

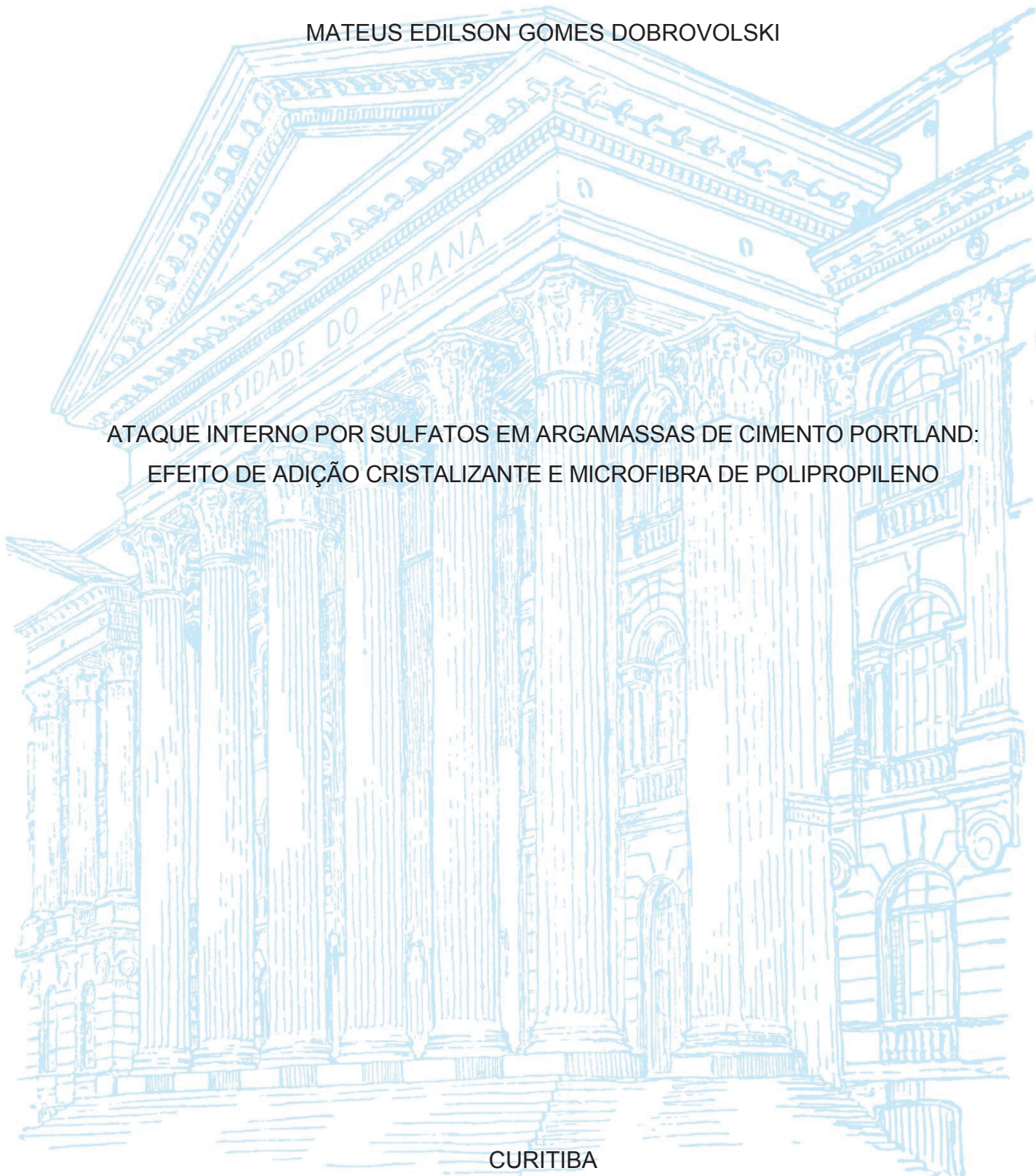
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS EDILSON GOMES DOBROVOLSKI

ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND:
EFEITO DE ADIÇÃO CRISTALIZANTE E MICROFIBRA DE POLIPROPILENO

CURITIBA

2021



MATEUS EDILSON GOMES DOBROVOLSKI

ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND:
EFEITO DE ADIÇÃO CRISTALIZANTE E MICROFIBRA DE POLIPROPILENO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia da Construção Civil, sob área de concentração em Materiais, pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia da Construção Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. de Medeiros Junior

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE SIBI/UFPR

D634a Dobrovoliski, Mateus Edilson Gomes

Ataque interno por sulfatos em argamassas de cimento portland: efeito de adição cristalizante e microfibra de polipropileno [recurso eletrônico]/ Mateus Edilson Gomes Dobrovoliski - Curitiba, 2021.

Dissertação (Mestrado) apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia da Construção Civil, sob área de concentração em Materiais, pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia da Construção Civil da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A. de Medeiros Junior

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

1. Concreto. 2. Sulfato. 3. Construção civil.

I. Medeiros Junior, Ronaldo A. de. II. Pereira, Eduardo. III. Título.

IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 691.5

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATEUS EDILSON GOMES DOBROVOLSKI** intitulada: **Ataque interno por sulfatos em argamassas de cimento Portland: efeito de adição cristalizante e microfibras de polipropileno**, sob orientação do Prof. Dr. RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 29 de Janeiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

01/02/2021 17:43:12.0

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/02/2021 13:56:09.0

NAYARA SOARES KLEIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/02/2021 17:28:33.0

JUAREZ HOPPE FILHO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA)

Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3110 - E-mail: ppgecc@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal [Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015](#).

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 71482

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 71482

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela minha vida e por todas as pessoas incríveis que o Senhor colocou ao longo do caminho. Agradeço pelos bons momentos que me fizeram celebrar e pelos momentos difíceis que me fizeram crescer. Toda a honra e glória sejam dadas exclusivamente à Ele.

Muito obrigado também à minha esposa, Letícia Sampaio Nunes, a qual sempre esteve nos bastidores me apoiando com muito amor e carinho, especialmente nesse ano incomum de pandemia de COVID-19 e outros problemas mais. Agradeço imensamente aos meus pais, Edilson e Selma, por todo o amor, incentivo, apoio e dedicação em todos os momentos da minha vida, buscando continuamente me proporcionar a melhor educação e os mais valiosos ensinamentos. Vocês são a minha maior inspiração. Agradeço também à minha irmã, Emilin, pelo carinho, amor e por sempre acreditar e torcer por mim.

Sou grato ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior e ao meu coorientador, Prof. Dr. Eduardo Pereira, por terem me escolhido. Obrigado pela dedicação e, mais que as orientações sobre esse trabalho, obrigado pelas orientações da vida. Meus sinceros agradecimentos aos Professores Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Ricardo Pieralisi e Roberto Dalledone, os quais, juntamente com o Prof. Ronaldo, são líderes do projeto *Gestão da segurança de barragens de concreto com processo de degradação por reações expansivas em evolução: Inspeção, Diagnóstico e Prognóstico por modelamento numérico*, sob o qual essa pesquisa está inserida. Agradeço também à Prof. Dr^a. Nayara Soares Klein e ao Prof. Dr. Juarez Hoppe Filho por aceitaram serem membros da banca avaliadora deste trabalho e compartilharem os seus conhecimentos e *expertises*.

Sou grato à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoa de Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, em forma de bolsa; e à Agência Nacional de Águas (ANA), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária e ao Grupo de Pesquisa de Patologia e Reabilitação das Construções (UFPR) pela aquisição de equipamentos que foram utilizados no programa experimental. Agradeço também ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC) e à Universidade Federal do Paraná (UFPR), por terem me ofertado a oportunidade de cursar mestrado numa instituição pública, gratuita e de qualidade.

Agradeço em especial aos amigos do grupo de pesquisa, Bárbara, Bruno, Everton, Guilherme, Jayson, Juan, Raíssa e Roberto, com quem compartilhei meus dias nos laboratórios. Obrigado pela inestimável ajuda e parceria ao longo de moldagens e de diversos ensaios do programa experimental. Agradeço também por todo auxílio prestado pelas alunas de Iniciação Científica, Amanda Venâncio Trisotto e Nathalia Cristine Soares dos Santos, no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos técnicos do laboratório LAME, Ricardo, Janaíra, Marcelo, César e Viviane, pela ajuda prestada no desenvolvimento dos experimentos dessa pesquisa; e também à equipe da limpeza, em especial Dona Maria e Dona Marta, que mantinham os laboratórios em condições impecáveis. Um muito obrigado também ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), em especial aos técnicos Deonir, Gustavo, Paulo e Erico, que colaboraram no preparo de amostras e análise de dados; ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pela ajuda na execução das técnicas microestruturais; e aos laboratórios DACOC/NPT da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em especial ao técnico Felipe, pelo auxílio nos ensaios mecânicos.

Agradeço a Cia. de Cimentos Itambé, Lubeco Ind. de Lubrificantes Vegetais, Maccaferri do Brasil, MC-Bauchemie e Penetron não só por apoiarem, mas também por contribuírem ativamente com o desenvolvimento dessa pesquisa por meio da doação de materiais. Por fim, agradeço imensamente a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, com o desenvolvimento dessa pesquisa, e que me motivaram por meio de conversas e orações. Um grande abraço!

*“Não fui Eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
Não se apavore, nem desanime, pois o Senhor, o seu
Deus, estará com você por onde você andar.”*

(Josué 1:9)

RESUMO

Durante a sua vida útil, estruturas de concreto, como pontes, barragens e blocos de fundação, estão sujeitas a diversos processos de deterioração em virtude do meio em que estão inseridas. Nesse contexto, o ataque interno por sulfatos (ISA) é um dos mecanismos mais nocivos aos compostos cimentícios. O ISA ocorre em estruturas que sofreram algum tipo de contaminação durante sua execução, como por exemplo, a presença de sulfetos em agregados, como a pirita (FeS_2). A oxidação do contaminante libera íons sulfato (SO_4^{2-}) na matriz cimentícia, o qual reage com a portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], dando origem a compostos expansivos, como a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), gerando tensões sobressalentes dentro da estrutura, fissuras e redução na resistência mecânica e no pH da matriz cimentícia, assim como manchas superficiais de cor marrom, em virtude da formação de hidróxido de ferro [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Dessa forma, o uso de materiais complementares, como adição cristalizante (AC) e microfibra de polipropileno (MF-PP) surge como uma alternativa para redução dos impactos do ISA. AC atua na redução da permeabilidade da matriz cimentícia por meio da interação com compostos hidratados do cimento Portland e formação de aragonita (CaCO_3), dificultando a entrada de água e oxigênio na estrutura, enquanto que a característica hidrófoba da MF-PP aumenta a porosidade de compostos cimentícios, fornecendo espaços para a consolidação de produtos oriundos do ISA. Assim, o objetivo da presente pesquisa é estudar a influência do uso de AC (1% em relação à massa de cimento) e MF-PP (1% em relação ao volume de argamassa), utilizadas separadamente ou em conjunto, em argamassas e pastas de cimento CP II-F 32 sujeitas ao ISA devido à oxidação da pirita. Para tanto, foram moldados amostras contendo 10% de contaminação por FeS_2 , em relação à massa do agregado miúdo. Tais amostras foram expostas a ciclos de molhagem-secagem à 40° C durante 24 semanas, de modo a estimular a oxidação do contaminante e hidratação da AC, em virtude da presença de água e oxigênio (O_2). Foram monitoradas propriedades de transporte (absorção de água, sorvidade e resistividade elétrica superficial - RES), resistência à tração na flexão e propriedades microestruturais (MEV/EDS e DRX) a cada 8 semanas, variação dimensional linear resultante (VDL-R) semanalmente e velocidade de pulso ultrassônico (VPU) a cada 2 semanas. A pirita promoveu degradação em todas as amostras ao longo do tempo. Nas primeiras idades (00-08 semanas), a AC atuou como fíler, sendo necessário um longo período de tempo (16-24 semanas) para que o material modificasse significativamente as propriedades dos compostos cimentícios, promovendo a densificação dos poros, por meio da interação com compostos hidratados do cimento e contaminante. Argamassas contendo MF-PP obtiveram o melhor desempenho quanto à VDL-R, por conta da disponibilidade de espaço para consolidação de compostos expansivos. Contudo, tal comportamento mascarou o real efeito da MF-PP, visto que a alta porosidade do material facilitou a entrada de água e difusão de oxigênio (O_2) na matriz cimentícia, influenciando negativamente a resistência à tração na flexão, absorção de água por imersão e propriedades microestruturais (MEV/EDS e DRX).

Palavras-chave: Ataque interno por sulfatos, argamassa; pirita, adição cristalizantes, microfibra de polipropileno.

ABSTRACT

Concrete structures, such as bridges and dams, are subjected to several deterioration processes during their service lives, due to the environment conditions they are submitted. The internal sulfate attack (ISA) is one of the most harmful mechanisms to cementitious compounds. ISA occurs in structures that suffered some type of contamination during their execution, such as the presence of pyrite (FeS_2) in aggregates. The pyrite oxidation releases sulfate ions (SO_4^{2-}) in the cementitious matrix. These ions react with portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], forming expansive compounds, such as gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). The expansive compounds generate internal stresses in the structure, cracks and reduction in the mechanical strength and pH of the cementitious matrix, as well as brown surface stains, due to the formation of iron hydroxide [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Thus, the use of supplementary materials, such as crystallizing admixture (CA) and polypropylene microfiber (PP-MF) appears as an alternative to reduce ISA impacts. CA reduces the permeability of the cement matrix through the interaction with hydrated Portland cement compounds, forming calcium carbonate (CaCO_3), making it difficult for water and oxygen to enter the structure, while the hydrophobic characteristic of PP-MF increases the porosity of cementitious compounds, providing spaces for the consolidation of products from ISA. Thus, the objective of the present research is to study the influence of the use of CA (1% in relation to the cement mass) and PP-MF (1% in relation to the mortar volume), used separately or together, in mortars and CP II-F 32 Portland cement pastes subjected to ISA due to the pyrite oxidation. Samples containing 10% FeS_2 contamination, in relation to the mass of fine aggregate, were molded. These samples were exposed to wet-drying cycles at 40° C during 24 weeks, in order to stimulate the contaminant oxidation and CA reaction, due to the presence of water and oxygen (O_2). Transport properties (water absorption by immersion, sorptivity and surface electrical resistivity - SER), flexural tensile strength and microstructural properties (SEM/EDS and XRD) were monitored every 8 weeks, resulting linear dimensional variation (VDL-R) every week and ultrasonic pulse velocity (UPV) every 2 weeks. Pyrite promoted degradation in all samples over time. In the early ages (00-08 weeks), CA acted as a filler. It was necessary a long time period (16-24 weeks) for the material to significantly modify the properties of cementitious compounds, promoting the densification of the pores structure, due to the reaction with hydrated Portland cement compounds and pyrite. Mortars containing PP-MF obtained the best performance in terms of VDL-R, due to the availability of space for expansive compounds consolidation. However, such behavior masked the real effect of PP-MF, since the high porosity of the material facilitated the entry of water and diffusion of oxygen (O_2) in the cementitious matrix, negatively influencing the flexural tensile strength, water absorption by immersion and microstructural properties (SEM/EDS and XRD).

Keywords: Internal sulfate attack; mortar; pyrite; crystalline admixture, polypropylene microfiber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Barragens de concreto afetadas pelo ataque interno por sulfatos, sendo (A) barragem de Fonsagrada e (B) barragem de Rumedo.	19
Figura 2 - (A) pilar e (B) parede da Barragem de Graus, na Espanha.	20
Figura 3 - Vazamentos, manchas e desintegração do concreto (A) no interior da galeria e (B) na face à jusante da Barragem do Rio Descoberto.	21
Figura 4 - Fissuras em na fundação de edificações residenciais em <i>Trois-Rivières</i> (Quebec - Canadá).	22
Figura 5 - Variedades morfológicas mais comuns da pirita, sendo (A) cúbica, (B) octaedro e (C) piritoedro ou dodecaedro de faces pentagonais.	25
Figura 6 - Mecanismo de degradação de compostos cimentícios contendo agregados contaminados com sulfetos.	27
Figura 7 - Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem, em função do teor de pirita.	28
Figura 8 - Concretos expostos durante 34 meses à solução 1,8% de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) à 5 °C.	31
Figura 9 - Taxa inicial de oxidação (IOR) da pirita em função da temperatura.	33
Figura 10 - Aspecto microestrutural da pirita framboidal, sendo (A) micrografia e (B) espectro EDS.	34
Figura 11 - Taxa de oxidação da pirita ao longo do tempo, em função do diâmetro das partículas, sendo (A) 215 μm , (B) 108 μm e (C) 76 μm	35
Figura 12 - Microscopias da superfície fraturada de barras de argamassa aos 90 dias de exposição ao ambiente atmosférico natural, sendo (A) gipsita e (B) óxido de ferro.	38
Figura 13 - Resistência à compressão das amostras contendo (A) cimento resistente à sulfatos e (B) escória álcali-ativada, em função da concentração de $MgSO_4$	39
Figura 14 - Análise do ISA em compostos cimentícios contaminados por gesso, sendo (A) MED; (B) VPU; (C) variação dimensional e (D) resistência à compressão.	40
Figura 15 - Comparação da expansão dimensional linear de barras de argamassa	41
Figura 16 - Expansões de argamassas em função dos agregados e dos ligantes (A) GU-PC, (B) LH-PC, (C) GU-S, (D) GU-FA, (E) GU-MK e (F) HSF-PC.	43
Figura 17 - (A) poro de concreto contendo 5% de pirita após 156 semanas e (B) resultados de potencial de corrosão de concretos sujeitos à ação conjunta de ISA e corrosão de armaduras.	44

