo 5% de cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio, para o módulo de elasticidade estático não foram detectadas diferenças significativas entre todas as idades de análise, comportamento que mais se assemelha ao concreto sujeito ao ataque por sulfato que, na última idade verificada apresentou valores estatisticamente iguais aos do início do envelhecimento. Isto pode ser um indício de que a interação dos agentes agressivos com a matriz cimentícia inibiu o aumento na rigidez do material para o ataque combinado.

A fim de proporcionar um entendimento mais aprofundado sobre as alterações que ocorreram nas propriedades mecânicas dos materiais submetidos a ação de agente agressivos, foi realizado o ensaio de coeficiente de Poisson para todas as condições de exposição aos 7, 45, 90 e 180 dias de análise, como ilustrado na Figura 79.

Figura 79: Resultados de coeficiente de Poisson aos 90 dias de exposição.



Fonte: O autor (2019).

Os resultados obtidos para o traço de referência mantiveram-se próximos ao valor proposto pela NBR 6118 (2014), que indica o valor de 0,2 para o coeficiente de

Poisson do concreto convencional e não apresentaram variações estatísticas significativas entre as idades de análise.

Porém, um comportamento distinto foi observado no concreto submetido a exposição aos íons sulfato, para o qual, na última idade de análise, os valores obtidos indicaram um diferença de 65% em relação ao de referência, padrão esse que iniciou já no ensaio realizado aos 45 dias de envelhecimento dos corpos de prova, indicando que esse tipo de exposição exerce influência sobre essa propriedade do material.

O concreto exposto a solução contendo cloreto de sódio apresentou um comportamento oposto àquele do ataque por sulfato, indicando valores até 60% menores que o concreto de referência aos 180 dias de envelhecimento proporcionando uma menor deformação transversal com relação à longitudinal.

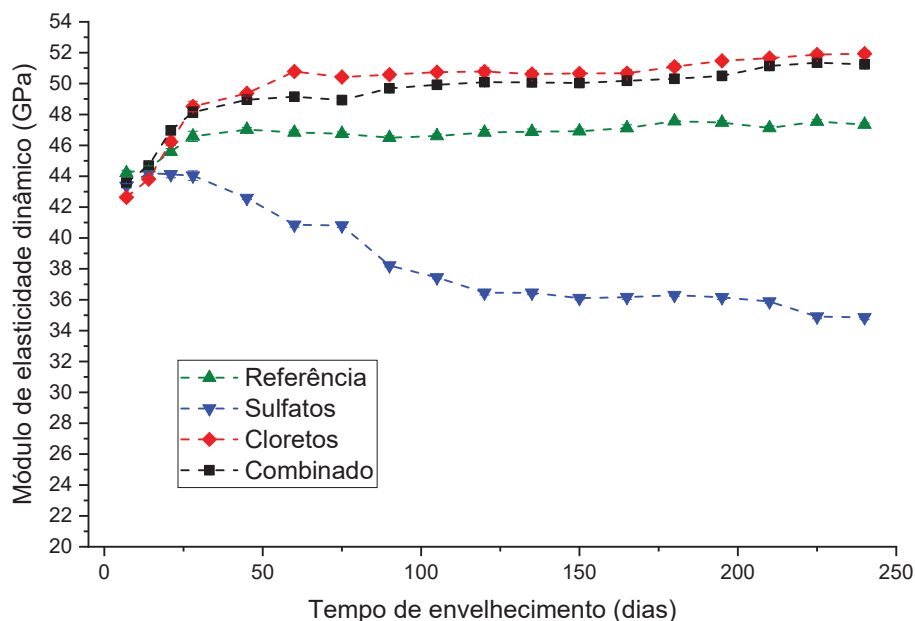
Para o concreto sujeito à exposição combinada de íons cloreto e sulfato observou-se um decréscimo de 40% em relação ao concreto de referência aos 180 dias de envelhecimento, indicando comportamento semelhante ao observado nos corpos de prova expostos aos íons cloreto, porém, de maneira menos acentuada, provavelmente devido a ação conjunta com os íons sulfato.

Na Figura 80 estão dispostos os resultados obtidos para as análises de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas convertidos para o módulo de elasticidade dinâmico com a utilização dos coeficientes de Poisson obtidos e interpolados de modo a coincidir com as idades de leitura.

Com base nestes resultados obtidos foi possível observar um crescimento acelerado do módulo de elasticidade dinâmico, principalmente até os 28 dias de envelhecimento para todas as condições de exposição. De acordo com Demirboğa; Turkmen; Karakoç (2004), este crescimento nos valores pode indicar uma possível densificação da matriz cimentícia, uma vez que, ocorrem alterações na velocidade de propagação de onda.

Esta densificação da matriz indica um tamponamento dos poros do concreto, o que pode estar relacionado, principalmente, com a continuidade do processo de hidratação do cimento, uma vez que este comportamento foi observado para todas as condições de exposição, inclusive para as amostras de referência.

Figura 80: Resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico em todas as condições de exposição.



Fonte: O autor (2019).

Tanto as amostras de referência quanto as amostras submetidas ao ataque por cloretos e ao ataque combinado, de cloretos e sulfatos, apresentaram um perfil semelhante, como o crescimento mais intenso até os primeiros 28 dias de envelhecimento seguidos de uma tendência de estabilização entre os valores até a última idade avaliada. Essa estabilização dos valores corrobora com o que foi observado para o módulo de elasticidade estático, onde não foram verificadas diferenças significativas e, no caso do concreto de referência, o resultado corrobora com a resistência à compressão axial, também sem diferença significativas.

Para o concreto sob ataque de cloretos e combinado, os valores de módulo de elasticidade dinâmico, apesar da mesma tendência do concreto de referência, indicam valores maiores, o que pode estar relacionado com a formação de subprodutos mais rígidos no interior da matriz cimentícia.