Figura 18 - Expansão de amostras sujeitas ao ataque interno por sulfatos contendo (A) micro sílica - MS; (B) nano-sílica - NS; (C) cinza volante - FA e (D) escória de alto forno - BFS...	45
Figura 19 - Micrografias de pastas de cimento aos 90 dias, com 3000x de ampliação, sendo (A) referência, (B) 0,5% de Fe_2O_4 e (C) 1,0% de Fe_2O_4	46
Figura 20 - Espectroscopia Raman aos 7, 28 e 90 dias de (A) pasta de cimento + 5% FeS_2 e (B) pasta de cimento + 5% FeS_2 + 0,5% Fe_2O_4	46
Figura 21 - Variação dimensional de argamassas contendo agregado de RCD sujeitas ao ataque interno por sulfatos ao longo do tempo.	48
Figura 22 - (A) Mecanismo de ação da AC para formação de carbonato de cálcio e (B) cristalização do carbonato de cálcio na “boca” de fissura.	51
Figura 23 - Coeficiente de permeabilidade relativo em função da composição de concretos fissurados aos (A) 7 dias e (B) 28 dias.	52
Figura 24 - Monitoramento da taxa de fechamento de fissuras e redução do fluxo de água durante autocicatrização de concretos em função do ambiente de exposição e da presença de AC.	53
Figura 25 - Taxa de fechamento de fissuras em função da composição dos concretos após período de autocicatrização, sendo (A) 1 mês e (B) 6 meses.	54
Figura 26 - Microscopia de produtos de autocicatrização (aragonita - $CaCO_3$) devido ação da adição cristalizante com ampliação de (A) 500x e (B) 2000x.	55
Figura 27 - Ensaio RCPT: teor de cloretos em função da profundidade das amostras aos (A) 28 dias e (B) 56 dias e (C) coeficiente de difusão de cloretos ao longo do tempo. ..	55
Figura 28 - Microscopia de produtos de autocicatrização ao longo do tempo em função do tipo/teor de fibra polimérica (espessura média das fissuras imediatamente após carregamento).	59
Figura 29 - (A) perda de massa e (B) perda de resistência de argamassas após 9 meses de exposição à solução 10% $MgSO_4$	60
Figura 30 - Imagem 3D (micro tomografia) de concretos expostos à solução 1M NaOH aos (A) 9 dias, (B) 22 dias e (C) 84 dias, ilustrando a progressão da reação álcali-agregado. .	61
Figura 31 - Teor de compostos de autocicatrização em função da composição e ambiente de exposição (A) PP+ H_2O ; (B) PE+ H_2O ; (C) PVA+ H_2O ; (D) PP+CaO; (E) PE+CaO e (F) PVA+CaO.	62
Figura 32 - Perda de massa de argamassas após exposição ao agente agressivo e teste de abrasão de argamassas contendo (A) fibras de aço; (B) fibras de polipropileno e (C) microfibras de polipropileno.	62

Figura 33 - (A) índice esclerométrico e (B) resistência à compressão e exsudação de argamassas com diferentes teores de microfibra de polipropileno.....	63
Figura 34 - Fluxograma do programa experimental.	67
Figura 35 - Composição granulométrica do cimento Portland CP-II F, em volume retido acumulado.	69
Figura 36 - Difração de raios-X (DRX) do cimento Portland CP-II F.	69
Figura 37 - Composição granulométrica dos agregados, em massa retida acumulada....	70
Figura 38 - Difração de raios-X (DRX) de (A) areia natural média (REF) e (B) pirita.	71
Figura 39 - Composição granulométrica da adição cristalizante (AC), em volume retido acumulado.	72
Figura 40 - Análise microscópica/química da adição cristalizante, sendo (A) micrografia por MEV e (B) composição química por EDS.	73
Figura 41 - Difração de raios-X (DRX) da adição cristalizante.	73
Figura 42 - Micrografia por MEV e composição química por EDS da microfibra de polipropileno com (A) 130x de ampliação e (B) 1000x de ampliação.....	74
Figura 43 - Síntese do procedimento de mistura das argamassas	77
Figura 44 - Densidade de massa (DM) real e teor de ar aprisionado das argamassas no estado fresco.	78
Figura 45 - Esquema de medidas da RES do concreto pela técnica de Wenner	82
Figura 46 - Variação dimensional linear relativa (VDL-R) das argamassas ao longo de 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.....	87
Figura 47 - Micrografia de cristais aciculares de etringita e cristais rosáceos de gipsita na superfície de um poro da pasta de cimento PR após 16 semanas de exposição...	89
Figura 48 - Desenvolvimento dos picos principais de DRX de portlandita das pastas de cimento (A) RR e (B) PR, e de etringita das pastas de cimento (C) RR e (D) PR.	90
Figura 49 - Efeitos da oxidação da pirita após 08 semanas de exposição, sendo (A) alteração da coloração das argamassas de referência (RR e PR) e produtos da oxidação do contaminante na superfície de argamassas (B) PF e (C) PA.....	90
Figura 50 - Detalhes (A) macroscópico e (B) microscópico da cristalização de CaCO ₃ na superfície de argamassa RF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem.....	91
Figura 51 - Difratograma da pasta de cimento contendo 1% de microfibra de polipropileno (RF) nas primeiras idades, sendo (A) 00 semanas e (B) 08 semanas.....	92
Figura 52 - Difratograma do pico principal de etringita (9,10°) ao longo do tempo das pastas de cimento Portland (A) PR; (B) PA; (C) PF e (D) PC.	93

Figura 53 - Micrografia de pasta de cimento PF com ampliação de (A) 1500x e (B) 5000x, após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.	94
Figura 54 - Velocidade de pulso ultrassônico (VPU) ao longo do tempo de argamassas (A) não contaminadas por pirita e (B) contaminadas por pirita.....	95
Figura 55 - Classificação da qualidade de concretos em função da VPU.	95
Figura 56 - Sortividade das argamassas ao longo do tempo.	96
Figura 57 - Micrografia de pasta de cimento PR, sendo (A) goethita em 00 semanas e (B) cristais aciculares de etringita em 16 semanas.	96
Figura 58 - Difratoograma da pasta de cimento PR, após 08 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem.	97
Figura 59 - Comparação macroestrutural da porosidade das argamassas (A) PR e (B) PF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem.	97
Figura 60 - Profundidade de neutralização (PN) de argamassa contendo pirita ao longo do tempo.	98
Figura 61 - Profundidade de neutralização (fenolftaleína) das argamassas (A) PR; (B) PA; (C) PF; (D) PC, após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.....	98
Figura 62 - Micrografia de cristais de aragonita (CaCO_3) nas pastas de cimento (A) PA e (B) PC, após 16 semanas de ciclos de molhagem-secagem.	99
Figura 63 - Difratoograma da pasta de cimento contendo 1% de adição cristalizante (PA) após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.....	100
Figura 64 - Micrografia de pasta de cimento PA após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem, sendo (A) cristais esféricos de gipsita; (B) poro preenchido por cristais aciculares de etringita e (C) superfície de poro fissurada preenchida por sais de sulfato.	100
Figura 65 - Resistência à tração na flexão das argamassas ao longo do tempo. ...	101
Figura 66 - Micrografia de cristais de etringita e aragonita em torno de fissura da pasta de cimento PA após 24 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem...	103
Figura 67 - Difratoograma do pico principal de (A) portlandita - $34,1^\circ 2\theta$; (B) etringita - $9,1^\circ 2\theta$; (C) aragonita $33,1^\circ 2\theta$ e (D) calcita $29,5^\circ 2\theta$ da pasta de cimento PC.	104
Figura 68 - Micrografia da pasta de cimento PC após 24 semanas, sendo (A) poro fissurado pela presença de compostos expansivos e (B) detalhe da formação de etringita e sais de sulfato.....	104
Figura 69 - Absorção de água por imersão das argamassas.	105
Figura 70 - Difratoograma da pasta de cimento referência (PR), após 08 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem.....	106

Figura 71 - Fissuras e microfissuras devido ao ISA em poros de pastas de cimento (A) PR; (B) PA e (C) PF, após 24 semanas de ciclos de molhagem.....	106
Figura 72 - Resistividade elétrica superficial (RES) ao longo do tempo de argamassas (A) RR e PR; (B) RA e PA; (C) RF e PF e (D) RC e PC.....	107
Figura 73 - Absorção de água por imersão das pastas de cimento	109
Figura 74 - Fissuração das amostras de pasta de cimento sujeitas ao ataque interno por sulfatos sendo (A) PR e (B) PA, após 16 semanas; e (C) PF e (D) PC, após 24 semanas.	110
Figura 75 - Compostos expansivos na pasta de cimento PF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem, sendo (A) etringita e (B) gipsita.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites normativos máximos de contaminação por sulfatos em agregados empregados em argamassas e concretos.	16
Tabela 2 - Composição dos concretos expostos à solução 1,8% de $MgSO_4$ à 5 °C .32	
Tabela 3 - Resumo dos ensaios de avaliação do ataque interno por sulfatos.....	37
Tabela 4 - Adições minerais pozolânicas e respectivos teores utilizados, em relação à massa de cimento.....	44
Tabela 5 - Definição dos tratamentos em função dos parâmetros utilizados no monitoramento do ISA em argamassas contendo agregado de RCD.....	48
Tabela 6 - Resumo de métodos de avaliação da adição cristalizante na autocicatrização de concretos.....	50
Tabela 7 - Definição dos tratamentos em função da composição dos concretos e do ambiente de exposição.	53
Tabela 8 - Resumo de métodos de avaliação da ação da microfibra de polipropileno em compostos cimentícios.	58
Tabela 9 - Características do presente estudo em relação à literatura.	64
Tabela 10 - Variáveis de resposta da pesquisa do estudo em argamassas.	68
Tabela 11 - Caracterização física do cimento Portland CP-II F 32.....	68
Tabela 12 - Composição química do cimento Portland CP-II F, em porcentagem (%)....	68
Tabela 13 - Compostos do cimento Portland CP-II F anidro, em porcentagem (%).	69
Tabela 14 - Ensaios de caracterização física dos agregados e respectivos procedimentos normativos.	70
Tabela 15 - Composição granulométrica da pirita, em relação à massa de areia natural média.	70
Tabela 16 - Fluorescência de raios-x (FRX) da areia natural média (REF) e da pirita, em porcentagem (%).	71
Tabela 17 - Composição aproximada do contaminante, em porcentagem (%).	71
Tabela 18 - Composição química aproximada da adição cristalizante.....	72
Tabela 19 - Fluorescência de raios-X (FRX) da adição cristalizante, em porcentagem (%)...	72
Tabela 20 - Caracterização física e mecânica da microfibra de polipropileno.....	73
Tabela 21 - Consumo de materiais das argamassas utilizadas, em kg/m^3	75
Tabela 22 - Teor de superplastificante (%) e respectivo índice de consistência (mm) para cada tratamento.	78

Tabela 23 - Consumo de materiais das pastas de cimento utilizadas, em kg/m ³	84
Tabela 24 - Teor de microfibras de polipropileno utilizado nas pastas de cimento	84
Tabela 25 - Índice de vazios (IV) das argamassas nas primeiras idades.....	88
Tabela 26 - Variação de massa das barras (2,5x2,5x28,5 cm) de argamassa ao longo do tempo.....	93
Tabela 27 - Composição química por EDS de compostos identificados na pasta de cimento PA.....	101
Tabela 28 - Comparação de médias de resistência à tração na flexão.....	102
Tabela 29 - Comparação de médias de absorção de água por imersão de argamassas....	105
Tabela 30 - Classificação de qualidade de concretos em função da absorção de água.	105
Tabela 31 - Comparação de médias de resistividade elétrica superficial (RES).	108
Tabela 32 - Comparação de médias de absorção de água por imersão de pastas de cimento	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	OXIDAÇÃO DA PIRITA - SULFETO DE FERRO	24
2.2	ATAQUE POR SULFATOS DEVIDO À OXIDAÇÃO DA PIRITA.....	26
2.2.1	Produtos resultantes do ataque interno por sulfatos	28
2.2.1.1	Formação de gipsita	29
2.2.1.2	Formação de etringita	29
2.2.1.3	Formação de taumasita.....	30
2.2.2	Fatores que influenciam o ataque interno por sulfatos.....	32
2.3	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS.....	36
2.4	MITIGAÇÃO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATO.....	44
2.4.1	Adições cristalizantes - AC	48
2.4.2	Microfibra de polipropileno - MF-PP.....	56
2.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
3.1	VARIÁVEIS DE ESTUDO	66
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	68
3.3	MONITORAMENTO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS.....	74
3.3.1	Moldagem e cura dos corpos de prova	75
3.3.2	Ensaio laboratoriais no estado endurecido.....	79
3.3.2.1	Variação dimensional linear (VDL).....	79
3.3.2.2	Velocidade de pulso ultrassônico (VPU).....	80
3.3.2.3	Absorção por imersão	81
3.3.2.4	Resistividade elétrica superficial (RES)	81
3.3.2.5	Sortividade	82
3.3.2.6	Resistência à tração na flexão	83
3.3.3	Estudo em pasta de cimento.....	83
3.3.4	Análise estatística	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
4.1	ESTUDO EM PASTA DE CIMENTO	108
5	CONCLUSÕES.....	111
5.1	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	112
5.2	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114
	APÊNDICE A - CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS E DOSAGEM DE MATERIAIS ...	127

1 INTRODUÇÃO

Em virtude dos avanços técnicos e experimentais acerca dos materiais cimentícios, observou-se que estes apresentam vulnerabilidade aos processos de deterioração no decorrer da sua vida útil, em função da agressividade do meio em que estão inseridos. Essa deterioração pode ocorrer devido a fatores intrínsecos e extrínsecos ao material, derivados de causas físicas, químicas, mecânicas e até biológicas, agindo de forma isolada ou combinada (MEHTA e MONTEIRO, 2014; CALADO *et al.* 2015; HOPPE FILHO *et al.* 2015).

O íon sulfato proveniente de fontes internas e externas, que não seja a dosagem adequada do cimento, é considerado um agente patológico de origem química nocivo às estruturas de concreto. A oxidação de sulfetos presentes nos agregados, como a pirita (FeS_2) e a pirrotita (FeS), promove a liberação de íons sulfato, sendo essa a principal fonte de origem interna (RODRIGUES *et al.* 2012). Dessa forma, o ataque interno por sulfatos (ISA) ocorre pela reação química entre estes sulfetos, oxigênio, água e os compostos hidratados do cimento. Essas reações podem originar compostos expansivos dentro da matriz cimentícia, como hidróxido de ferro, etringita e gipsita, que dão origem a tensões sobressalentes no material, fissuras, redução da resistência mecânica e deslocamentos da estrutura (RODRIGUES *et al.* 2012; ÇULLU e ARSLAN, 2014).

De modo a controlar a disponibilidade de sulfatos para ocorrência do ISA (representados pela quantidade de SO_4^{2-} ou SO_3), as recomendações normativas sugerem a limitação dos teores máximos de contaminação a serem empregados em misturas de argamassas e concretos, determinados em relação à massa dos agregados ou massa total da mistura, conforme Tabela 1. Assim, o uso de teores mais altos, bem como a exposição a determinados ambientes onde oxigênio e umidade estão disponíveis, como zona de nível d'água a montante de barragens e blocos de fundação, pode potencializar o ISA (MOURA, 2012; CAPRARO, 2016; CAMPOS *et al.* 2018).

Tabela 1 - Limites normativos máximos de contaminação por sulfatos em agregados empregados em argamassas e concretos.

Norma	ACI 201 2R-08 (2008)	UNE 1744-1 (2010)	AFNOR NF P18-545 (2011)	ABNT NBR 7211 (2009)
Representação	SO_3	SO_3	SO_3	SO_4^{2-}
Teor Máximo	0,5% (agregados)	1,0% (mistura)	1,0% (agregados)	0,2% (mistura)

Fonte: AUTOR (2021).

Na construção civil, a escolha dos materiais está diretamente ligada a fatores econômicos e ambientais, como disponibilidade, condições de extração e distância de transporte. Nesse contexto, a execução de obras de grande porte, como pontes e barragens, é responsável pela movimentação de grandes volumes de material, tanto para liberação e preparo de áreas, como para a construção do elemento estrutural propriamente dito. Isso posto, o ideal seria o aproveitamento do material extraído das proximidades da própria obra como matéria prima, de modo a reduzir os custos e o impacto ambiental do empreendimento (GOMIDES *et al.* 2005; GOBBI, 2019).

No entanto, o aproveitamento desses materiais pode trazer consequências negativas à estrutura, uma vez que o material extraído pode conter sulfetos minerais, como a pirita, possuir tendência ao desenvolvimento de reação álcali-agregado (RAA) ou conter outros agentes deletérios ao concreto (PEREIRA, 2015; GOBBI, 2019). Corrobora para isto o fato de que as principais manifestações patológicas responsáveis pela expansão e degradação do concreto em obras de grande porte são a reação álcali-agregado (RAA) e o ISA (BATISTA, 2013; CAMPOS *et al.* 2018). Apesar de não ser a maior causa de danos em obras hidráulicas, tem sido frequente a ocorrência do ISA em barragens e represas ao redor do mundo (PEREIRA, 2015; CAMPOS *et al.* 2018; BLANCO *et al.* 2019).

Eventualmente, pela dificuldade de seleção restritiva do agregado a ser utilizado, visto que algumas obras são executadas em locais isolados, torna-se necessário o estudo do ISA, em virtude da possibilidade da presença de agregados contendo sulfetos em formações rochosas utilizadas em concretos empregados em obras de grande porte no Brasil e no mundo. Dessa forma, destaca-se a importância da caracterização prévia dos possíveis agregados para a tomada de decisão quanto ao uso dos mesmos ou o emprego de medidas mitigatórias para as possíveis manifestações patológicas que podem ocorrer.

Simultaneamente, em países desenvolvidos, os custos com manutenção de estruturas são equivalentes aos custos com novas construções, em virtude da ação de agentes patológicos e da limitada vida útil dos materiais. Além do mais, o reparo de estruturas acarreta altos custos diretos e indiretos. Portanto, é preciso, não só acompanhar a evolução das manifestações patológicas, mas também prezar pelo uso e desenvolvimento de materiais mais duráveis, aumentando a vida útil da estrutura, de modo a minimizar intervenções e gastos desnecessários (MEDEIROS *et al.* 2011). Nesse contexto, o uso de adição cristalizante (AC) e/ou microfibras de polipropileno (MF-PP) surge como uma possível alternativa no controle do ISA devido à oxidação da pirita.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa consiste em avaliar a influência do uso de adição cristalizante (AC) e microfibra de polipropileno (MF-PP), utilizadas separadamente ou em conjunto, em argamassas e pastas de cimento Portland CP II-F, submetidas ao ataque interno por sulfatos (ISA) devido à oxidação da pirita. Simultaneamente definiu-se os seguintes objetivos específicos:

- Monitorar a progressão da oxidação da pirita e, conseqüentemente, do ISA e qualificar os produtos formados em virtude dessas reações e da interação com os materiais complementares (AC e MF-PP) por meio de análise microestrutural (MEV associado ao EDS e DRX);
- Identificar o fator que possui maior influência sobre a mitigação do ISA: aumento do índice de vazios ou densificação da matriz cimentícia;
- Explicar a influência da adição cristalizante e microfibra de polipropileno, utilizadas separadamente ou em conjunto, nas propriedades de compostos cimentícios dosados sem a presença de pirita.
- Analisar a eficiência de ensaios não destrutivos no monitoramento do ISA, como variação dimensional linear relativa (VDL-R), velocidade de pulso ultrassônico (VPU) e resistividade elétrica superficial (RES).