Isso corresponde, em parte, com o que foi observado para a resistência à compressão axial, uma vez que, embora com o comportamento diferentes, após os 90 dias de envelhecimento os valores encontrados foram superiores que o concreto de referência.

Esse comportamento indica um enrijecimento da matriz cimentícia dos concretos sob ação dos íons cloreto, possivelmente devido a formação de sais de

Friedel, que podem ter contribuído para o preenchimento dos vazios e o aumento da rigidez.

Além disso, nos concretos expostos aos íons cloretos e sulfatos, a presença dos íons sulfato pode ter induzido a formação de alguns compostos no interior da matriz cimentícia, como por exemplo a etringita, que culminou em uma redução dos valores quando comparados ao concreto sujeito ao ataque por cloretos.

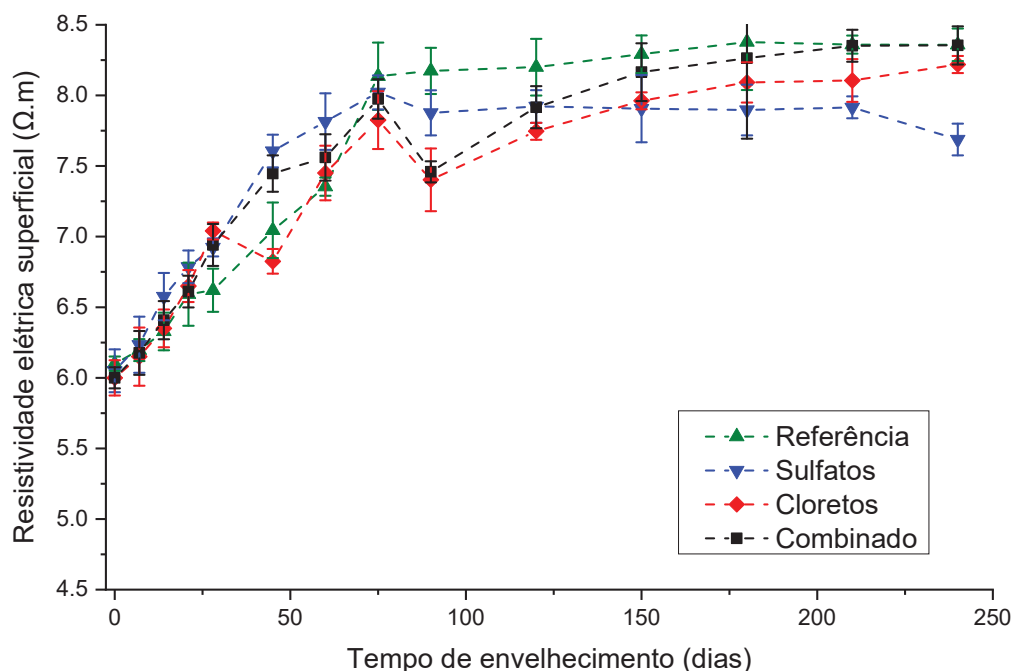
Em relação ao ataque por sulfatos, esse apresentou o comportamento mais distinto no caso do módulo de elasticidade dinâmico. Até os 28 dias de envelhecimento, devido aos valores de coeficiente de Poisson obtidos serem considerados iguais pelo teste de Tukey, com intervalo de confiança de 95%, foi observada uma tendência de crescimento semelhante àquela do concreto de referência. Porém, após esse período, como houve um incremento de 40% nos valores de coeficiente de Poisson para essa condição de exposição, os resultados obtidos para o módulo de elasticidade estático iniciaram uma tendência de decréscimo que persistiu ou se intensificou até a última idade verificada, quando o coeficiente atingiu os maiores valores.

Isso indica que, já a partir dos 28 dias de envelhecimento, a presença dos íons sulfato em contato com a matriz cimentícia exerce efeitos sobre esta, devido a formação de compostos como a etringita que consome os aluminatos disponíveis da pasta para a sua formação.

Os resultados de RES até os 240 dias para todas as condições de agressividade estão dispostos na Figura 81, inclusive com os resultados de caracterização obtidos aos 28 dias de cura em câmara umida para todos os corpos de prova.

Nas primeiras idades de envelhecimento, principalmente até os 75 dias de análise, os valores obtidos para a resistividade elétrica superficial não apresentaram variações estatisticamente significativas entre as diferentes condições de exposição, apenas com uma tendência de crescimento semelhante àquela do concreto de referência.

Figura 81: Resultados obtidos para o ensaio de resistividade elétrica superficial (RES) em todas as condições de exposição.



Fonte: O autor (2019).

Este crescimento inicial apresentado em todas as condições de envelhecimento pode estar relacionado ainda com o processo de hidratação do cimento no interior do material, correspondendo também ao que foi observado a partir dos ensaios mecânicos realizados nas diferentes idades. Também foi possível visualizar que, embora os sais tenham como característica, de acordo com (Maes; De Belie, 2014; Ramenazianpour et al., 2011; Saleem et al., 1996), serem bons condutores de eletricidade, a deposição salina superficialmente aos corpos de prova não provocou alterações significativas quando comparados ao concreto de referência.

Essa baixa diferenciação pode ainda estar relacionada com uma compensação entre a densificação da matriz cimentícia, resultante da interação entre os agentes agressivos e a matriz, e essa deposição salina na superfície dos corpos de prova, que resultou em um comportamento semelhante àquele do concreto de referência.

Após este período inicial de envelhecimento poucas variações foram observadas, sendo verificadas diferenças significativas apenas entre o concreto de referência e o concreto sujeito ao ataque por sulfatos. Isto pode estar relacionado com um possível início do processo de degradação do material no ataque por sulfatos que,

apesar de presente, resultou apenas em pequenas microfissuras que reduziram a densificação da matriz cimentícia, convertido em uma redução de aproximadamente 6% com relação ao concreto de referência, sendo aumentada para 11% aos 240 dias de análise. Este comportamento corresponde também ao que foi observado por Maes; De Belie (2014); Ramezani pour et al. (2011), para os quais houve um acréscimo na resistividade elétrica superficial devido à formação dos subprodutos, porém, após esse período um decréscimo foi visualizado correspondendo ao processo de microfissuração do material.