1.2 JUSTIFICATIVA

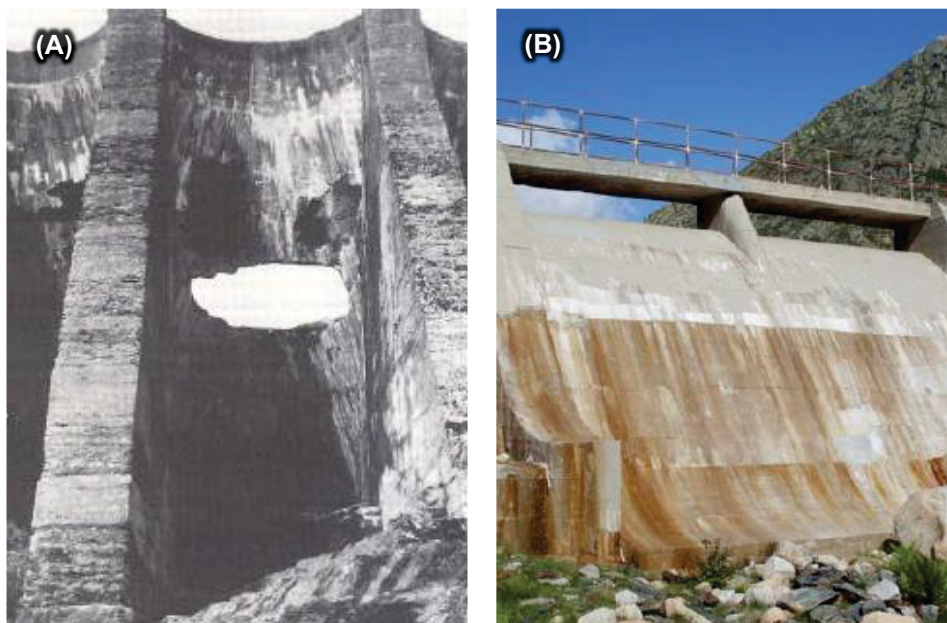
O cimento é um dos materiais de construção mais utilizados no mundo. Em 2018 foram produzidas, mundialmente, cerca de 4,1 bilhões de toneladas de cimento, sendo que, no Brasil, o consumo chegou a 265kg/hab. (QUEIROZ-FILHO e NETO, 2019). Além disso, a produção de cimento está intimamente associada com o desenvolvimento econômico e, por isso, tende a continuar crescendo mundialmente nas próximas décadas (UWASU *et al.* 2014). Em contrapartida, ao longo de sua vida útil, os compostos cimentícios estão sujeitos à diversas manifestações patológicas, que promovem a deterioração do material e reduzem sua vida útil (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Dentre as manifestações patológicas que atingem os compostos cimentícios, o ISA é uma das mais agressivas (CAMPOS *et al.* 2018; BLANCO *et al.* 2019).

Os problemas relacionados à expansão de compostos cimentícios devido ao ISA são de alcance mundial, principalmente, quando se tratam de obras hidráulicas (pontes e barragens), sendo encontrados diversos exemplos de estruturas

danificadas ao redor do mundo (FORADADA, 2005; MOURA, 2012). Tais manifestações são mais evidentes nesse tipo de estrutura devido ao contato constante do material com a água (umidade necessária para as reações) e o gradiente de temperatura em função das grandes superfícies expostas às intempéries (OLIVEIRA *et al.* 2013; PEREIRA, 2015).

A barragem de Fonsagrada, na Espanha (Figura 1A), entrou em colapso em 1987 (30 anos após construção), devido a utilização de concreto e argamassa de baixa qualidade, além de agregados contendo sulfetos. Após inspeção visual e ensaios físicos, hidráulicos e mecânicos, verificou-se que a porosidade e permeabilidade em alguns pontos era 10 vezes maior que o esperado. A recuperação da estrutura mostrou-se economicamente inviável (FORADADA, 2005). Na barragem de Rumedo, na Espanha, verificou-se alteração na coloração do concreto (Figura 1B) em virtude da oxidação de compostos como o sulfeto de ferro II (FeS) e o sulfeto de ferro III (Fe₂S₃), encontrados em formações geológicas da região, além da presença de fissuras mapeadas (ARAÚJO, *et al.* 2008; CRUSSELS-GIRONA, 2010).

Figura 1 - Barragens de concreto afetadas pelo ataque interno por sulfatos, sendo (A) barragem de Fonsagrada e (B) barragem de Rumedo.



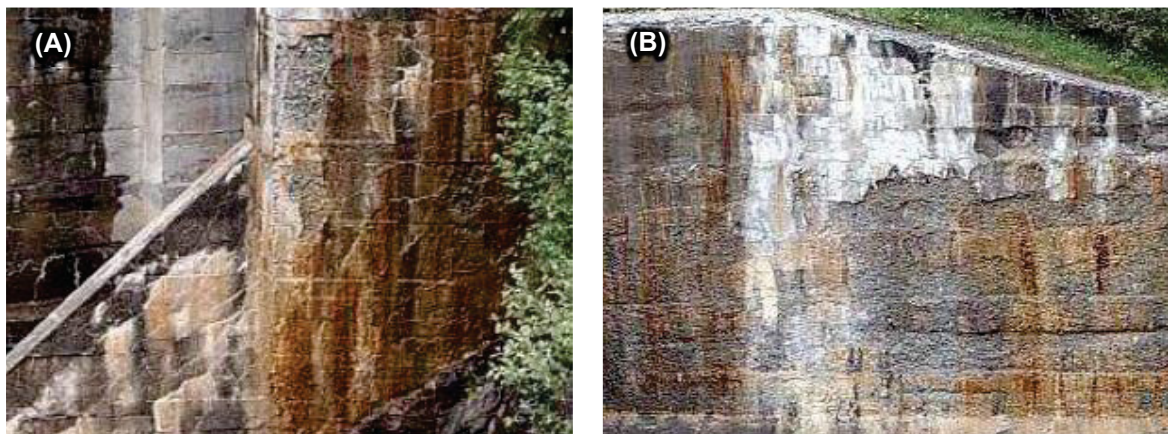
Fonte: adaptado de FORADADA (2005); CRUSSELS-GIRONA (2010).

A barragem de Graus, inaugurada em 1969 na Espanha, apresentou as primeiras manifestações patológicas em 1981 (FORADADA, 2005). No ano de 1988, durante ensaios realizados na barragem com o objetivo de estudar as causas do comportamento anormal apresentado por ela, foi detectada a presença de sulfeto de

ferro nos agregados dos concretos, além de etringita secundária e gipsita, principalmente na interface agregado-pasta (MARTÍNEZ *et al.* 1991¹ *apud* CAMPOS *et al.* 2016; AYORA *et al.* 1998). Em 1993, após ensaios complementares, confirmou-se a presença de sulfeto de ferro nos agregados, na ordem de 2%, expressa em teor de SO₃ (MOURA, 2012). Logo, foi comprovado que os deslocamentos horizontais (225 mm) e verticais (95 mm) identificados entre os anos de 1981 e 2011 aconteceram principalmente devido às reações de oxidação dos sulfetos e formação de produtos expansivos (ARAÚJO *et al.* 2008; OLIVEIRA *et al.* 2013; MOURA, 2012).

Manifestações patológicas típicas do processo de oxidação do sulfeto de ferro, identificadas na barragem de Graus, são apresentadas na Figura 2: manchas avermelhadas, eflorescências e fissuras (GOMIDES, 2009). Alguns fatores aceleraram as reações, como ciclos de molhagem-secagem, radiação solar incidente, permeabilidade do material e gradiente de temperatura, os quais ocorreram com maior intensidade na face a jusante, o que explica o movimento da barragem à montante. Não foram tomadas medidas especiais de correção, pois a reação tende a se estabilizar, conforme comportamento previsto por modelos numéricos, confirmado nos últimos anos (FORADADA, 2005; OLIVEIRA *et al.* 2013).

Figura 2 - (A) pilar e (B) parede da Barragem de Graus, na Espanha.



Fonte: adaptado de GOMIDES (2009).

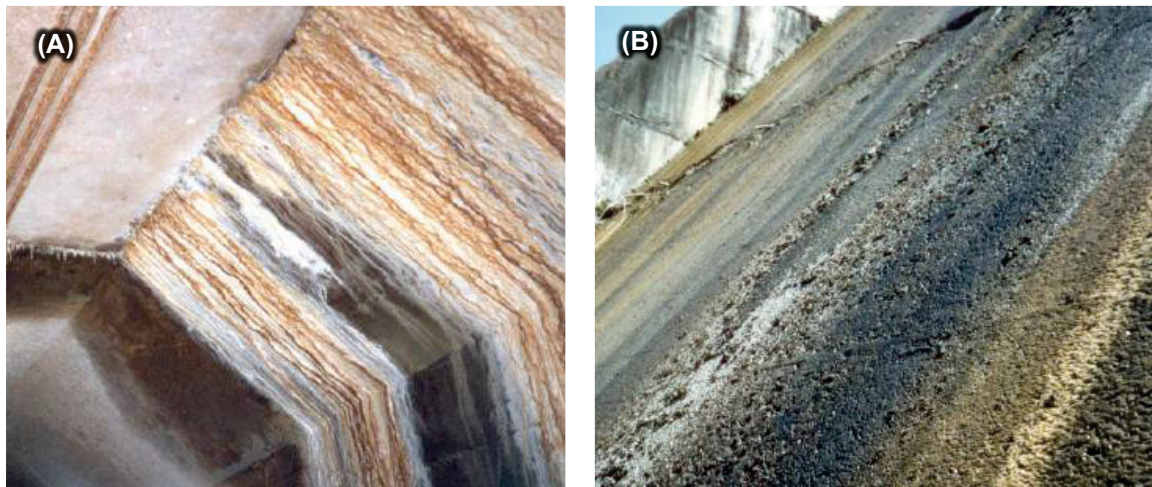
O primeiro caso de estrutura utilizando agregados contaminados com sulfetos relatado no Brasil refere-se à barragem do Rio Descoberto, inaugurada em 1974, em Brasília. As primeiras manifestações patológicas (pontos de vazamento de água na face à jusante e no interior da galeria da barragem) foram constatados poucos anos após o

¹ MARTÍNEZ, J.M; AGUADO, A; AGULLÓ, L; VÁZQUEZ, E; Diagnosis of the behaviour of the Graus and Tabescan dams. In: **17th International Congress on Large Dams**, Vienna, Austria, 175 pp, 1991.

enchimento do reservatório. Ao longo do tempo, observou-se o aparecimento de fissuras largas e orientadas nesta face, que contribuíram para intensificar o vazamento, o qual atingiu vazão média em torno de 50 L/s e originou planos de percolação e lixiviação ao longo da barragem, conforme ilustrado na Figura 3.

Estudos revelaram que os principais problemas na estrutura da barragem do Rio Descoberto resultaram da oxidação da pirita presente no agregado e nas rochas de fundação da estrutura, que tornaram a água do reservatório ácida, além de alguns problemas executivos. Inicialmente, foi realizado processo de recuperação por meio de sistemas combinados de injeção e drenagem, porém, sem êxito. A barragem do Rio Descoberto só foi plenamente recuperada após a execução de uma parede diafragma e injeção de poliuretano e calda de cimento na estrutura de concreto (KIFFURI, 2003; GOMIDES, 2009; BATISTA, 2013).

Figura 3 - Vazamentos, manchas e desintegração do concreto (A) no interior da galeria e (B) na face à jusante da Barragem do Rio Descoberto.



Fonte: adaptado de KIFFURI (2003).

Apesar do destaque para obras hidráulicas (pontes e barragens), existem relatos da ocorrência do ISA em blocos de fundação de obras de menor porte. Com o objetivo de reduzir custos de construção, foram utilizados agregados provenientes de minas de minério de ferro contaminados com sulfetos em edificações nas regiões de Cornwall e Devon, sudoeste da Inglaterra, no período de 1900-1950. A partir de 1970, tais edificações apresentaram severos estágios de deterioração, sendo a maioria delas demolidas antes de completarem 50 anos. Durante a década de 1980, os desastres ganharam destaque na mídia provocando uma desvalorização dos imóveis construídos durante o período. Isto posto, o *Royal Institute of Chartered Surveyors* (RICS) criou, em

1985, uma comissão que tinha por objetivo investigar os processos de degradação envolvidos (LUGG e PROBERT, 1996). Entre os anos 2004 e 2008, blocos de fundações de cerca de 1000 casas em *Trois-Rivières* (Quebec - Canadá) apresentaram rápida deterioração, entre três e cinco anos após a conclusão das construções (Figura 4). Isto ocorreu em virtude da utilização de agregados contaminados com minerais de sulfeto de ferro, principalmente pirita e pirrotita (RODRIGUES *et al.* 2012).

Isso posto, o desenvolvimento de compostos cimentícios capazes de mitigar as ações do ISA, na sua concepção, possui significativa importância, já que a produção de um material mais durável é apresentada como uma alternativa para a redução dos impactos ambientais, configurando um conceito fundamental dentre os que embasam a sustentabilidade das construções, integrando maior vida útil e menor impacto ambiental (PINKOSKI e OLIVEIRA, 2016). Portanto, o estudo acerca da utilização de materiais capazes de reduzir os impactos do ataque interno por sulfatos resultará em benefícios técnicos, econômicos e socioambientais.

Figura 4 - Fissuras em na fundação de edificações residenciais em *Trois-Rivières* (Quebec - Canadá).



Fonte: RODRIGUES *et al.* (2012).

Dessa forma, o uso de AC interfere diretamente na integridade de compostos cimentícios, visto que, devido sua natureza altamente hidrofílica, esses produtos são capazes de reagir com água, partículas de cimento e fases solúveis da hidratação do cimento, como o Ca(OH)_2 , formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H), carbonato de cálcio (CaCO_3) e outros compostos redutores de permeabilidade (FERRARA *et al.* 2014; ROIG-FLORES *et al.* 2016; TAKAGI *et al.* 2018A; ESCOFFRES *et al.* 2018). Dessa forma, o uso de adições cristalizantes pode funcionar como uma barreira para a entrada de água e oxigênio no interior da estrutura, reduzindo a taxa de oxidação da pirita.

Simultaneamente, o emprego de fibras auxilia no controle da quantidade e dimensão das fissuras em compostos cimentícios, pois atuam como pontes na região danificada, transferindo tensões e aumentando a eficiência do material após o aparecimento da primeira abertura (HOMMA *et al.* 2009; BHUTTA *et al.* 2019). Conseqüentemente, há um aumento na capacidade de absorção de energia e redução da propagação e expansão das fissuras formadas. Dessa forma, as fibras têm sido utilizadas como meio de aumentar a ductilidade e promover a recuperação da resistência mecânica de materiais cimentícios (NISHIWAKI *et al.* 2012; CASTOLDI *et al.* 2019). Nesse contexto, fibras com reduzidas dimensões (microfibras) absorvem cargas e promovem a formação de diversas microfissuras, ao invés de fissuras localizadas com maior dimensão (HOMMA *et al.* 2009; NISHIWAKI *et al.* 2012).

Com relação às fibras poliméricas, estas atuam como um núcleo de precipitados em compostos cimentícios, pois sua alta polaridade (OH^-) confere ao material a capacidade de atrair íons, favorecendo a precipitação de compostos em torno de si (NISHIWAKI *et al.* 2012; EL-NEWIHY *et al.* 2018). Com relação as fibras poliméricas, a MF-PP promove um aumento na porosidade da matriz cimentícia devido à retenção de água em sua superfície, visto que é um material com característica hidrófoba (CHOI *et al.* 2016; ALAMEER *et al.* 2020). Logo, o uso de MF-PP pode reduzir os impactos do ISA devido ao aumento da porosidade da matriz cimentícia, fornecendo espaços para a consolidação de produtos das reações, além de fomentar a recombinação química dos materiais, atuar como um ponto de nucleação de produtos e dificultar a abertura e expansão de fissuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

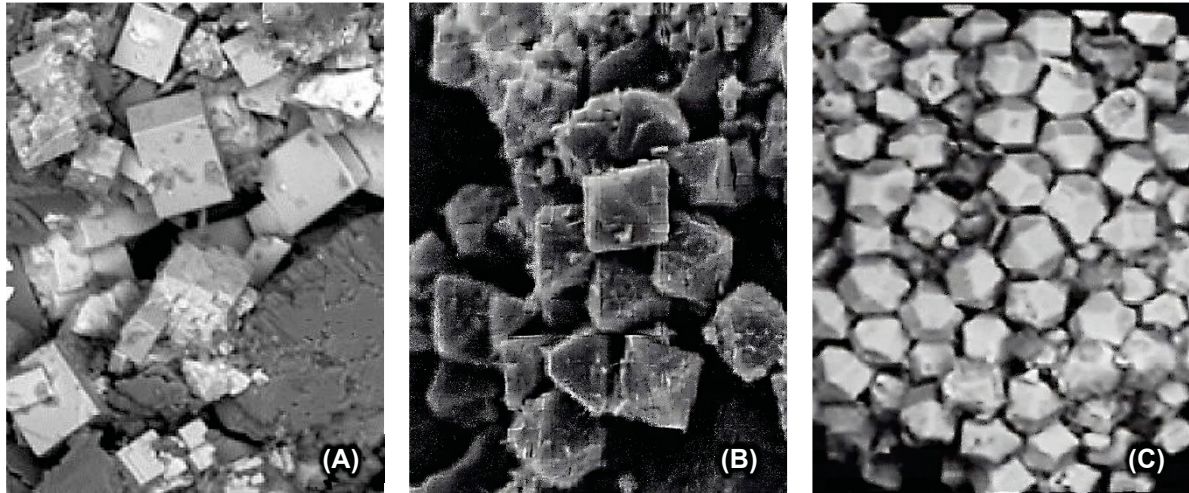
A durabilidade é a capacidade de um material em resistir às intempéries ou qualquer processo de degradação, preservando sua integridade original quando exposta ao ambiente para o qual foi projetada (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Dessa forma, a durabilidade não pode ser classificada como uma característica do material, mas sim, como resultado da interação do material com o meio em que está inserido e às condições de uso, operação e manutenção (MEDEIROS *et al.* 2011). Logo, a durabilidade está relacionada ao desempenho satisfatório para o qual o material foi projetado, mantendo-se íntegro durante o serviço no qual está sendo empregado.