4.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os concretos de referência, que não foram expostos a nenhum tipo de agente agressivo, demonstraram um comportamento similar para todas as análises realizadas, indicando uma tendência de crescimento para a resistência à compressão axial mesmo após o período de cura de 28 dias. Este comportamento corroborou com o que foi observado pelo ensaio de resistividade elétrica superficial, que também demonstrou um crescimento inicial até indicar uma tendência a estabilização, assim como para os ensaios de módulo de elasticidade estático e dinâmico.

O concreto sujeito ao ataque por sulfatos, por sua vez indicou uma tendência de estabilização dos valores para todos os ensaios verificados, divergindo do observado para o concreto de referência, que demonstrou essa tendência apenas em idades mais avançadas, a partir dos 90 dias. Isso está relacionado com a formação de subprodutos no interior da matriz cimentícia, observados pelas análises químicas e de microscopia, como a etringita, que pode vir a consumir alguns dos reagentes presentes nos produtos de hidratação do cimento, dificultando o processo de hidratação e mantendo as propriedades constantes até que ocorra a fissuração do material.

Tanto o concreto sujeito ao ataque por cloretos quando o sujeito ao ataque combinado apresentaram perfis semelhantes para todos os ensaios mecânicos e físico-químicos realizados. Isto pode ser um indicativo de uma inibição da ação dos íons sulfato sobre a matriz cimentícia quando na presença de íons cloreto. Isso relacionou-se com o que foi observado por meio das técnicas químicas e de microscopia, para as quais foram observadas formações de sais de Friedel em ambas as condições de exposição já a partir dos 90 dias de envelhecimento, justificando algumas das alterações nas propriedades mecânicas do material.

Além disso, para o concreto sujeito à presença de íons cloreto e sulfato, foram observadas, aos 240 dias, formações características dos sais de Kuzel, o que pode estar relacionado com a maior proximidade dos resultados obtidos com o concreto afetado por íons cloreto, uma vez que, devido a sua estrutura lamelar, assim como a do sal de Friedel, o sal de Kuzel pode aprisionar tanto os íons cloreto quanto os íons sulfato, disponibilizando menos enxofre para reagir e formar cristais de etringita.

5. CONCLUSÕES

Foram expostos corpos de prova de concreto à diferentes condições de exposição para fins comparativos, sendo elas, uma referência, sem contato com agentes agressivos, uma solução contendo 5% de sulfato de sódio, uma solução contendo cloreto de sódio e uma solução contendo 5% de cloreto de sódio e 5% de sulfato de sódio.

Os ensaios mecânicos permitiram visualizar uma densificação da matriz cimentícia do concreto exposto aos íons sulfato, principalmente até os 180 dias, com um posterior declínio, que indica uma redução na densificação da matriz cimentícia proveniente da microfissuração. Para o concreto sujeito à presença íons cloreto e pelo ataque combinado, de maneira geral foi observada uma melhora nas propriedades mecânicas, como aumento na resistência à compressão axial e aumento da rigidez, proveniente da densificação da matriz cimentícia pela formação de subprodutos como sais de Friedel, no caso do primeiro, e também de sais de Kuzel e etringita, para o ataque combinado.

As técnicas de difratometria de raios-X e FTIR possibilitaram a observação dos subprodutos formados, resultantes da interação dos agentes agressivos com os compostos da pasta de cimento, principalmente em idades mais avançadas, a partir dos 90 dias de envelhecimento. Quanto as análises de FEG-SEM, foi possível visualizar esses produtos formados, permitindo observar sua morfologia e características de formação e composição para os diferentes subprodutos formados.

A utilização da espectroscopia Raman para diferentes condições de exposição permitiu a identificação dos compostos visualizados a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, como a etringita, no ataque por sulfatos, os sais de Friedel, no ataque por cloretos e no ataque combinado, onde obserbou-se ambos, além dos sais de Kuzel, de maneira pontual, possibilitando a observação precisa de sua localização na amostra. Também foram observados compostos resultantes do processo de hidratação do cimento, como o C-S-H, observado também a partir das análises de FTIR.

Além disso, esta técnica permitiu observar a posição preferencial de formação destes compostos no interior da matriz cimentícia, assim como a coexistência dos sais de Kuzel em conjunto com os sais de Friedel e da etringita no caso do ataque combinado de ambos os íons.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de proporcionar a continuidade desta pesquisa, levando-se em consideração os resultados observados, foram elencadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as alterações resultantes nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais resultantes da interação de íons cloreto e sulfato de forma combinada no concreto armado em períodos de exposição maiores que 240 dias.
- Compreender o processo de formação dos sais de Kuzel e sua morfologia no interior do concreto, seus efeitos sobre as propriedades eletroquímicas do material e seus efeitos quanto a penetração de agentes agressivos em períodos prolongados de exposição, maiores que 240 dias.
- Estudo da formação de subprodutos e a densificação da matriz cimentícia, em especial para o concreto sujeito ao ataque combinado, a partir da avaliação da porosidade do material.
- Desenvolver métodos e utilizar técnicas alternativas no identificação do ataque por íons cloreto e sulfato sobre a matriz cimentícia e no monitoramento das propriedades do material.
- Explorar e compreender as limitações da técnica de mapeamento da matriz cimentícia do concreto a partir da espectroscopia Raman.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete**. C 597. Philadelphia, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression**. C 469. Philadelphia, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete**. C1218/C1218M. Philadelphia, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography**. D4327. Philadelphia, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da absorção de água**. NBR NM 30. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. NBR NM 53. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente**. NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. NBR NM 45. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro – Método de ensaio**. NBR 7809. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 μm** . NBR NM 46. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto - Especificação**. NBR 7211. Rio de Janeiro, 2009

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Reatividade álcali-agregado**. NBR 15577. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade**. NBR 9779. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Requisitos**. NBR 16697. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio**. NBR 14656. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento**. NBR 12655. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos**. NBR 12142. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação do módulo de elasticidade à compressão**. NBR 8522. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica**. NBR 8802. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova**. NBR 5738. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projeto de estruturas de concreto — Procedimento**. NBR 6118. Rio de Janeiro, 2014.