A durabilidade de compostos cimentícios deve ser encarada de forma sistêmica e abrangente, resultante de ações coordenadas e realizadas em todas as etapas do processo construtivo: concepção; planejamento; projeto; seleção de materiais e componentes; execução propriamente dita e, principalmente, durante a etapa de uso da estrutura (MEDEIROS *et al.* 2011). Dentre as recomendações para se ter um material durável destaca-se a necessidade de utilizar materiais selecionados de forma criteriosa, de modo a evitar agentes agressivos ao composto cimentício durante sua produção e efetivar dosagens adequadas às necessidades do material, considerando o ambiente no qual está inserido (AMORIM, 2010). Nesse contexto, um dos principais processos de degradação que afeta a durabilidade de compostos cimentícios e que requer atenção durante a produção é o ISA devido à oxidação de minerais contendo sulfeto, em especial a pirita.

2.1 OXIDAÇÃO DA PIRITA - SULFETO DE FERRO

A pirita (FeS_2) é um dos minerais de sulfeto de ferro mais comuns na natureza, sendo encontrado em diversas regiões, em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas ou junto a outros sulfatos (JANZEN *et al.* 2000; FONSECA E BASIC, 2014). A pirita apresenta em sua constituição cerca de 46,6% de ferro e 53,4% de enxofre, podendo ainda conter frações de níquel (Ni), cobalto (Co), ouro (Au) e cobre (Cu). A coloração deste mineral é amarelo-dourada, apresentando estrutura isométrica, sendo a forma cúbica (Figura 5A) a mais comum, podendo também aparecer como octaedro (Figura 5B) e piritoedro ou dodecaedro de faces pentagonais (Figura 5C) (GOMIDES, 2009; KLEIN e DUTROW, 2012; NAVARRO *et al.* 2017).

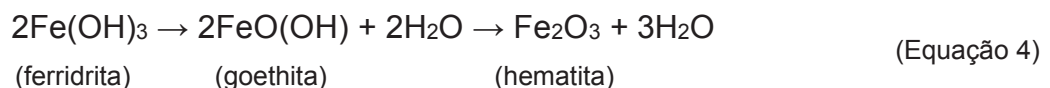
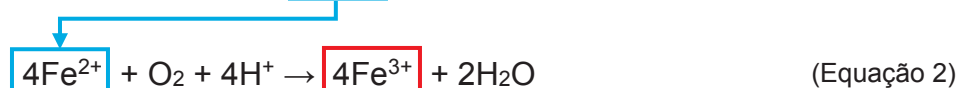
Figura 5 - Variedades morfológicas mais comuns da pirita, sendo (A) cúbica, (B) octaedro e (C) piritóedro ou dodecaedro de faces pentagonais.



Fonte: adaptado de DRAKE *et al.* (2013); JACOPS (2018); SOLIMAN e EL GORESY (2012).

As reações de oxidação da pirita são amplamente discutidas na literatura (CASANOVA *et al.* 1996; CHANDRA e GERSON, 2010; OLIVEIRA *et al.* 2013; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.* 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013; CHIRITĂ e SCHELEGEL, 2017; MAHONEY *et al.* 2019; WANG *et al.* 2019A). A pirita oxida-se na presença de água e oxigênio, produzindo íons ferroso (Fe^{2+}) e sulfato (SO_4^{2-}) e liberando íons hidrogênio (H^+), reduzindo o pH de seu entorno, conforme a Equação 1.

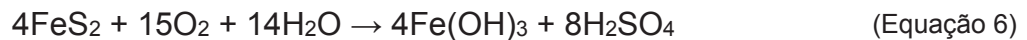
A reação subsequente é a oxidação dos íons ferroso (Fe^{2+}) para íons férrico (Fe^{3+}), um estado de menor energia, portanto, mais estável no ambiente, conforme descrito na Equação 2. Sob condições alcalinas, como em compostos cimentícios, os íons férrico hidrolisam, de acordo com a Equação 3, formando hidróxido de ferro ou ferridrita [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Eventualmente, a desidratação da ferridrita pode causar a precipitação da goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e posteriormente da hematita (Fe_2O_3), conforme Equação 4 (LEE *et al.* 2005; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).



Além disso, devido à redução do pH em torno do agregado, a pirita também pode ser oxidada pelos íons férrico, diferentemente das reações anteriores, nas quais o oxigênio atua como agente oxidante. Dessa forma, após o processo de oxidação da pirita pelo oxigênio (O₂), que libera íons ferroso, um ciclo de reação é estabelecido, no qual os íons férrico produzidos promovem a oxidação da pirita, gerando íons ferroso e acidez (H⁺), conforme a Equação 5.



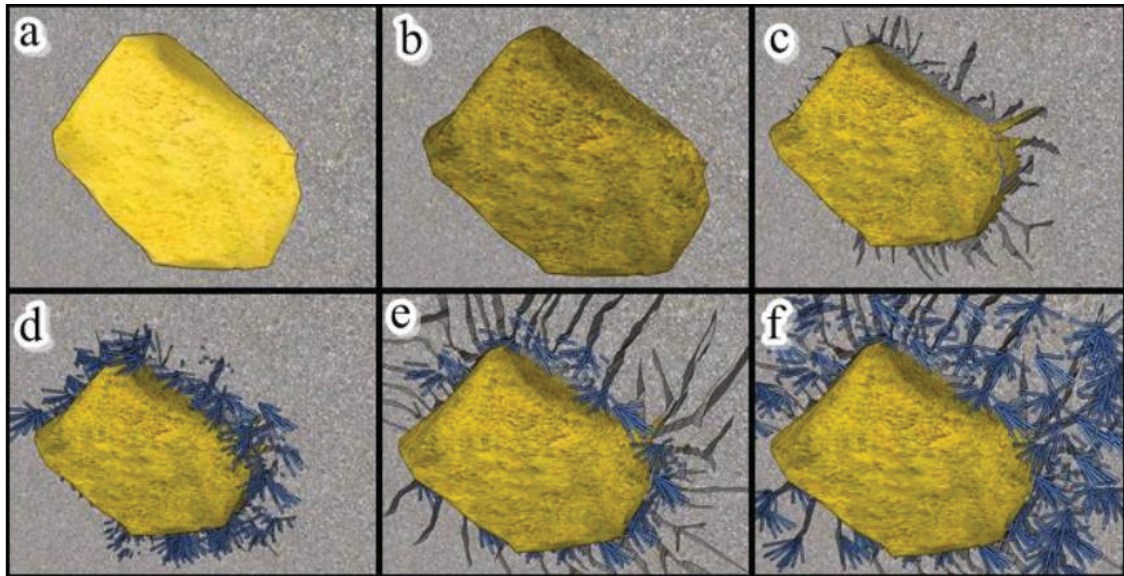
Em resumo, a reação de oxidação da pirita é representada pela Equação 6. A oxidação da pirita promove uma “expansão primária” nos compósitos cimentícios, principalmente devido a formação do hidróxido de ferro (CASANOVA *et al.* 1996; LEE *et al.* 2005; OLIVEIRA *et al.* 2013), sendo uma expansão relativamente pequena, porém relevante, visto que cerca de 70% do volume de compostos cimentícios é formado por agregados (CASANOVA *et al.* 1996). A oxidação da pirita resulta em hidróxido de ferro precipitado e ácido sulfúrico que, em solução aquosa, hidrolisa e disponibiliza íons sulfato para interagir com os compostos hidratados do cimento Portland, configurando o ISA.



2.2 ATAQUE POR SULFATOS DEVIDO À OXIDAÇÃO DA PIRITA

O mecanismo de degradação do concreto por meio da expansão devido ao ISA é ilustrado na Figura 6. O sulfeto presente nos agregados (Figura 6A) oxida-se, liberando íons ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) e sulfato (SO₄²⁻) (Figura 6B). Isso gera um ligeiro aumento de volume (“expansão primária”), resultando em uma tensão interna inicial no material, devido a formação de hidróxidos de ferro (Figura 6C) (CASANOVA *et al.* 1996; LEE *et al.* 2005; OLIVEIRA *et al.* 2013; PEREIRA, 2015). Os produtos resultantes da hidratação do cimento reagem com os íons sulfato disponíveis nos poros do composto cimentício, formando etringita, gipsita e, eventualmente, taumasita (CaCO₃.CaSiO₃.CaSO₄.15H₂O), conforme Figura 6D, gerando um aumento de volume e, conseqüentemente, a fissuração do material (Figura 6E) (FORADADA, 2005; RODRIGUES *et al.* 2012; OLIVEIRA *et al.* 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014; PEREIRA *et al.* 2014; CAMPOS *et al.* 2016). As fissuras tendem a ser preenchidas com novos compostos expansivos dando sequência a reação, culminando na total degradação do material (Figura 6F).

Figura 6 - Mecanismo de degradação de compostos cimentícios contendo agregados contaminados com sulfetos.



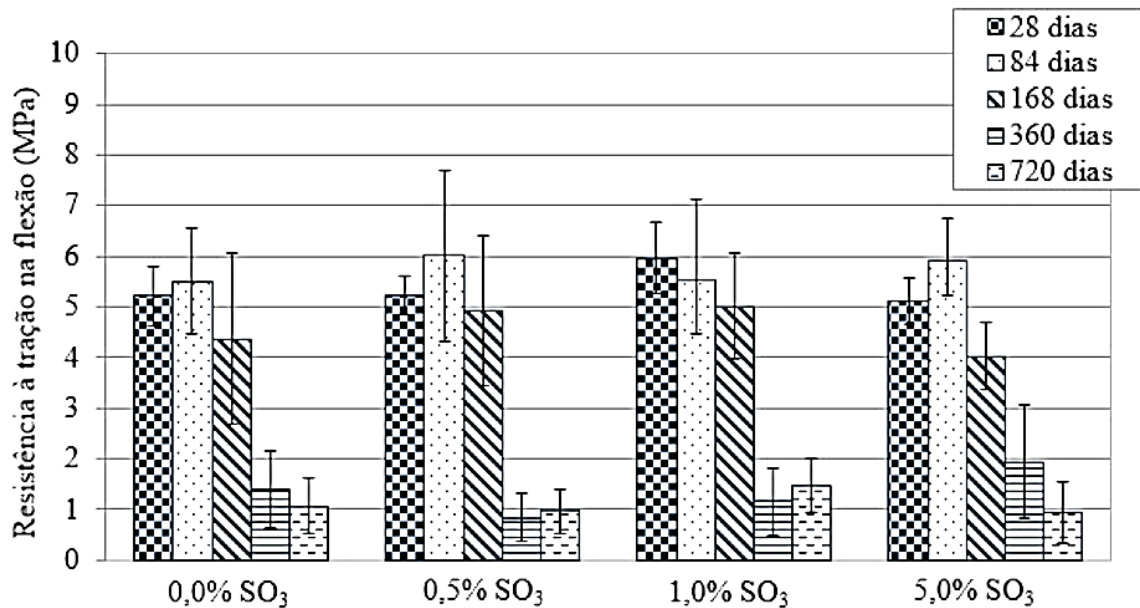
Fonte: PEREIRA (2015).

O ISA gera fissuras em mapa nos compostos cimentícios, assim como manchas superficiais de cor marrom, em virtude da oxidação dos sulfetos e formação de hidróxido de ferro, além de eflorescências oriundas das fases formadas durante o processo. O material apresenta, ainda, uma redução no pH, sendo que em casos extremos pode ocorrer intumescimento e deslocamento do composto (GOMIDES *et al.* 2005; GOMIDES *et al.* 2007; DUCHESNE e FOURNIER, 2013). Se os poros dos compostos cimentícios forem suficientes para alocar os produtos da reação do ISA, ocorrerá a colmatação dos mesmos e não haverá expansão, podendo, inclusive, ocorrer um aumento na resistência mecânica dos materiais. Caso contrário, o concreto se degrada pela formação de produtos com grande volume molecular, se comparado aos componentes da matriz cimentícia, tornando o material propício ao surgimento de fissuras (PEREIRA *et al.* 2016).

Logo, o comportamento típico verificado no ataque por sulfatos, é um ligeiro aumento de resistência durante os estágios iniciais, devido a densificação da microestrutura. Posteriormente, ocorre a redução da coesão e perda progressiva de resistência, rigidez e massa (ARAÚJO, 2008; PEREIRA, 2015). Além disso, a progressão do ataque pode promover a formação de um caminho preferencial para a entrada de contaminantes, os quais podem acelerar os processos que já estão ocorrendo ou desencadear novas reações de deterioração (PEREIRA *et al.* 2016). A Figura 7 ilustra este comportamento, apresentando a resistência à compressão axial de pastas

submetidas a ciclos de molhagem-secagem, confeccionadas com uma composição de 65% de cimento Portland CP-V ARI e 35% de cinza volante; e diferentes teores de contaminação por pirita, em relação à % de SO_3 (CAPRARO, 2019).

Figura 7 - Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem, em função do teor de pirita.



Fonte: CAPRARO (2019).

2.2.1 Produtos resultantes do ataque interno por sulfatos

São observadas três reações inerentes ao ataque por sulfatos em compostos cimentícios, resultado da interação entre os íons sulfato e a pasta de cimento Portland. A primeira é referente a formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pela reação entre sulfatos resultantes da oxidação da pirita, disponíveis na forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4), e o hidróxido de cálcio (portlandita), podendo ainda ser formada devido à decomposição da etringita (HOPPE FILHO *et al.* 2014; CAMPOS *et al.* 2016).

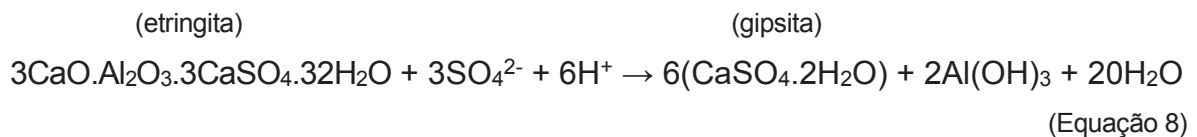
Outra reação é a formação de etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), a qual ocorre por meio da combinação da gipsita formada inicialmente com 3 compostos distintos: aluminato tricálcico (C_3A); aluminato de cálcio hidratado e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (CAMPOS *et al.* 2016; PEREIRA, 2018). Por fim, há a reação de formação da taumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) pela combinação da gipsita e do carbonato de cálcio (CaCO_3) e deterioração do gel C-S-H (SANTHANAM *et al.* 2001; WERITZ *et al.* 2009; HOSSACK e THOMAZ, 2015).

2.2.1.1 Formação de gipsita

Após a oxidação dos sulfetos, ocorre a formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) resultante da reação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) com o hidróxido de cálcio (portlandita) da pasta de cimento (Equação 7). A gipsita pode reagir com as diferentes fases de aluminatos de cálcio presentes na matriz cimentícia, para formar ettringita e/ou taumasita (GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.* 2010; HOPPE FILHO *et al.* 2014; CAMPOS *et al.* 2016). A formação de gipsita está acompanhada de perda de adesão e resistência, lascamento e expansão (PEREIRA *et al.* 2016). Além disso, a reação do ácido sulfúrico com a portlandita promove redução do pH da pasta, facilitando a ação de outros mecanismos deletérios aos compostos cimentícios, tais como carbonatação e a corrosão de armaduras (CAPRARO, 2019).



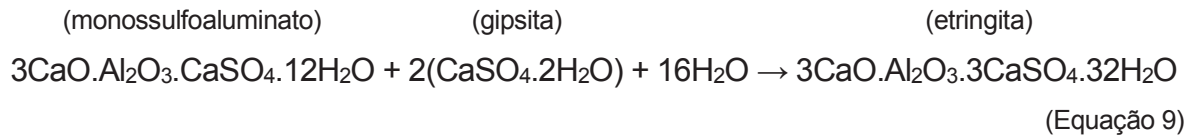
A etringita é o principal composto em ambientes cujo pH varia entre 10,5 e 11,5. Contudo, em ambientes com pH menor que 10,5 os cristais de etringita sofrem decomposição, dando origem à gipsita e alumina hidratada [2Al(OH)_3]. Desse modo, a gipsita será o produto predominante quando o pH do sistema no qual ela se encontra for menor que 10,5 (CASANOVA *et al.* 1996; SANTHANAM *et al.* 2001). Isso posto, a evolução da oxidação dos sulfetos promove a formação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conforme a Equação 8, devido à redução do pH da matriz cimentícia (AYORA *et al.* 1998).



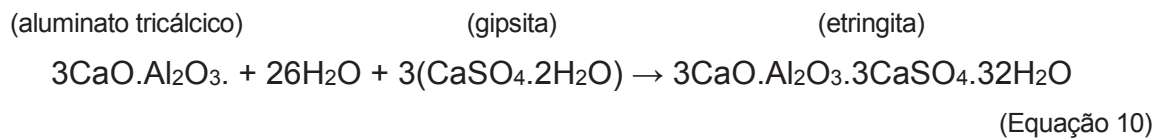
2.2.1.2 Formação de etringita

Durante o processo de hidratação do cimento, a etringita primária é um composto estável, em função da presença de íons sulfato na forma de gipsita (componente do cimento Portland). Contudo, caso o sulfato seja majoritariamente consumido, a etringita é convertida em monossulfoaluminato, sendo esta uma reação reversível. Logo, a disponibilidade de sulfato devido a oxidação da pirita, em conjunto

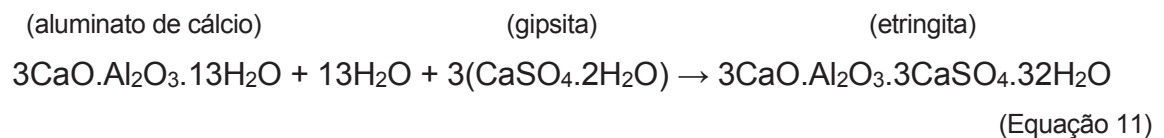
com a presença de água, promove a formação de etringita secundária por meio da recombinação do monossulfoaluminato, conforme a Equação 9 (CASANOVA *et al.* 1997; COLLEPARDI, 2003; GUTIÉRREZ-PADILLA *et al.* 2010; CAMPOS *et al.* 2016).