ADAMOPOULOU, E.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, M. S.; CHANIOTAKIS, M.; KATSIOTI, M. How sulfates and increased temperature affect delayed ettringite formation (DEF) in white cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3583–3590, 2011.

AHMAD, S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5 SPEC, p. 459–471, 2003.

AL-AMOUDI, O. S. B.; MASLEHUDDIN, M.; ABDUL-AL, Y. A. B. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. **Construction and Building Materials**, v. 9, n. 1, p. 25–33, 1995.

ALAM, M. J.; AHMAD, S. FTIR, FT-Raman, UV-Visible spectra and quantum chemical calculations of allantoin molecule and its hydrogen bonded dimers. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, n. PB, p. 961–978, 2015.

ANDRADE, C. **Manual para Diagnostico de Obras Deterioradas por Corrosao de Armaduras**. Primeira ed. São Paulo: PINI, 1992.

ANDRADE, C.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, M. C.; RANGEL, C. M.; TAKENOUTI, H. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: Influence of environmental factors and cement chemistry. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3905–3912, 2001.

ANDRADE, C.; PRIETO, M.; TANNER, P.; TAVARES, F.; D'ANDREA, R. Testing and modelling chloride penetration into concrete. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 9–18, 2013.

ANDRADE, J. J. D. O. **Das Estruturas De Concreto Armado Atacadas Pela Corrosão De Armaduras : Iniciação Por Cloretos**, 2001. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, Ø. Critical chloride content in reinforced concrete - A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, p. 1122–1138, 2009.

APOSTOLOPOULOS, C. A.; DEMIS, S.; PAPADAKIS, V. G. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement - Mechanical performance and pit depth analysis. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 139–146, 2013.

APOSTOLOPOULOS, C. A.; PAPADAKIS, V. G. Consequences of steel corrosion on the ductility properties of reinforcement bar. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 12, p. 2316–2324, 2008.

ARRIETA, N.; ITURREGUI, A.; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I.; MURELAGA, X.; BACETA J. I.; MADARIAGA, J. M. Science of the Total Environment Characterization of ferruginous cements related with weathering of slag in a temperate anthropogenic beachrock. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p. 49–65, 2017.

ATAHAN, H. N.; DIKME, D. Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3450–3457, 2011.

BALONIS, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GLASSER, F. P. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1009–1022, 2010.

BARBHUIYA, S.; MUKHERJEE, S.; NIKRAZ, H. Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 189–193, 2014.

BASISTA, M.; WEGLEWSKI, W. Chemically assisted damage of concrete: A model of expansion under external sulfate attack. **International Journal of Damage Mechanics**, v. 18, n. 2, p. 155–175, 2009.

BAUR, I.; KELLER, P.; MAVROCORDATOS, D.; WEHRLI, B.; JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 2, p. 341–348, 2004.

BEAUDOIN, J. J.; RAMACHANDRAN, V. S.; FELDMAN, R. F. Interaction of chloride and CSH. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 875–883, 1990.

BELLMANN, F.; STARK, J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 8, p. 1215–1222, 2007.

BIRNIN-YAURI, U. A.; GLASSER, F. P. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1713-1723, 1998.

BLACK, L.; BREEN, C.; YARWOOD, J.; GARBEV, K.; STEMMERMANN, P.; GASHAROVA, B. Structural features of C–S–H (I) and its carbonation in air—a Raman spectroscopic study. Part II: carbonated phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 908-917, 2007.

BOTHE, J. V.; BROWN, P. W. PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23 ± 1 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 6, p. 1057–1063, 2004.

BOUTEILLER, V.; CREMONA, C.; BAROGHEL-BOUNY, V.; MALOULA, A. Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1456–1467, 2012.

BOWERS, B. F.; HUANG, B.; SHU, X.; MILLER, B. C. Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 517–523, 2014.

BROWN, P. W.; BADGER, S. Distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO_4 , Na_2SO_4 attack. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1535–1542, 2000.

BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; AL-MUKHTAR, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 370–376, 2012.

BASSUONI, M. T.; RAHMAN, M. M. Response of concrete to accelerated physical salt attack exposure. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 395-408, 2016.

CABRERA, J. G. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 1, p. 47–59, 1996.

CALLISTER JR., W. D. *Ciencia e Engenharia dos materiais*. , 2002.

CAPRARO, A. P. B.; SCREMIM, C. B.; MEDEIROS, M. H. F.; POLEGATO, N. S. Velocidade de Propagação de Ondas de Ultrassom e Resistividade Elétrica para a Detecção do Ataque por Sulfatos de Origem Interna. **Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada**, v. 2, n. 3, p. 38–47, 2017.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. Pini, 1997.

CERQUEIRA, D. P.; PORTELLA, K. F.; PORTELLA, G. D. O. G.; CABUSSÚ, M.; MACHADO, E. C.; SILVA, G. C.; PEREIRA, S. L.; RIBEIRO JÚNIOR, S. Deterioration rates of metal and concrete structures in coastal environment of the South and Northeast Brazil: Case studies in the Pontal do Sul, PR, and Costa do Sauípe, Bahia. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 384–396, 2012.

CHEEWAKET, T.; JATURAPITAKKUL, C.; CHALEE, W. Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1352–1357, 2010.

CHEN, C. T.; CHANG, J. J.; YEIH, W. C. The effects of specimen parameters on the resistivity of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 71, p. 35–43, 2014.

CHEN, D.; MAHADEVAN, S. Chloride-induced reinforcement corrosion and concrete cracking simulation. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 3, p. 227–238, 2008.

CHEN, D.; YU, X.; GUO, M.; LIAO, Y.; OUYANG, F. Study on the mechanical properties of the mortars exposed to the sulfate attack of different concentrations under the triaxial compression with constant confining pressure. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 445–454, 2017.

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

CHEN, Y.; GAO, J.; TANG, L.; LI, X. Resistance of concrete against combined attack of chloride and sulfate under drying – wetting cycles. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 650–658, 2016.

CHINDAPRASIRT, P.; CHALEE, W. Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site. **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 303–310, 2014.

CHOLLET, M.; HORGNIÉS, M. Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment. **Surface and Interface Analysis**, v. 43, n. 3, p. 714–725, 2011.

CODY, A. M.; LEE, H.; CODY, R. D.; SPRY, P. G. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 5, p. 869–881, 2004.

COMITÉS TÉCNICOS DE NORMALIZACIÓN. **Durabilidad del hormigón – determinación de la resistividad – Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner**. UNE 83988-2. Espanha, 2012.

COSTA, A; APPLETON, A. Chloride penetration into concrete in marine environment -Part I: Main parameters affecting chloride penetration. **Materials and Structures/MaMriaux et Constructions**, v. 32, n. May, p. 252–259, 1999.

CSIZMADIA, J.; BALÁZS, G.; TAMÁS, F. D. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 577–588, 2001.

DAL MOLIN, D. C. C. MASUERO, A. B.; ANDRADE, J. J. DE O.; POSSAN, E.; MASUERO, J. R.; MENNUCCI, M. M. Contribuição à previsão da vida Útil de estruturas de concreto. **Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Materiais e Sustentabilidade**. 1ed. Editora Scienza, p. 223-270, 2016.

DELPUECH, N.; MAZOUZI, D.; DUPRÉ, N.; MOREAU, P.; CERBELAUD, M.; BRIDEL, J. S. Critical role of silicon nanoparticles surface on lithium cell electrochemical performance analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 17318–17331, 2014.

DEMIRBOĞA, R.; TÜRKMEN, I.; KARAKOÇ, M. B. Relationship between ultrasonic velocity and compressive strength for high-volume mineral-admixtured concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 12, p. 2329–2336, 2004.

ELAKNESWARAN, Y.; NAWA, T.; KURUMISAWA, K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 4, p. 340–344, 2009.

FAN, T. Z. C.-J.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Kinetics and Mechanism of passive film formation on iron on $0.05 \{M\} \{N\}a\{OH\}$. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, p. 2862–2867, 1985.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N.; SOUZA, L. A. C.; DE OLIVEIRA CASTELLO BRANCO, H. D. Análise de pinturas rupestres do abrigo do janelão (Minas Gerais) por microscopia raman. **Quimica Nova**, v. 34, n. 8, p. 1358–1364, 2011.

FARNAM, Y.; WASHINGTON, T.; WEISS, J. The Influence of Calcium Chloride Salt Solution on the Transport Properties of Cementitious Materials. **Advances in Civil Engineering**, v. 2015, 2015.

FENG, P.; GARBOCZI, E. J.; MIAO, C.; BULLARD, J. W. Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 391–403, 2015.

FERNÁNDEZ, E. M. **Corrosión de armaduras en estructuras de hormigon: estudio experimental de la variación de la ductilidad en armaduras corroídas aplicando el criterio de acero equivalente**. Tese (Doutorado). Universidad Carlos II de Madrid. Espanha, 2008.

FLATT, R. J. Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated. **Journal of Crystal Growth**, v. 242, n. 3–4, p. 435–454, 2002.

FROST, Ray L.; PALMER, Sara J.; THEISS, Frederick. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcites based on the formula Ca_6Al_2

(CO₃)(OH) 16· 4H₂O. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 5, p. 1163-1167, 2011.

FURNAS, E. **Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo – Ensaio e propriedades**. São Paulo: PINI, 695 p., 1997.

GARCÉS, P.; MIGUEL, T.; LLORCA, C.; ZORNOZA, E. Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado. , p. 126, 2008.

GARCÍA LODEIRO, I.; MACPHEE, D. E.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 3, p. 147–153, 2009.

GARG, N.; WANG, K.; MARTIN, S. W. A Raman spectroscopic study of the evolution of sulfates and hydroxides in cement-fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 91–103, 2013.

GENG, J.; EASTERBROOK, D.; LI, L. Y.; MO, L. W. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 211–222, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

GHAFOORI, N.; NAJIMI, M.; DIAWARA, H.; ISLAM, M. S. Effects of class F fly ash on sulfate resistance of Type v Portland cement concretes under continuous and interrupted sulfate exposures. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 85–91, 2015.

GLASS, G. K.; BUENFELD, N. R. The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete. **Corrosion Science**, v. 42, n. 2, p. 329–344, 2000.

GLASSER, F. P.; MARCHAND, J.; SAMSON, E. Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 226–246, 2008.

GOBBI, A. **Reacciones expansivas internas: estudio de los áridos y hormigón de presas**. Tese (Doutorado). Programa de doctorado de Ingeniería de la Construcción. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2019.

GOÑI, S.; FRIAS, M.; VILLA, R. V.; GARCIA, R. Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement. Microstructural characterization and strength. **Composites Part B: Engineering**, v. 54, p. 163-168, 2013.