A concentração de íons cálcio (Ca^{2+}), hidroxila (OH^-) e hidroxialuminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, provenientes do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminato originadas durante a hidratação do cimento, interfere diretamente na formação de etringita secundária (AYORA *et al.* 1998; MEHTA e MONTEIRO 2014; PEREIRA, 2018). Além disso, em ambientes com pH por volta de 12,5 (característico de compostos cimentícios) os sulfatos derivados da oxidação da pirita (H_2SO_4 e $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reagem com o aluminato tricálcico (C_3A) não hidratado, de maneira semelhante ao processo de hidratação do cimento, precipitando na forma de etringita, conforme a Equação 10, (DUCHESNE e FOURNIER, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014; PEREIRA *et al.* 2016).



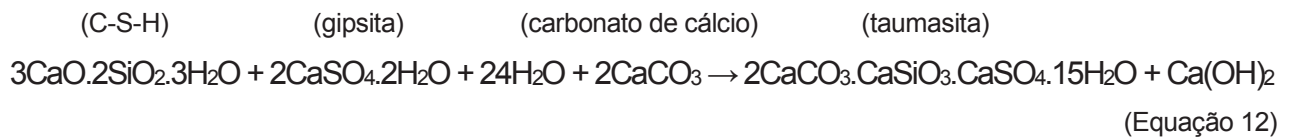
Simultaneamente, ocorre a dissolução do aluminato de cálcio hidratado ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$). O aumento da concentração de íons cálcio e hidroxialuminato, em presença de sulfato ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), favorece a formação de etringita, conforme a Equação 11 (AYORA *et al.* 1998; COLLEPARDI, 2003; CAMPOS *et al.* 2016).



2.2.1.3 Formação de taumasita

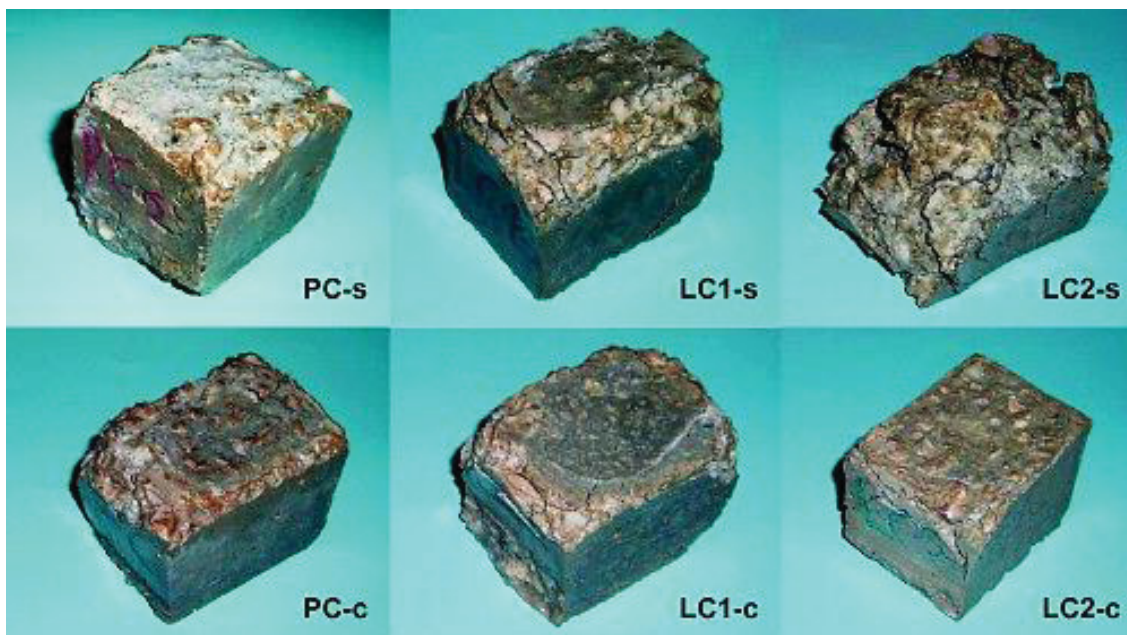
A taumasita é um cristal em formato acicular, semelhante a etringita (HOSSACK e THOMAZ, 2015; PEREIRA, 2018). Para a formação desta, é necessário a combinação entre gipsita e carbonato de cálcio e consumo do C-S-H, conforme a Equação 12 (COLLEPARDI, 2003; CAPRARO, 2019). A formação da

taumasita faz com que o composto cimentício tenha um decréscimo em sua resistência e se transforme em um produto pastoso e sem coesão, devido à dissolução do C-S-H, o que confere a este ataque um dos mais severos efeitos à matriz cimentícia (WERITZ *et al.* 2009; PEREIRA *et al.* 2016). A Figura 8 apresenta concretos expostos à solução 1,8% de sulfato de magnésio (MgSO₄) à 5 °C, variando-se a composição dos mesmos (Tabela 2), evidenciando a ação da taumasita no ataque por sulfatos (SKARAPOULOU *et al.* 2012).



Para ocorrência da taumasita, é necessário ambiente com alta umidade e baixa temperatura (entre 5°C a 15°C), além da disponibilidade de íons carbonato (CO₃²⁻) e sulfato (SANTHANAM *et al.* 2001). A formação da taumasita é favorecida em baixas temperaturas em função da menor solubilidade do composto em si e da maior solubilidade do CO₂ e portlandita à medida que a temperatura diminui (CRAMMOND, 2003). Entretanto, a taumasita pode se formar em ambientes com temperaturas acima de 15 °C, pois a taumasita permanece estável entre 20 e 40 °C e decompõe-se a cerca de 110 °C. Contudo, tal reação ocorre em uma taxa menor, se comparada a ambientes com baixas temperaturas (BASSUONI e NEHDI, 2009; HOSSACK e THOMAZ, 2015).

Figura 8 - Concretos expostos durante 34 meses à solução 1,8% de sulfato de magnésio (MgSO₄) à 5 °C.



Fonte: SKARAPOULOU *et al.* (2012).

Tabela 2 - Composição dos concretos expostos à solução 1,8% de MgSO₄ à 5 °C

Tratamento	Aglomerante	Agregado miúdo	Teor superplastificante (kg/m ³)
PC-s	100% clínquer		0,74
LC1-s	85% clínquer + 15% filler calcário	Areia silicosa	0,74
LC2-s	70% clínquer + 30% filler calcário		1,39
PC-c	100% clínquer		0,52
LC1-c	85% clínquer + 15% filler calcário	Areia calcária	0,52
LC2-c	70% clínquer + 30% filler calcário		0,78

Fonte: adaptado de SKARAPOULOU *et al.* (2012).

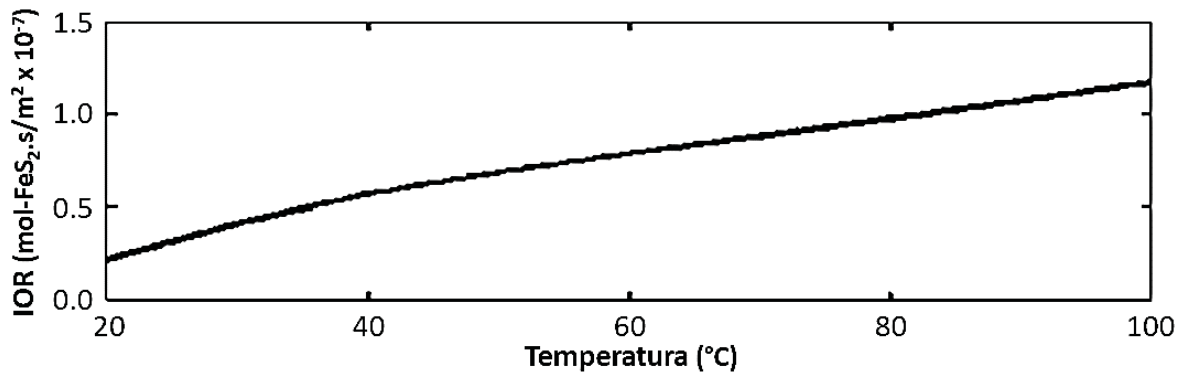
2.2.2 Fatores que influenciam o ataque interno por sulfatos

Os principais fatores que interferem e aceleram o processo de alteração dos sulfetos, são: umidade, oxigênio, temperatura, morfologia e superfície específica dos sulfetos, teor de ferro nos sulfetos, pH do sistema e presença de bactérias (GOMIDES *et al.* 2005; ARAÚJO, 2008; PEREIRA, 2018). Ressalta-se que estes fatores tendem a agir de forma conjunta sobre o sistema, tornando o estudo dos fatores associados muito importante para a compreensão do tema.

O processo de oxidação da pirita e de outros sulfetos depende, inicialmente, da presença do oxigênio e umidade (GOMIDES *et al.* 2005; GOMIDES *et al.* 2007; PEREIRA *et al.* 2014, OLIVEIRA *et al.* 2014; PEREIRA *et al.* 2016). O sulfeto de ferro oxida-se quando exposto ao oxigênio e na presença de umidade formando sulfatos e hidróxidos de ferro. O processo de oxidação resulta em uma redução no pH do sistema (MOURA, 2012). O efeito de oxigênio na velocidade de oxidação está diretamente relacionado com a concentração e a forma de interagir: como soluto na solução ou como gás atmosférico. Quando o oxigênio está dissolvido, a oxidação é mais agressiva, em função das características de absorção na superfície da pirita (HOLMES e CRUNDWELL, 2000; GOTO *et al.* 2016).

De uma maneira geral, o aumento da temperatura intensifica as reações, em virtude da maior dissolução da pirita (ARAÚJO *et al.* 2008; MOURA, 2012; SANTOS, 2015). A velocidade de oxidação dos sulfetos pode duplicar com um aumento de temperatura na ordem de 10 °C (JANZEN *et al.* 2000; BELZILE *et al.* 2004). A Figura 9 apresenta a taxa inicial de oxidação da pirita (*Initial Oxidation Rate* - IOR) em função da temperatura, para partículas de 100 µm de diâmetro, pressão de 0,2 atm. e 25% de saturação (WANG *et al.* 2019A).

Figura 9 - Taxa inicial de oxidação (IOR) da pirita em função da temperatura.



Fonte: adaptado de WANG *et al.* (2019A).

Um aumento na temperatura promove maior adsorção dos íons sulfato (SO_4^{2-}) na pasta de cimento hidratada, devido a dessorção parcial dos íons hidroxila (OH^-), localizados na superfície do C-S-H, gerando pontos de fixação de íons agressivos (SOUZA, 2006). Dessa forma, a temperatura atua como um catalisador do ISA, reduzindo o tempo de indução da reação. Em barragens, o efeito da temperatura é variável, visto que existem grandes áreas expostas às intempéries. Além disso, em grandes estruturas, a grande variação térmica, pode criar um ambiente favorável à ação desta variável (SANTHANAM *et al.* 2002; BELZILE *et al.* 2004).

A morfologia dos sulfetos influencia o processo de oxidação, quando o mineral possui tamanho maior que 20 μm (PYE e MILLER, 1990; DIVET e DAVY, 1996² *apud* GOMIDES, 2009). A pirita pode se oxidar com extrema rapidez, em um período de dias ou semanas, se esse mineral estiver presente no agregado na forma de um aglomerado de pequenas partículas esféricas, denominada pirita framboidal (Figura 10A). A presença dessa morfologia é atribuída principalmente à ação de microrganismos (PYE e MILLER, 1990; GOMIDES *et al.* 2005). O espectro EDS da pirita framboidal (Figura 10B) evidencia a ocorrência de ferro-enxofre.

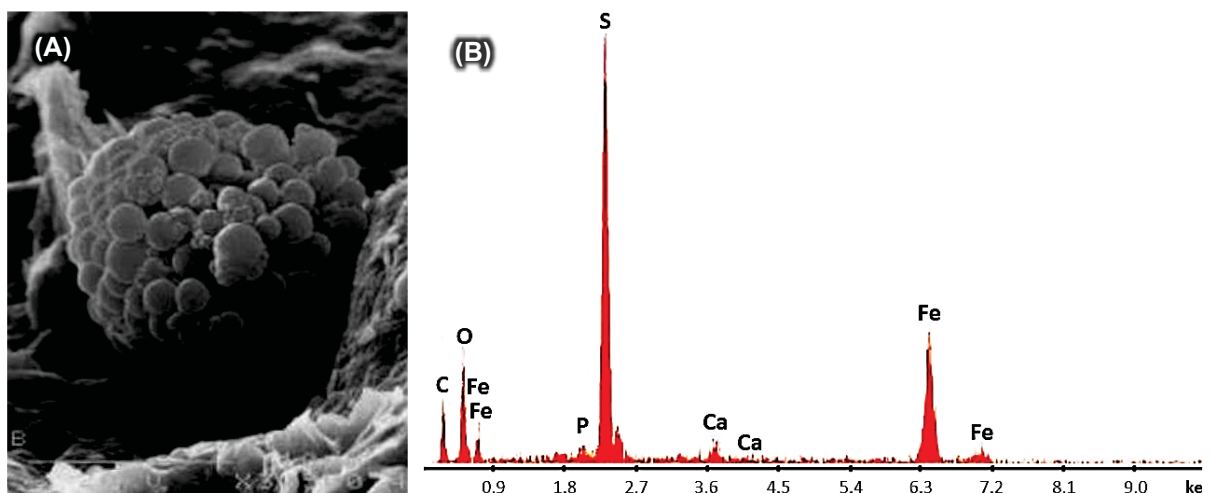
A superfície específica dos grãos interfere na taxa de oxidação de sulfetos (LUGG e PROBERT, 1996; GOMIDES, 2009). Este é o principal fator responsável pela velocidade de reação de oxidação dos sulfetos. Desse modo, quanto maior a superfície específica do sulfeto, mais rápido o processo de oxidação e, conseqüentemente, o desenvolvimento de reações expansivas no interior do composto cimentício (CASANOVA *et al.* 1996, CASANOVA *et al.* 1997; GOMIDES *et al.* 2005). Isso ocorre devido à maior superfície disponível para adsorção de íons e transferência de elétrons

² DIVET, M; DAVY, J. P. Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton. **Bulletin Laboratoires des Ponts et Chaussées**. v. 204, pp. 97-107, 1996.

durante a oxidação (SANTOS, 2015). A Figura 11 representa a influência do diâmetro das partículas na taxa de oxidação da pirita, sendo esta característica inversamente proporcional à superfície específica (WANG *et al.* 2019A).

Quanto maior a proporção de ferro nos sulfetos, maior será a cinética da reação de oxidação, sendo mais nociva a utilização desse material em compostos cimentícios (AGUADO *et al.* 1996). Nesse contexto, a presença de pirrotita pode ser mais agressiva à compostos cimentícios, visto que o material possui um teor de ferro 36% maior, em comparação com a pirita. Em ambientes cujo pH for inferior a 4, o íon férrico é o principal responsável por desencadear as reações de oxidação dos sulfetos (JANZEN *et al.* 2000; BELZILE *et al.* 2004). Apesar do caráter básico de compostos cimentícios, durante as reações de oxidação, pode-se criar um microclima com menor alcalinidade em torno dos agregados devido à liberação de íons hidrogênio. Nessas regiões o íon férrico é o composto responsável pelo prosseguimento das reações de oxidação do mineral (CASANOVA *et al.* 1996; LEE *et al.* 2005; PEREIRA *et al.* 2014).

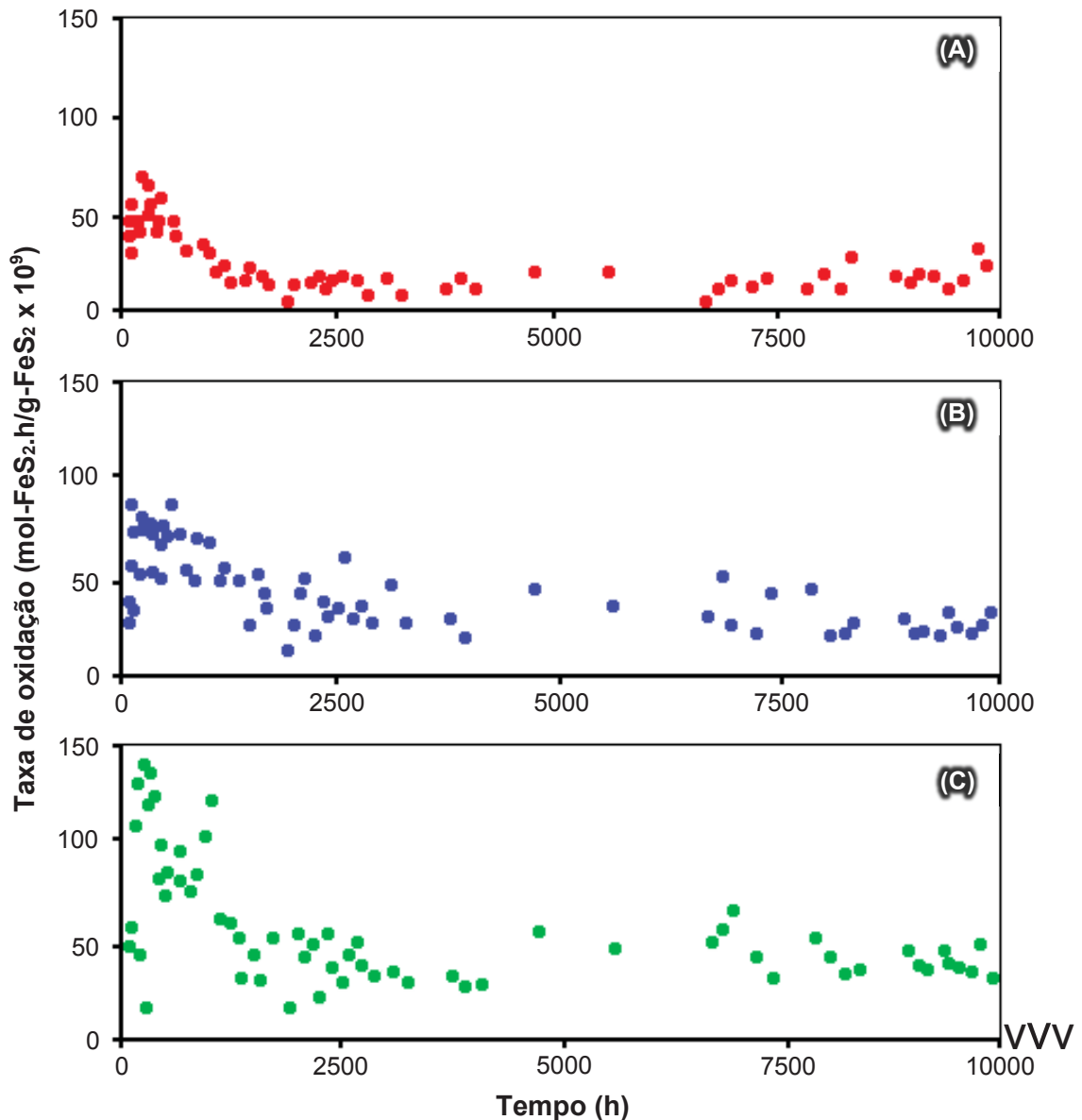
Figura 10 - Aspecto microestrutural da pirita framboidal, sendo (A) micrografia e (B) espectro EDS.