GOVINDARASU, K.; KAVITHA, E.; SUNDARAGANESAN, N. Synthesis, structural, spectral (FTIR, FT-Raman, UV, NMR), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-phenylbenzenesulfonamide by density functional theory. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 417–431, 2014.

HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 4, p. 574–584, 1984.

HELENE, P. A nova NB 1/2003 (NBR 6118) e a vida útil das estruturas de concreto. **Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto**, v. 2003, n. Nbr 6118, p. 31, 2004.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: PINI, 1986.

HIDALGO, A., PETIT, S., DOMINGO, C., ALONSO, C., & ANDRADE, C. Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralization of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, pp. 63-70, 2007.

HOBBS, D. W.; TAYLOR, M. G. Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 4, p. 529–533, 2000.

HOSSAIN, K. M. A. Correlations between porosity, chloride diffusivity and electrical resistivity in volcanic pumice-based blended cement pastes. **Advances in Cement Research**, v. 17, n. 1, p. 29–37, 2005.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, Quarta edição, Harper Collins College Publishers: New York, 1993.

IDIART, A. E.; LÓPEZ, C. M.; CAROL, I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 3, p. 411–423, 2011.

ISLAM, M. M., ISLAM, M. S.; MONDAL, B. C.; ISLAM, M. R. Strength behavior of concrete using slag with cement in sea water environment. **Journal of Civil Engineering (IEB)**, v. 38, n. 2, p. 129-140, 2010.

JIANG, L.; NIU, D. Study of deterioration of concrete exposed to different types of sulfate solutions under drying-wetting cycles. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 88–98, 2016.

JIANG, L.; NIU, D.; YUAN, L.; FEI, Q. Durability of concrete under sulfate attack exposed to freeze-thaw cycles. **Cold Regions Science and Technology**, v. 112, p. 112–117, 2015.

JIANG, P.; JIANG, L.; ZHA, J.; SONG, Z. Influence of temperature history on chloride diffusion in high volume fly ash concrete. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 677–685, 2017.

JIN, M.; JIANG, L.; LU, M.; BAI, S. Monitoring chloride ion penetration in concrete structure based on the conductivity of graphene/cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 394–404, 2017.

KHODABAKHSHIAN, A.; GHALEHNOVI, M.; BRITO, J.; SHAMSABADI, E. A. . Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 42-60, 2018.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 11, p. 967-974, 2004.

KOLEVA, D. A.; DE WIT, J. H. W.; VAN BREUGEL, K.; VELEVA, L. P.; VAN WESTING, E.; COPUROGLU, O.; FRAAIJ, A. L. A. Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. **Materials Characterization**, v. 59, n. 6, p. 801–815, 2008.

KOMLJENOVIC, M.; BASCAREVIC, Z.; MARJANOVIC, N.; NIKOLIC, V. External sulfate attack on alkali-activated slag. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 31–39, 2013.

KOPECSKÓ, K.; BALÁZS, G. Chloride ion binding of steam cured aluminates and cements. In: **Symposium Dubrovnik, Croatia, 20–23 May 2007. Concrete Structures—Stimulators of Development, Dubrovnik**. 2007.

KRANC, S. C.; SAGÜÉS, A. A. Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete. **Corrosion Science**, v. Paper N#13, p. 1355–1372, 1990.

KUMAR, S.; KAMESWARA RAO, C. V. S. Effect of sulfates on the setting time of cement and strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 7, p. 1237–1244, 1994.

KUNTHER, W.; LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K. Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 77–86, 2013.

LEE, H. S.; CHO, Y. S. Evaluation of the mechanical properties of steel reinforcement embedded in concrete specimen as a function of the degree of reinforcement corrosion. **International Journal of Fracture**, v. 157, n. 1–2, p. 81–88, 2009.

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

LIMA, M. G. DE; MORELLI, F. Caracterização da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto. **Congresso Internacional sobre Patologia e Recuperação de Estruturas**, 2012.

LIU, F.; SUN, Z. Chemical mapping of cement pastes by using confocal Raman spectroscopy. **Frontiers of Structural and Civil Engineering**, v. 10, n. 2, p. 168–173, 2015.

LIU, R.; JIANG, L.; XU, J.; XIONG, C.; SONG, Z. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 16–20, 2014.

MA, Y.; LI, Y.; WANG, F. The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 844–852, 2008.

MA, J.; LI, Z.; ZHANG, Y.; DEMOPOULOS, G. P. Desilication of sodium aluminate solution by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3-4, p. 225-230, 2009.

MA, Y.; LI, Y.; WANG, F. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in a tropical marine environment. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 1796–1800, 2010.

MAES, M.; DE BELIE, N. Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 59–72, 2014.

MARCOTTE, T. D. **Characterization of Chloride-Induced Corrosion Products that form in Steel-Reinforced Cementitious Materials**. Tese (Doutorado). Mechanical Engineering. University of Waterloo. Canadá, p.340. 2001.

MARDANI-AGHABAGLOU, A.; FELEKOĞLU, B.; RAMYAR, K. Effect of Cement C3A Content on Properties of Cementitious Systems Containing High-Range Water-Reducing Admixture. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8, p. 04017066, 2017.

MARUYA, T.; HSU, K.; TAKEDA, H.; TANGTERMSIRIKUL, S. Numerical Modeling of Steel Corrosion in Concrete Structures due to Chloride Ion, Oxygen and Water movement. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 1, n. 2, p. 147–160, 2003.

MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; HELENE, P. Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions. **Marine Structures**, v. 22, p. 128-141, 2009.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; DE LIMA, M. G.; DE BRITO, P. C.; MEDEIROS, M. H. F. Chloride penetration into concrete in an offshore platform-analysis of exposure conditions. **Ocean Engineering**, v. 103, p. 78–87, 2015.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G. Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 11–16, 2016.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; MEDEIROS, M. H. F.; REAL, L. V. **Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento**. Revista ALCONPAT. Alconpat, v. 3, p. 161–176, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. Segunda ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MESBAH, A.; FRANÇOIS, M.; CAU-DIT-COUMES, C.; FRIZON, F. FILINCHUK, Y.; LEROUX, F.; RAVAUX, J.; RENAUDIN, G. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 5, p. 504-509, 2011.

MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M. G.; DUFFÓ, G. S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, n. 11, p. 2681–2699, 2004.

MU, R.; MIAO, C.; LUO, X.; SUN, W. Interaction between loading, freeze-thaw cycles, and chloride salt attack of concrete with and without steel fiber reinforcement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 7, p. 1061–1066, 2002.

MUDUNKOTUWA, I. A.; MINSHID, A. AL; GRASSIAN, V. H. ATR-FTIR spectroscopy as a tool to probe surface adsorption on nanoparticles at the liquid–solid interface in environmentally and biologically relevant media. **The Analyst**, v. 139, n. 5, p. 870–881, 2014.

NAJJAR, M. F.; NEHDI, M. L.; SOLIMAN, A. M.; AZABI, T. M. Damage mechanisms of two-stage concrete exposed to chemical and physical sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 137, p. 141–152, 2017.

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.

NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion (Houston)**, v. 52, n. 4, p. 280–294, 1996.

NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 8, p. 1275–1296, 2004.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. London: Pearson, 2011.

NT BUILD 492. Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments. Espoo: NORDTEST; 1999.

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.

OKOYE, F. N.; DURGAPRASAD, J.; SINGH, N. B. Mechanical properties of alkali activated flyash/Kaolin based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 685–691, 2015.

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

OŽBOLT, J.; BALABANIĆ, G.; KUŠTER, M. 3D Numerical modelling of steel corrosion in concrete structures. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4166–4177, 2011.

PAJARES, I.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M. T. Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 8, p. 861–865, 2003.

PASCOALINI, S. S.; LOPES, D. M. S.; FALQUETO, A. R.; TOGNELLA, M. M. P. Abordagem ecofisiológica dos manguezais: uma revisão. **Biotemas**, v. 27, n. 3, p. 1-11, 2014.

PATIL, B.; KUMBHAR, P. Strength and Durability Properties of High Performance Concrete incorporating High Reactivity Metakaolin. **Ijmer.Com**, v. 2, n. 3, p. 1099–1104, 2012.

PELLIZZER, G. P. **Análise mecânica e probabilística da corrosão de armaduras de estruturas de concreto armado submetidas à penetração de cloretos**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia e Estruturas. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

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

PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. D. O. G. P.; OCHILISKI, L. M.; OLIVEIRA, I. C. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 342–354, 2016.

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A. DE. **Efeito da adição de pirita e nano Fe_3O_4 em pasta de cimento portland**, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Paraná, 2016.

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A.; BRAGANÇA, M. D. O. G. P.; PORTELLA, K. F. EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOMAGNETITA (Fe_3O_4) EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND SUJEITAS AO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS (ISA). **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, p. 1–13, 2017.

POON, C. S.; KOU, S. C.; LAM, L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 10, p. 858–865, 2006.

POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S.; CHRISTOV, M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 33–58, 2003.

POUPARD, O.; L'HOSTIS, V.; CATINAUD, S.; PETRE-LAZAR, I. Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 3, p. 504–520, 2006.

POURSAEE, A. **Corrosion of steel in concrete structures**. New Hampshire: Elsevier, 2016.

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

RAMEZANIANPOUR, A. A.; PILVAR, A.; MAHDIKHANI, M.; MOODI, F. Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid

chloride penetration and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2472–2479, 2011.

RASHAD, A. M. Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 379–389, 2015.

REAL, L. V.; OLIVEIRA, D. R. B.; SOARES, T.; MEDEIROS, M. H. F. Método colorimétrico por aspersion de nitrato de prata para la evaluación de la penetración de cloruros en concreto: estado del arte. **Revista Alconpat**, v. 5, n. 2, p. 151-161, 2015.

REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 99, n. October 2016, p. 129–136, 2017.

RENAUDIN, G.; SEGNI, R.; MENDEL, D.; NEDELEC, J. M.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUEHO, C. A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 5, n. 3, p. 299-312, 2007.

RENAUDIN, G.; RUSSIAS, J.; LEROUX, F.; CAU-DIT-COUMES, C.; FRIZON, F. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 12, p. 3320-3329, 2009.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 5, n. 4, p. 451–467, 2012.

RICHARDSON, I. G.; SKIBSTED, J.; BLACK, L.; KIRKPATRICK, R. J. Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 4, p. 233-248, 2010.

RODRIGUES, A. G. **Análise por espectroscopia Raman ressonante de pontos quânticos auto-organizados de Ge/Si**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. São Paulo 2010.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 2012.

ROJAS, M. S.; FRIAS, M. I.; RODRIGUEZ, O.; RIVERA, J. Durability of blended cement pastes containing ceramic waste as a pozzolanic addition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1543-1551, 2014.

ROOIJ, M. C. J.; LUSARDI, A.; ALESSIE, R. J. M. Financial literacy, retirement planning and household wealth. **The Economic Journal**, v. 122, n. 560, p. 449-478, 2012.

RUI BARBOSA DE SOUZA. **Suscetibilidade De Pastas De Cimento Ao Ataque Por Sulfatos – Método De Ensaio Acelerado**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

SAKAR, H.; BALCIK CANBOLAT, C.; KARAGUNDUZ, A.; KESKINLER, B. Sulfate removal from nanofiltration concentrate of alkaloid wastewater by electrodialysis. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 44, p. 21003–21014, 2015.

SALEEM, M.; SHAMEEM, M.; HUSSAIN, S. E.; MASLEHUDDIN, M. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 3, p. 209–214, 1996.

SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, C.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27 SPEC. ISS., p. 7634–7641, 2007.

SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, M. C.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 1, p. 47–53, 2006.

SANDBERG, P. Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 4, p. 473–477, 1999.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research - Whither now? **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 845–851, 2001.

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, 2003a.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, p. 325–332, 2003b.

SARAIVA, G. D. **Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2008.

SAREMI, M.; MAHALLATI, E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 12, p. 1915–1921, 2002.

SARKAR, S.; MAHADEVAN, S.; MEEUSSEN, J. C. L.; VAN DER SLOOT, H.; KOSSON, D. S. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 3, p. 241–252, 2010.

SCHMIDT, T.; LOTHENBACH, B.; ROMER, M.; NEUENSCHWANDER, J.; SCRIVENER, K. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, p. 1111–1121, 2009.

SEGS. **Dimensionamento de gastos**. Disponível em: <<http://www.segs.com.br/economia/940-em-2015-gastos-com-reformas-construcoes>>. Acesso em: 30 de março. 2017.

SENGUL, O. Use of electrical resistivity as an indicator for durability. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 434–441, 2014.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Effect of chloride and conjoint chloride-sulfate ions on corrosion of reinforcing steel in electrolytic concrete powder solution (ECPS). **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 99–112, 2015.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 73–86, 2017.

SHAO, Y.; ZHOU, M.; WANG, W.; HOU, H. Identification of chromate binding mechanisms in Friedel's salt. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 942–947, 2013.

SILVA, D. R. **Estudo de Inibidores de Corrosão em Concreto Armado, Visando a Melhoria na sua Durabilidade**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, 2006a.

SILVA, F. G. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006b.

SILVA, F. G.; LIBORIO, J. B. L. A study of steel bar reinforcement corrosion in concretes with SF and SRH using electrochemical impedance spectroscopy. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 209–215, 2006.

SILVA, G. A. **Gerenciamento de riscos de incêndios ativados por eletricidade em sítios históricos: Estudo de casos em Ouro Preto-MG**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais, 2011.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate attack on concrete**. 2002.

SKAROPOULOU, A.; SOTIRIADIS, K.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S. Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 267–275, 2013.

SKAROPOULOU, A.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 6, p. 2338–2345, 2009.

SNIC. **Sindicato Nacional da Indústria do Cimento**. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-resultados-preliminares-ver.php?id=12>>. Acesso em: 30 de março. 2017.

SONG, H. W.; LEE, C. H.; ANN, K. Y. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 2, p. 113–121, 2008.

SOUZA, K. N. E. **Estudo experimental e probabilístico da vida útil de estruturas de concreto armado situadas em ambiente marítimo influência do grau de**

saturação do concreto sobre a difusividade de cloretos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande ,2005

STROH, J.; SCHLEGEL, M. C.; IRASSAR, E. F.; MENG, B.; EMMERLING, F. Applying high resolution SyXRD analysis on sulfate attacked concrete field samples. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 19–26, 2014.

SUMER, M. Compressive strength and sulfate resistance properties of concretes containing Class F and Class C fly ashes. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 531–536, 2012.

SURYAVANSHI, A. K.; SCANTLEBURY, J. D.; LYON, S. B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 5, p. 717–727, 1996.

TANG, S. W.; ZHU, H. G.; LI, Z. J.; CHEN, E.; SHAO, H. Y. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 11-18, 2015.

TAYLOR, H. F. W. Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1173–1179, 1999.

THOMAS, M. Chloride thresholds in marine concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 4, p. 513–519, 1996.

TIAN, B.; COHEN, M. D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 117–123, 2000.

UEDA, T.; TAKEWAKA, K. Performance-based standard specifications for maintenance and repair of concrete structures in Japan. **Structural Engineering International**, v. 17, n. 4, p. 359-366, 2007.

WANG, James G. Sulfate attack on hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 4, p. 735-742, 1994.

WANG, X. H.; GAO, Y. Corrosion behavior of epoxy-coated reinforced bars in RC test specimens subjected to pre-exposure loading and wetting-drying cycles. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 185–205, 2016.

YE, H.; JIN, X.; FU, C.; JIN, N.; Xu, Y.; HUANG, T. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 457–463, 2016.

YU, C.; SUN, W.; SCRIVENER, K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 43, n. 1, p. 105–111, 2013.

YUAN, Q.; SHI, C.; DE SCHUTTER, G.; AUDENAERT, K.; DENG, D. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment - A review. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 1–13, 2009.

YUE, Y.; WANG, J. J.; BASHEER, P. A. M.; BOLAND, J. J.; BAI, Y. Characterisation of carbonated Portland cement paste with optical fibre excitation Raman spectroscopy. **Construction and Building Materials**, v. 135, n. 8, p. 369–376, 2017.

YUE, Y.; WANG, J. J.; BASHEER, P. A. M.; BAI, Y. Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 306-314, 2018.

YURT, A.; BALABAN, A.; KANDEMIR, S. U.; BEREKET, G.; ERK, B. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 2–3, p. 420–426, 2004.

ZHANG, J.; MONTEIRO, P. J.; MORRISON, H. F.; MANCIO, M. Noninvasive surface measurement of corrosion impedance of reinforcing bar in concrete—part 3: effect of geometry and material properties. **Materials Journal**, v. 101, n. 4, p. 273-280, 2004.

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

ZHOU, F. P.; LYDON, F. D.; BARR, B. I. G. Effect of coarse aggregate on elastic modulus and compressive strength of high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 177–186, 1995.

ZUQUAN, J.; SONG, G.; XIA, Z.; LI, Y. Corrosive crack and its 3D defects identification of reinforced concrete subjected to coupled effect of chloride ions and sulfate ions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 1, p. 625–636, 2015.

ZUQUAN, J.; WEI, S.; YUNSHENG, Z.; JINYANG, J.; JIANZHONG, L. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 8, p. 1223–1232, 2007.