Fonte: adaptado de CZEREWKO *et al.* (2003).

Valores de pH superiores a 10 causam instabilidade nos compostos a base de sulfetos, sendo que a reação de oxidação dos sulfetos é catalisada em condições em que o pH varia entre 12,5 e 13,7, tendo o oxigênio como principal agente oxidante (GOTO *et al.* 2016). Contudo, quando o pH fica no intervalo entre 7,5 e 8,5, a oxidação passa a depender principalmente da dimensão dos grãos de sulfetos e da quantidade de oxigênio disponível (AGUADO *et al.* 1996; CASANOVA *et al.* 1997). Além do mais, as reações de oxidação dos sulfetos em ambientes com pH menor que 4 ocorrem tendo os íons férrico como agente oxidante (JANZEN *et al.* 2000; BELZILE *et al.* 2004).

Figura 11 - Taxa de oxidação da pirita ao longo do tempo, em função do diâmetro das partículas, sendo (A) 215 μm , (B) 108 μm e (C) 76 μm .



Fonte: adaptado de WANG et al. (2019A).

Mesmo sob condições alcalinas, como em compostos cimentícios, as reações de oxidação da pirita tendem a deixar o meio menos básico devido à liberação de íons hidrogênio (CASANOVA *et al.* 1996). O hidróxido de ferro [Fe(OH)₃] formado durante a oxidação dos sulfetos é estável em ambientes com pH maior que 7,0 (GOTO *et al.* 2016). Além disso, a formação de cristais de etringita é acelerada em ambientes cujo pH varia entre 10,5 e 11,5, sendo decompostos em gipsita caso estejam em poros com baixa alcalinidade (AYORA *et al.* 1998). Desse modo, a gipsita será o produto predominante quando o pH do sistema no qual ela se encontra for menor que 10,5 (CASANOVA *et al.* 1996; SANTHANAM *et al.* 2002).

A presença de algumas espécies de bactérias, mais especificamente da classe *Ferrobacillus* e *Thiobacillus*, podem agir como catalisadoras do processo de oxidação dos sulfatos (PYE e MILLER,1990; DUARTE, 2011). Nos minerais instáveis, como a pirita, não é necessária a presença de bactérias para que a reação ocorra de forma acelerada. Além do mais, não é comum a oxidação dos sulfetos por bactérias em compostos cimentícios, visto que estas agem em ambientes com altas temperaturas e valores de pH extremamente baixos, inferiores a 3,5 (JANZEN *et al.* 2000; BELZILE *et al.* 2004; DUARTE, 2011).

2.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS

Usualmente, a avaliação do ataque interno por sulfatos é realizada por meio de ensaios de variação dimensional e de resistência mecânica. Contudo, uma série de ensaios, como ensaios de transporte de massa (velocidade de pulso ultrassônico, resistividade elétrica) e análises microestruturais (MEV, DRX, FT-IR) podem ser utilizados no monitoramento do ataque. A Tabela 3 apresenta um resumo dos principais dados metodológicos para avaliação do ISA encontrados na literatura.

Cabe destacar que, mesmo na ausência de um procedimento normativo específico para monitoramento do ISA, o uso adaptado do ensaio de variação dimensional linear (VDL) é difundido entre os estudos recentes, além de ensaios de resistência mecânica e microestruturais (MEV/EDS e DRX). Além disso, destaca-se o uso de argamassa e pasta de cimento como material de estudo. Os tipos e teores de contaminação empregados apresentaram a maior variabilidade entre os fatores analisados: agregado naturalmente contaminado; contaminação artificial por pirita e sulfato de magnésio ($MgSO_4$) em solução, utilizado como água de amassamento em compostos cimentícios.

PEREIRA *et al.* (2016) monitoraram a variação dimensional e as modificações microestruturais de argamassas contendo 10% de pirita, em relação à massa de agregado miúdo, expostas ao ambiente atmosférico natural (temperatura entre 10 °C e 30 °C e UR entre 60% e 95%), durante 90 dias. As argamassas apresentaram contração durante os primeiros 42 dias, retornando ao comprimento inicial após 90 dias. Além disso, foi verificada a ocorrência de fissuração e a predominância na formação de cristais de gipsita aos 90 dias (Figura 12A). Também houve a formação de óxido de ferro sobre a superfície fraturada das argamassas aos 90 dias (Figura 12B), comprovando a ocorrência da oxidação da pirita.

Tabela 3 - Resumo dos ensaios de avaliação do ataque interno por sulfatos.

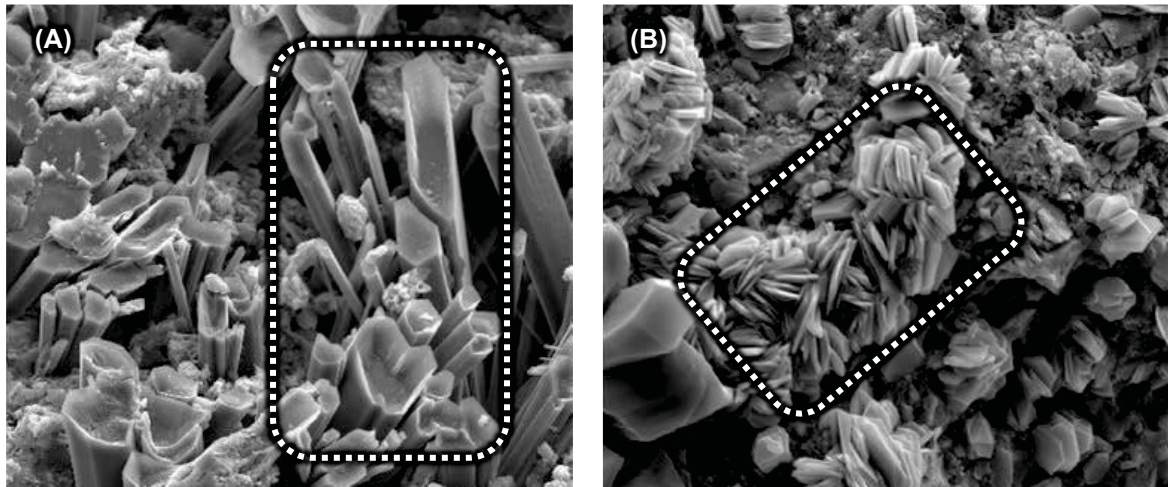
Artigo	Material estudo	Ligante	Tamanho CP	Tipo e teor contaminação	Exposição	Idade ensaio	Ensaio realizado
PEREIRA <i>et al.</i> (2016)	Argamassa	Portland CPII-F 32	Barras 2,5x2,5x28,5 cm	Pirita 10%	Cura NBR 13583: 2014 Ambiente natural (U.R 60-95% e 20 ± 10 °C)	Semanalmente 90 dias 42 e 90 dias	Variação dimensional NBR 13583: 2014 MEV/EDS
GAWWAD <i>et al.</i> (2017)	Pasta	SRC ¹ AAS	Cúbicos 2,5x2,5x2,5 cm Barras 2,5x2,5x28,5 cm	Solução MgSO ₄ 0%; 4%; 12% e 20%	Câmara úmida (U.R 99±5% e 23±2 °C)	1, 28 e 90 dias	Tempo de pega Compressão ASTM C109M: 2012 DRX, DTG e FT-IR
GENOVÉS <i>et al.</i> (2017)	Argamassa Pasta	CEM BL II/A-L 42,5-R 20%-35% calcário	Prismáticos 4x4x16 cm	Gesso teor de SO ₃ 0%; 1%; 1,5% e 2%	Totalmente submerso à 20 °C	Semanalmente 180 dias 90 e 180 dias (TG e MEV)	Velocidade ultrassom Módulo elasticidade dinâmico Frequência de ressonância ASTM C215-14: 2014
SANSANA <i>et al.</i> (2017)	Argamassa	Portland CPII-F 32	Barras 2,5x2,5x28,5 cm	Pirita 0% e 5%	Parcialmente submerso à 40 °C Totalmente submerso à 40 °C	Semanalmente 120 dias	Variação dimensional NBR 13583: 2014
GUIRGUIS <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	Vários ²	Barras 2,5x2,5x28,5 cm	Agregado natural ³ MAS - C1 - P	Ciclo molhagem-aquecimento 3 h ou 24h solução 6% NaClO 3 dias U.R 80 e 80 °C RODRIGUES <i>et al.</i> (2015)	Semanalmente 26 semanas	Variação dimensional DRX
CAPRARO <i>et al.</i> (2021)	Concreto	Portland CP IV Barras aço 8mm	Prismáticos 25x25x7 cm	Pirita (teor de SO ₃) 0%; 0,5%; 1% e 5%	Tanque aerado Ciclo molhagem-secagem semanal câmara seca (U.R 50±5% e 20 ± 2 °C)	Quinzenalmente 156 semanas	Densidade Potencial corrosão Resistividade elétrica (GECOR 10) MEV e DRX

Nota 1: SRC - cimento resistente à sulfatos (teor de C₃A<3,5%); AAS - escória alcali ativada (escória de alto-forno + 3% NaOH + 3% Na₂SiO₃).

Nota 2: foram utilizados os seguintes ligantes: cimento Portland comum (GU-PC), cimento de baixo calor de hidratação (LH-PC), cimento resistente à sulfatos (HSF-PC), cinza volante (FA), escória (S) e metacaulim (MK).

Nota 3: (MAS) agregado contaminado com sulfetos contendo um teor de 0,73-1,28% de enxofre; (C1) mineral de Ca-Mg(CO₃)₂ contendo um teor médio de 0,007% de enxofre; e (P) anortosito contendo aproximadamente 0% de enxofre
Fonte: AUTOR (2021).

Figura 12 - Microscopias da superfície fraturada de barras de argamassa aos 90 dias de exposição ao ambiente atmosférico natural, sendo (A) gipsita e (B) óxido de ferro.



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

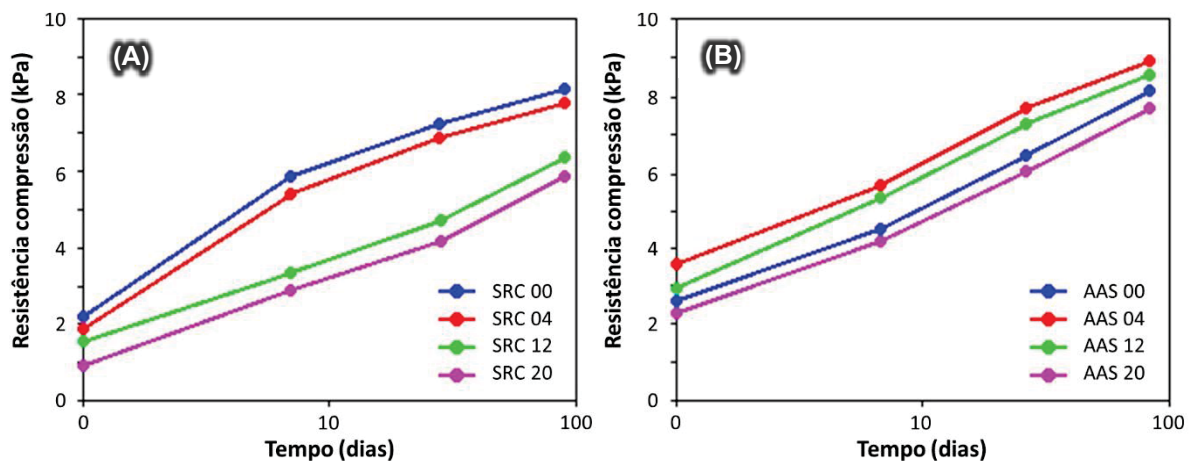
GAWWAD *et al.* (2016) estudaram a influência do cimento resistente à sulfatos (SRC) e da escória álcali-ativada (AAS) no ataque interno por sulfatos de pastas dosadas com diferentes teores de sulfato de magnésio (MgSO_4) em solução (0%, 4%, 12% e 20%). Para tanto, a escória de alto-forno foi misturada com 3% de hidróxido de sódio (NaOH) e 3% de silicato de sódio (Na_2SiO_3), em relação à massa de escória. Os resultados provaram que a escória álcali-ativada teve melhor desempenho na mitigação da reação sulfática interna se comparada com o cimento resistente à sulfatos:

- O aumento da concentração de MgSO_4 aumentou o tempo de pega de pastas contendo SRC. Isso ocorre devido à presença de íons sulfato, os quais reduzem a solubilidade de silicatos e aluminatos, retardando a hidratação do cimento resistente à sulfatos. Em contrapartida, o tempo de pega das amostras contendo AAS reduziu com o aumento da concentração de MgSO_4 . A interação instantânea entre o sulfato de magnésio e o silicato de sódio dá origem ao silicato de magnésio hidratado (M-S-H) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), compostos alcalinos que promovem a reação da escória de alto-forno.
- A presença de MgSO_4 reduziu a resistência à compressão das amostras contendo SRC (Figura 13A), devido à formação do M-S-H (composto com baixa capacidade de ligação, em comparação ao C-S-H) e de compostos expansivos, como a etringita e o hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Por outro lado, a presença de MgSO_4 aumentou a resistência à compressão das pastas contendo AAS, em função da formação de Na_2SO_4 , o qual também atua como ativador alcalino da escória de alto-forno. Contudo um alto teor de MgSO_4 (20%) promoveu a

formação excessiva de M-S-H, reduzindo a resistência à compressão das pastas contendo AAS (Figura 13B). A análise microestrutural confirmou a presença de etringita e $Mg(OH)_2$ nas amostras de SRC, enquanto que nas pastas contendo AAS verificou-se apenas a presença M-S-H e Na_2SO_4 .

GENOVÉS *et al.* (2017) avaliaram o uso de ensaios não destrutivos, como módulo de elasticidade dinâmico (MED) por meio da frequência de ressonância, conforme ASTM C215-14 (2014), e velocidade de pulso ultrassônico (VPU), na avaliação do ataque interno por sulfatos em argamassas e pastas de cimento contendo contaminação por gesso. A Figura 14 apresenta os resultados referentes ao ensaio de MED, VPU, variação dimensional e resistência à compressão. É possível verificar uma correlação entre os ensaios não destrutivos e os ensaios usuais (variação dimensional e resistência mecânica): a variação dimensional é inversamente proporcional às demais propriedades. Além disso, todos os ensaios revelaram a mesma tendência: o aumento na proporção de gesso prejudicou as propriedades dos compostos cimentícios, evidenciando a ocorrência da reação sulfática interna e comprovando a eficiência dos ensaios não destrutivos na avaliação deste mecanismo de deterioração.

Figura 13 - Resistência à compressão das amostras contendo (A) cimento resistente à sulfatos e (B) escória álcali-ativada, em função da concentração de $MgSO_4$.



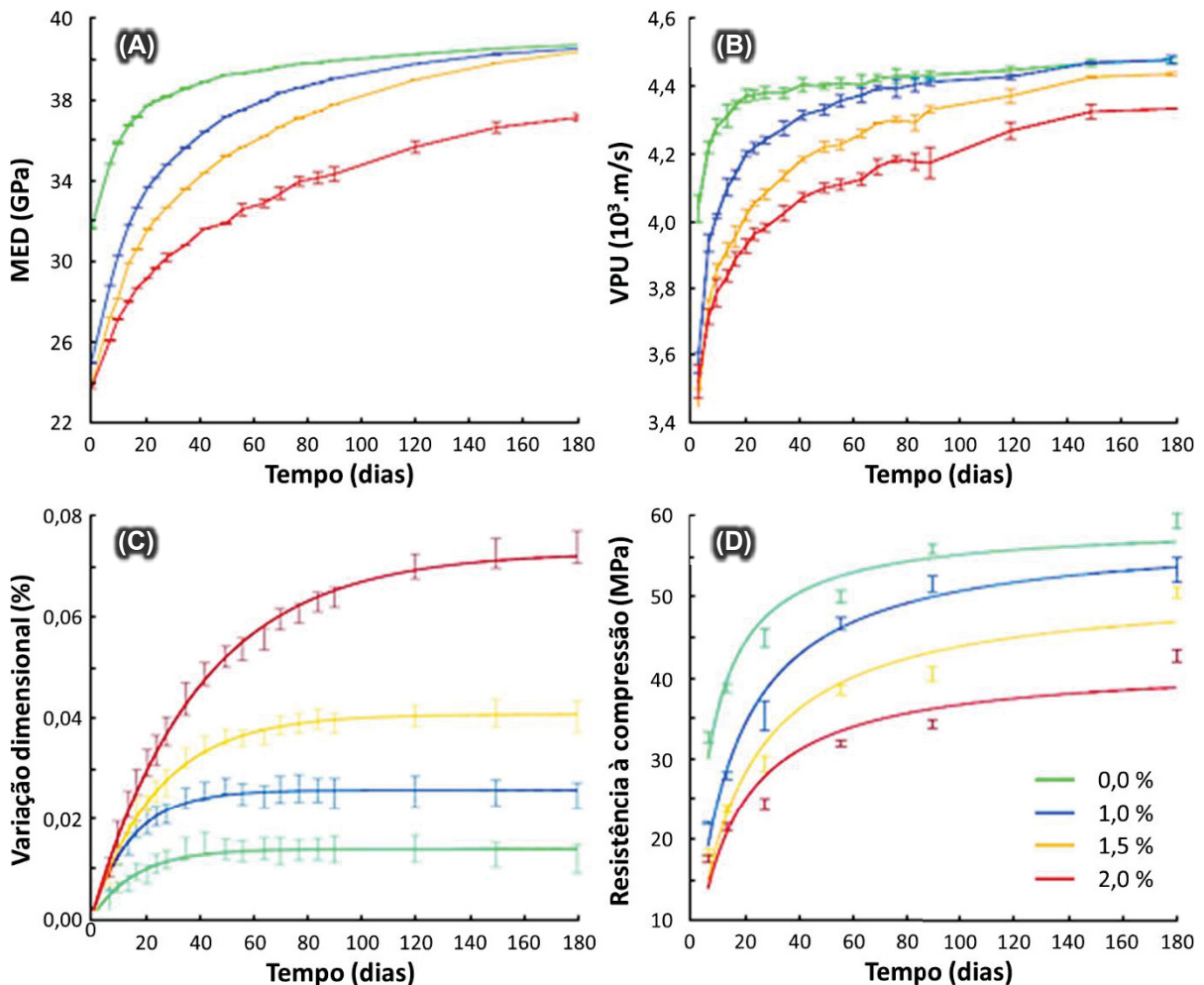
Fonte: adaptado de GAWWAD *et al.* (2016).

Por outro lado, SANSANA *et al.* (2017) estudaram a influência do ambiente de exposição (totalmente submerso à 40 °C e parcialmente submerso à 40 °C) na progressão do ataque interno por sulfatos em argamassas contendo 5% de pirita (em relação à massa de agregado miúdo). As argamassas totalmente submersas sofreram apenas expansão, independente da presença de pirita. O mesmo não acontece com as amostras parcialmente submersas: as argamassas contendo pirita apresentaram

retração nos primeiros 45 dias, retornando ao comprimento inicial nos 45 dias subsequentes, enquanto que as argamassas sem pirita apresentaram somente valores negativos de expansão, conforme Figura 15, Isso ocorre em função dos seguintes fenômenos de retração aos quais compostos cimentícios estão submetidos:

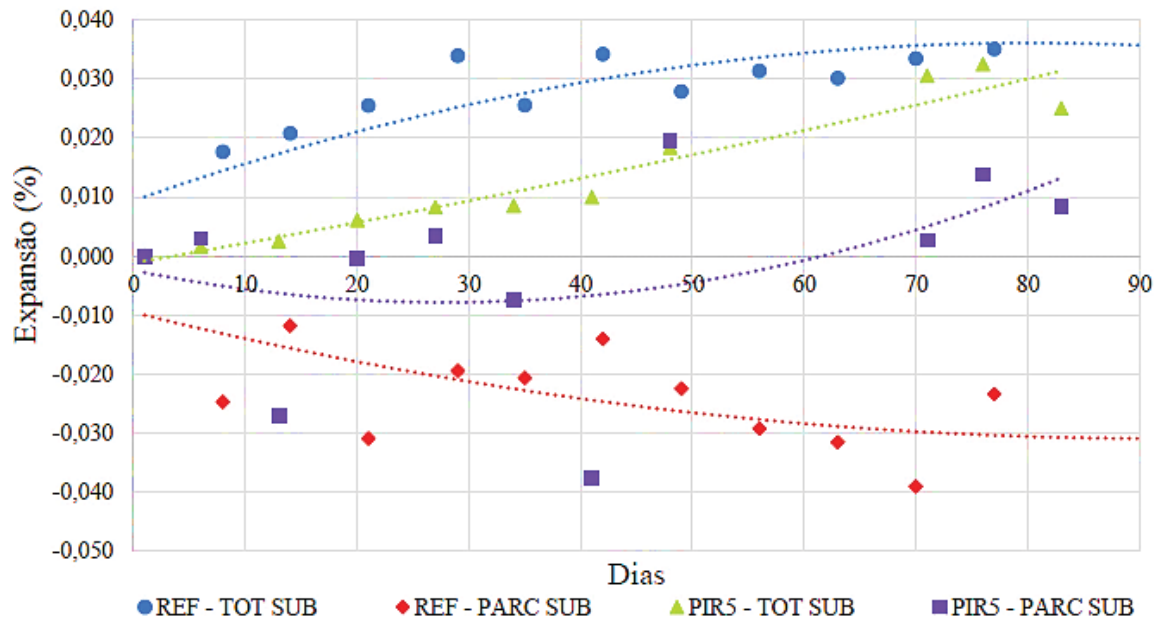
- Retração autógena: ocorre em função das reações químicas resultantes do processo de hidratação do cimento Portland, na qual o volume total de sólidos e líquidos diminui em função da formação de produtos hidratados;
- Retração por secagem: perda de água de hidratação da matriz cimentícia para o ambiente, sendo as variações dimensionais iniciais ocasionadas pelas perdas de água capilar e água adsorvida;
- Auto secagem: ocasionada pela dessecação de cristais que contém água em suas estruturas, como etringita e gipsita (produtos resultantes da reação sulfática interna).

Figura 14 - Análise do ISA em compostos cimentícios contaminados por gesso, sendo (A) MED; (B) VPU; (C) variação dimensional e (D) resistência à compressão.



Fonte: adaptado de GENOVÉS *et al.* (2017).

Figura 15 - Comparação da expansão dimensional linear de barras de argamassa



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

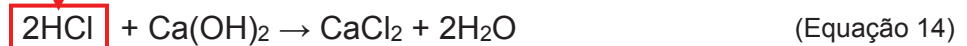
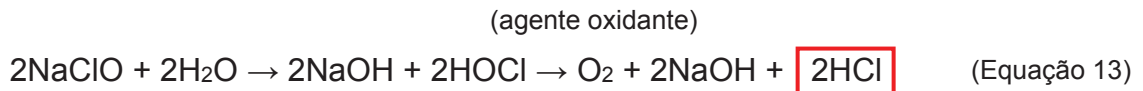
Dessa forma, o impacto dos fenômenos de retração, em especial a auto secagem, nas argamassas totalmente submersas é menor. Além disso, a pirlita apresentou pouca influência sobre a variação dimensional ao longo dos primeiros 90 dias. Assim, SANSANA *et al.* (2017) recomendam um tempo maior de exposição e/ou diferentes ambientes de envelhecimento, de modo a desencadear manifestações patológicas em virtude da oxidação dos sulfetos.

Buscando avaliar os mecanismos relacionados à formação de taumasita, utilizando métodos alternativos de envelhecimento acelerado de compostos cimentícios contaminados por sulfetos, GUIRGUIS *et al.* (2018) avaliaram o procedimento de ensaio desenvolvido por RODRIGUES *et al.* (2015). Tal procedimento é dividido em duas fases:

- Fase I - oxidação dos sulfetos: após o período de cura (3 dias em câmara úmida à 23 °C e UR>95%), as amostras passaram ciclos semanais de 3 h submerso em solução oxidante 6% de hipoclorito de sódio (NaClO) e 3 dias em estufa à 80 °C e UR 80%, durante 91 dias.
- Fase II - formação da taumasita: durante as 13 semanas subsequentes, as amostras passaram por ciclos semanas de 3 h submerso em solução 6% de NaClO e 3 dias submersos em água à 5 °C.

O hipoclorito de sódio em presença de água produz hidróxido de sódio (NaOH) e ácido hipocloroso (HOCl), o qual é convertido em ácido clorídrico (HCl) e oxigênio (O₂), conforme Equação 13. A presença de oxigênio (agente oxidante) ao

final do processo justifica a utilização da solução 6% de hipoclorito de sódio (NaClO) como catalisadora do processo de oxidação dos sulfetos. Além disso, o ácido clorídrico reage com o hidróxido de cálcio da matriz cimentícia (Portlandita), formando água e cloreto de cálcio (CaCl₂), de acordo com a Equação 14.



GUIRGUIS *et al.* (2018) também avaliaram os impactos do período de 24 h de exposição à solução de hipoclorito de sódio. Para tanto, GUIRGUIS *et al.* (2018) utilizaram 3 agregados naturais com diferentes teores de contaminação por sulfetos, em relação à massa de enxofre: P (0%), MAS (0,73% - 1,28%) e C1 (0,007%). Além do mais, foi analisado o uso de diferentes aglomerantes na mitigação do ataque interno por sulfatos: cimento Portland comum (GU-PC), cimento de baixo calor de hidratação (LH-PC), cimento resistente à sulfatos (HSF-PC) e adições minerais, como cinza volante (FA), escória de alto-forno (S) e metacaulim (MK).

O teste acelerado das barras de argamassas em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) proposto por RODRIGUES *et al.* (2015) e GUIRGUIS *et al.* (2018) mostrou-se eficiente na avaliação do ataque interno por sulfatos. Contudo, a exposição à solução oxidante por um período maior que 3 h encobriu os impactos da contaminação por sulfetos, especialmente em aglomerantes com alto teor de alumina, como o metacaulim. Isto ocorre devido a reação do cloreto de cálcio com o monossulfoaluminato, formando sal de Friedel (3CaO.Al₂O₃.CaCl₂.10H₂O). Apesar de não se tratar de um composto expansivo, a produção de sal de Friedel à partir do monossulfoaluminato libera íons sulfato na forma de gipsita, conforme Equação 15. Quanto aos aglomerantes empregados, as adições minerais (25% de cinza volante, 30% de escória e 10% de metacaulim) e o cimento de baixo calor de hidratação (LH-PC) foram capazes de reduzir a expansão em barras de argamassa contendo agregados contaminados com sulfeto em até 85% (Figura 16). Isso se deve ao fato do composto cimentício desenvolver uma estrutura mais densa em função das reações pozolânicas promovidas pelas adições minerais, além da redução do teor de C₃A em amostras contendo LH-PC.

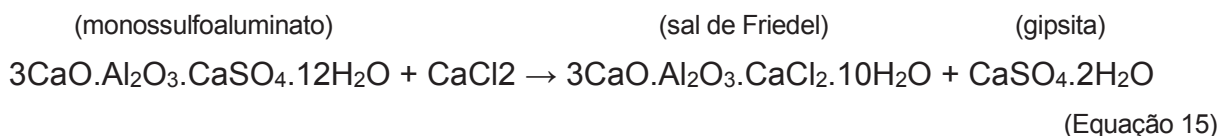
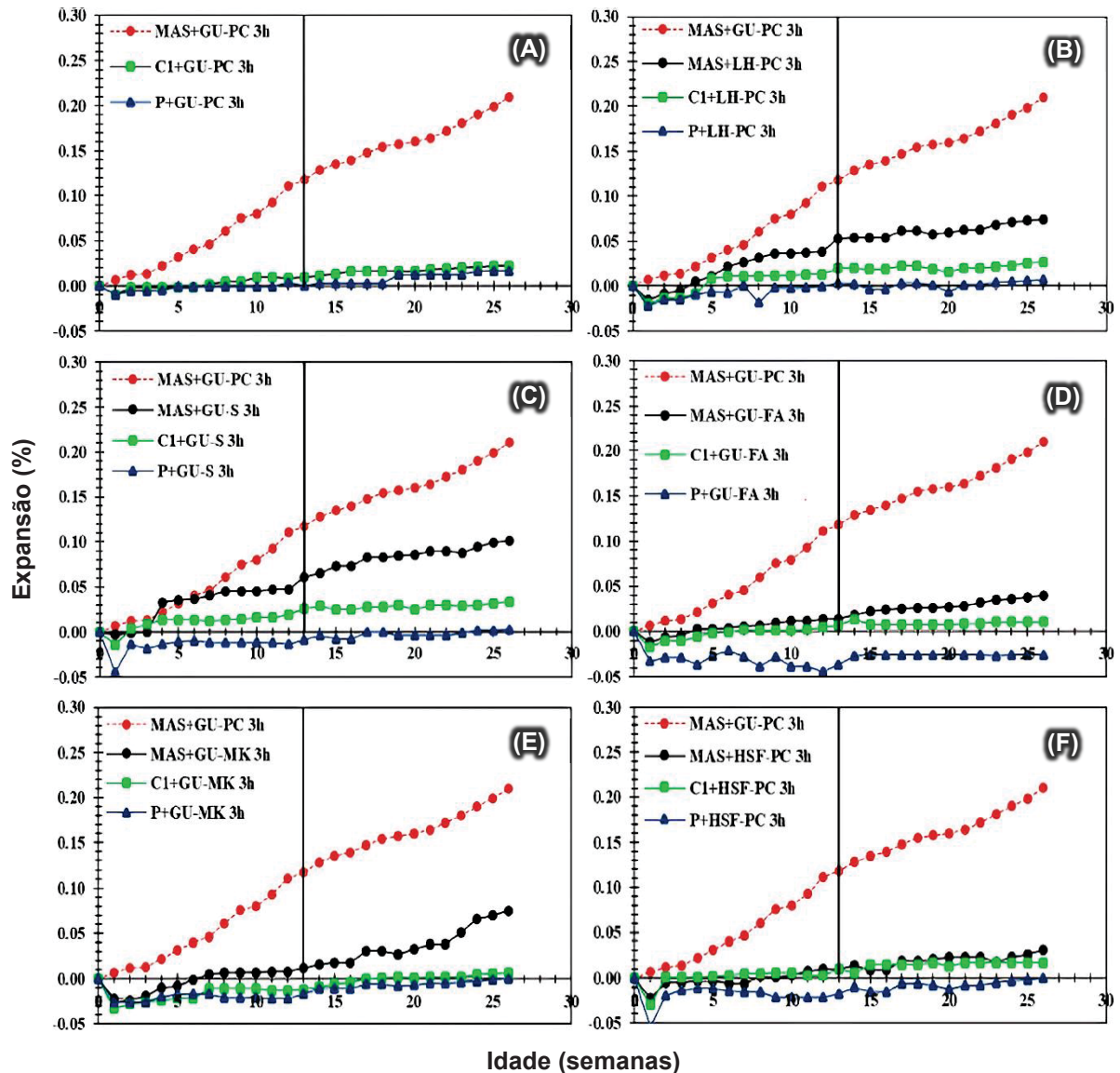


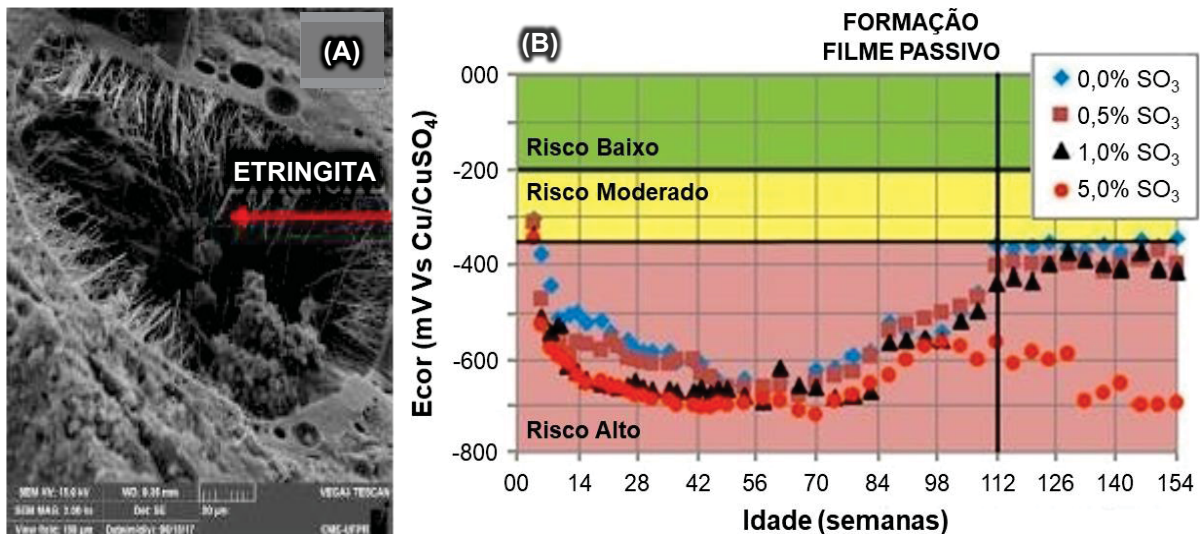
Figura 16 - Expansões de argamassas em função dos agregados e dos ligantes (A) GU-PC, (B) LH-PC, (C) GU-S, (D) GU-FA, (E) GU-MK e (F) HSF-PC.



Fonte: adaptado de GUIRGUIS *et al.* (2018).

De modo a investigar a influência do ISA no potencial de corrosão de concretos armados, CAPRARO *et al.* (2021) utilizaram corpos de prova prismáticos (25x25x7 cm) contendo duas barras de aço de 8mm de diâmetro e 4 diferentes teores de pirita, em relação à proporção total de SO_3 : 0%, 0,5%, 1% e 5%. Para tanto, foram monitorados o potencial de corrosão (E_{cor}), densidade e resistividade elétrica, utilizando-se um equipamento GECOR 10. A Figura 17A ilustra um poro de concreto contaminado com 5% de pirita após 156 semanas, evidenciando a ocorrência do ISA por meio da presença de etringita. O ISA promoveu uma redução do teor de Portlandita e consequentemente no pH da matriz cimentícia. Dessa forma, o potencial de corrosão foi diretamente proporcional ao teor de pirita (Figura 17B).

Figura 17 - (A) poro de concreto contendo 5% de pirita após 156 semanas e (B) resultados de potencial de corrosão de concretos sujeitos à ação conjunta de ISA e corrosão de armaduras.



Fonte: CAPRARO *et al.* (2021).

2.4 MITIGAÇÃO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATO

Além de conhecer os mecanismos do ISA devido à oxidação da pirita, é necessário buscar maneiras de mitigá-lo. Nesse contexto, ATAHAN e DIKME (2011) avaliaram o uso de adições minerais na redução dos impactos do ISA em argamassas. Para tanto, utilizaram duas areias com diferentes teores de contaminação por sulfatos: Bagdad (1,63% SO_4^{2-}) e Karbala (1,96% SO_4^{2-}). A Tabela 4 apresenta as adições minerais e os respectivos teores empregados, em relação à massa de cimento. Cabe salientar que as adições foram utilizadas em substituições ao cimento Portland ASTM tipo I. As amostras foram submersas em água saturada com cal à 22 ± 2 °C por 14 semanas, sendo monitorado a variação dimensional das mesmas (Figura 18).

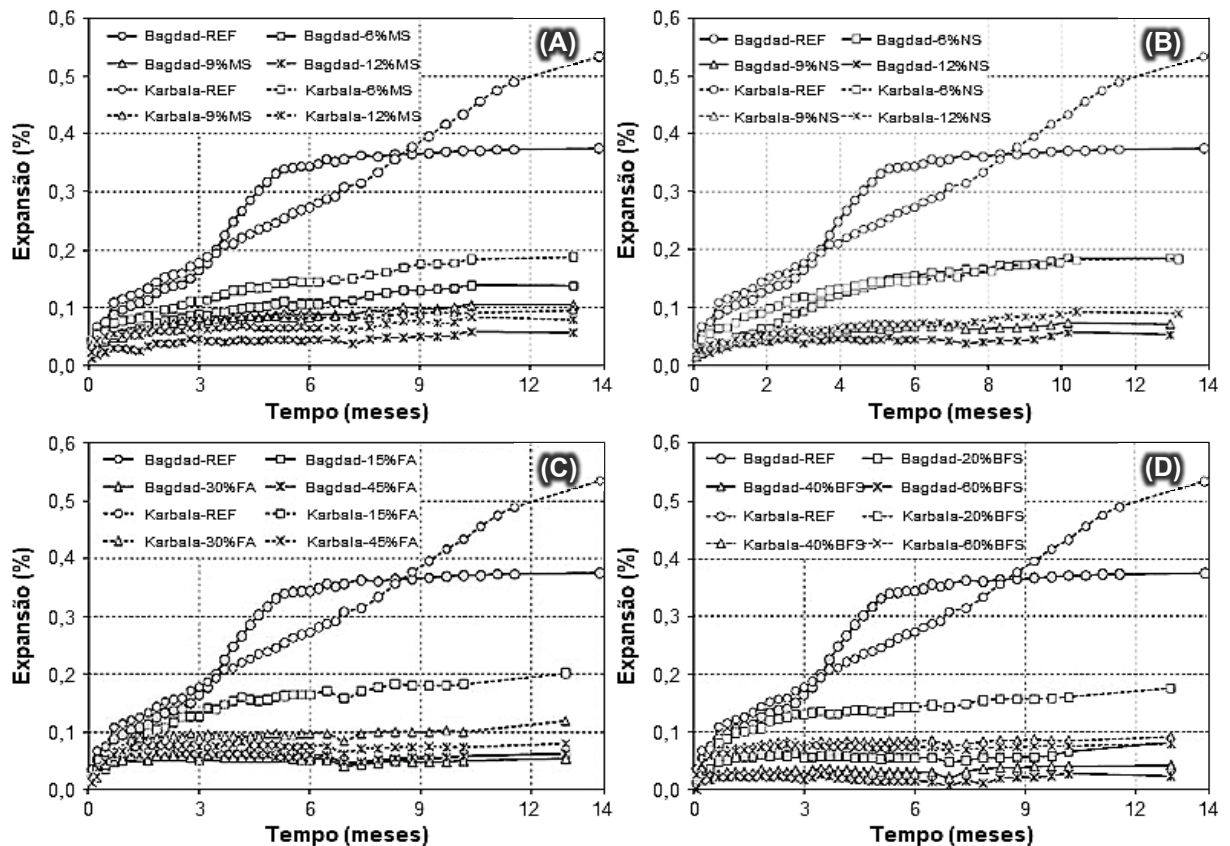
Tabela 4 - Adições minerais pozolânicas e respectivos teores utilizados, em relação à massa de cimento.

Adição Mineral	Micro sílica			Nano-sílica			Cinza volante classe F			Escória de alto forno		
Teor (%)	6	9	12	2	4	6	15	30	45	20	40	60

Fonte: adaptado de ATAHAN e DIKME (2011).

Verificou-se que a utilização de adições minerais foi eficiente na redução da expansão das argamassas, especialmente a nano-sílica, em função da alta superfície específica ($80000\text{m}^2/\text{kg}$). Além disso, as adições minerais reduziram o teor de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] disponível na matriz cimentícia, por meio de reações pozolânicas, limitando a progressão do ataque interno por sulfatos (ATAHAN e DIKME, 2011).

Figura 18 - Expansão de amostras sujeitas ao ataque interno por sulfatos contendo (A) micro sílica - MS; (B) nano-sílica - NS; (C) cinza volante - FA e (D) escória de alto forno - BFS.

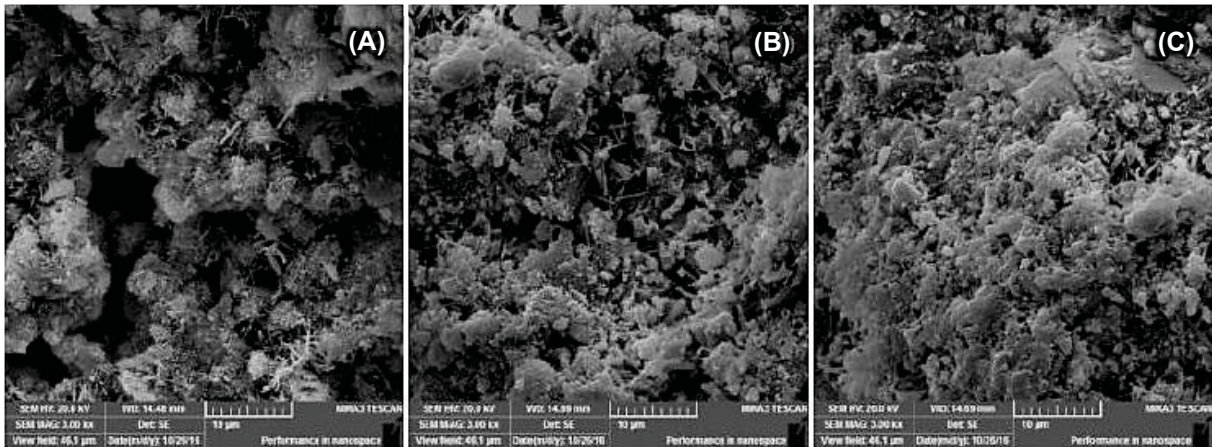


Fonte: adaptado de ATAHAN e DIKME (2011).

PINKOSKI *et al* (2017) avaliaram a eficiência da nanomagnetita (nano- Fe_3O_4) na mitigação do ataque interno por sulfatos devido à oxidação da pirita. Foram dosadas pastas de cimento Portland CP II-F 32 com diferentes teores de pirita (0% e 5%) e de nanomagnetita (0%, 0,5% e 1%), em relação à massa de cimento. Avaliou-se a resistência à tração por compressão diametral e a microestrutura (MEV/EDS) das amostras aos 7, 28 e 90 dias. O emprego de nanomagnetita (nano- Fe_2O_4) em compostos cimentícios reduz os efeitos da degradação proveniente da presença de pirita, visto que a nano- Fe_2O_4 produz uma microestrutura mais densa e homogênea, conforme ilustrado na Figura 19, aumentando a resistência mecânica das pastas de cimento.

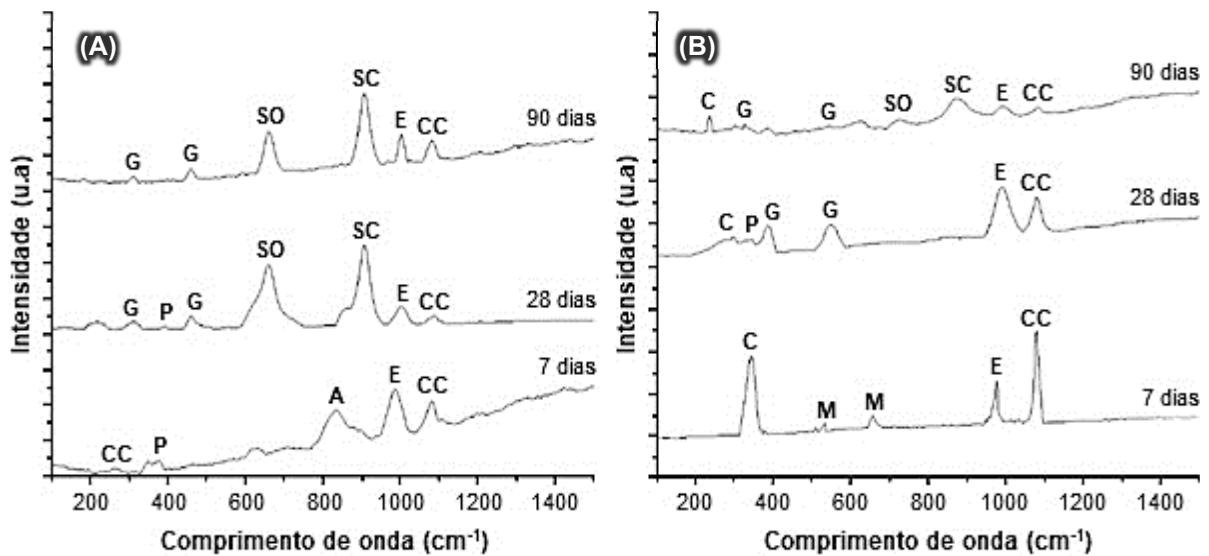
Nesse contexto, OLIVEIRA *et al* (2020) utilizaram análise de resistência à tração por compressão diametral e espectroscopia Raman como método de avaliação do ataque interno por sulfatos e da ação da nanomagnetita como agente mitigador. Para tanto foram utilizadas pastas de cimento contendo 5% de pirita e diferentes teores de nano- Fe_3O_4 (0%, 0,5% e 1%), ambos dosados em relação à massa de cimento. A espectroscopia Raman mostrou-se eficiente no monitoramento do ataque interno por sulfatos ao longo do tempo (7, 28 e 90 dias), comprovando a presença de minerais como a pirita (FeS_2) e a goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 19 - Micrografias de pastas de cimento aos 90 dias, com 3000x de ampliação, sendo (A) referência, (B) 0,5% de Fe_2O_4 e (C) 1,0% de Fe_2O_4 .



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

Figura 20 - Espectroscopia Raman aos 7, 28 e 90 dias de (A) pasta de cimento + 5% FeS_2 e (B) pasta de cimento + 5% FeS_2 + 0,5% Fe_2O_4 .



C - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; G - $\text{FeO}(\text{OH})$; P - FeS_2 ; E - ${}^{\text{VI}}\text{SO}_4$; CC - ${}^{\text{VI}}\text{CO}_3$; SO - ${}^{\text{IV}}\text{SiOSi}$; SC - $\text{SiO}_4\text{Q}^{\text{n}}$; A - C_3S ; M - nano- Fe_3O_4 .

Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2020).

Além disso, a espectroscopia Raman permitiu a identificação de compostos anidros e de fases hidratadas do cimento, como alita (C_3S), calcita (CO_3) e C-S-H (SiOSi e SiO_4). Verificou-se também uma redução no teor de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] ao longo do tempo, em função da ação do contaminante (SO_4). A nanomagnetita acelerou o processo de hidratação do cimento, em virtude da ausência de fases anidras nos compostos contendo nano- Fe_3O_4 (Figura 20B) e forneceu compostos com maior resistência mecânica, devido a formação de uma microestrutura mais densa. Isto posto, o emprego de matérias complementares, como AC e MF-PP, podem atuar na redução dos impactos do ISA.

COLMAN *et al.* (2021) estudaram o ataque interno por sulfatos em argamassas contendo agregado reciclado de resíduos de construção e demolição (RCD) contaminado com gipsita/gesso (5% em relação à massa de agregado). Nesse contexto, foram monitorados parâmetros de dosagem e exposição capazes de mitigar o ISA, sendo que a Tabela 5 apresenta a definição dos tratamentos em função dos parâmetros empregados. Cabe destacar que foram monitorados apenas um parâmetro para cada tratamento:

- Alcalinidade: 0,61% Na₂O para o tratamento R(0), conforme composição química do cimento Portland CEM I 52,5 N; e 1,20% para o tratamento A(+), utilizando-se solução de NaOH como água de amassamento;
- Teor de C₃A: 6,60% para o tratamento R(0), considerando o uso de cimento Portland CEM I 52,5 N; e 2,40% para o tratamento C(-), utilizando-se cimento Portland CEM I HRS (resistente à sulfatos). Foi empregado solução NaOH como água de amassamento do tratamento C(-), de modo a manter constante a alcalinidade do sistema.
- Granulometria da gipsita: a gipsita utilizada como contaminante possui granulometria de 13 µm para o tratamento R(0), e 2-4 mm para o tratamento G(+), promovendo redução na superfície específica do material.
- Porosidade: para verificar a influência da porosidade da matriz cimentícia no ISA, variou-se a relação água-cimento (a/c), sendo 0,5 para o tratamento R(0), 0,65 para P(+) e 0,35 para P(-)
- Teor de sulfatos (SO₄²⁻): teor de 3,08% para o tratamento R(0), considerando o sulfato adicionado como gipsita. A ausência de CaSO₄.2H₂O promoveu redução no teor de SO₄²⁻ para 0,47% para o tratamento S(-), considerando a composição química do cimento Portland CEM I 52,5 N.
- Temperatura: As amostras foram expostas à temperatura de 21 °C para o tratamento R(0) e 5 °C para o tratamento T(-), de modo a proporcionar a formação de taumasita. Além disso, utilizou-se um teor de fíler calcário de 20% (em substituição à massa do cimento), considerando a necessidade de íons carbonato (CO₃²⁻) para a formação de taumasita. Foi empregado solução NaOH como água de amassamento do tratamento T(-), de modo a manter constante a alcalinidade do sistema.

As barras de argamassa (2,5x2,5x28,5 cm) permaneceram submersas em água durante 180 dias, sendo monitorada a variação dimensional linear (VDL), a resistência à compressão e a porosimetria por intrusão de mercúrio das amostras. A Figura 21

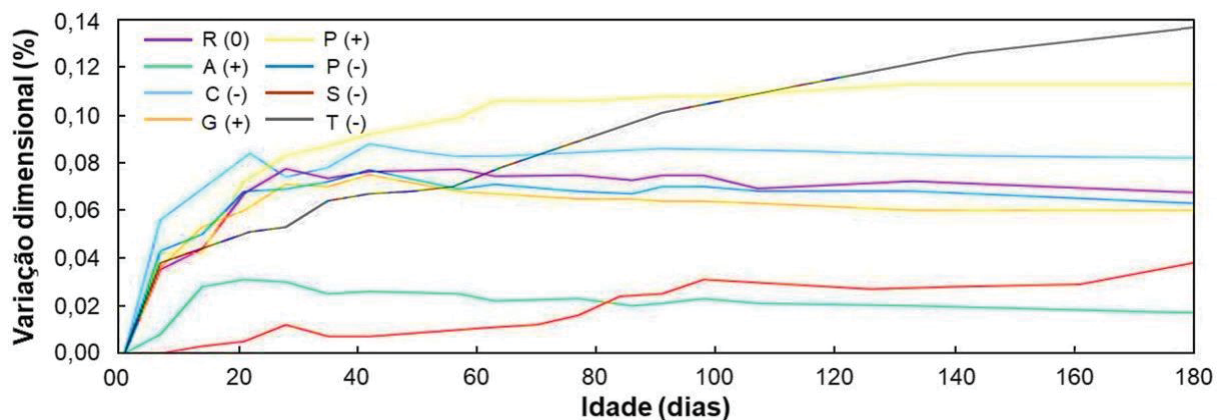
apresenta os resultados de VDL ao longo do tempo. A redução no teor de C_3A , aumento da porosidade da matriz cimentícia e aumento da granulometria do contaminante não alteraram significativamente os resultados. Em contrapartida, a redução na porosidade (menor relação a/c) e a formação de taumasita (menor temperatura) produziram compostos com maior expansão. Os compostos com melhor desempenho foram aqueles com menor teor de sulfatos [S(-)] e maior alcalinidade [A(+)]. Tais resultados foram diretamente proporcionais às demais propriedades, sendo que a presença de agregado reciclado de RCD promoveu um aumento na porosidade das argamassas.

Tabela 5 - Definição dos tratamentos em função dos parâmetros utilizados no monitoramento do ISA em argamassas contendo agregado de RCD.

Parâmetro	Referência	Alcalinidade	Teor de C_3A	Gipsita	Porosidade	Teor de SO_4^{2-}	Temperatura
Tratamento	R(0)	A(+)	C(-)	G(+)	P(+)	S(-)	T(-)

Fonte: adaptado de COLMAN *et al.* (2021).

Figura 21 - Variação dimensional de argamassas contendo agregado de RCD sujeitas ao ataque interno por sulfatos ao longo do tempo.



Fonte: COLMAN *et al.* (2021).

2.4.1 Adições cristalizantes - AC

Adições cristalizantes atuam como aditivo redutor de permeabilidade para condições hidrostáticas, promovendo redução da porosidade de compostos cimentícios (ROIG-FLORES *et al.* 2016; TAKAGI *et al.* 2018A). São materiais com características hidrofílicas, formados por partículas ativas de sílica e carbonato, catalisadores cristalinos e cimento Portland, que, quando adicionados a compostos cimentícios, favorecem a densificação do material. Isso ocorre pois as adições cristalizantes promovem a dissolução e recombinação química de produtos da hidratação do

cimento, como silicato tricálcico (C_3S) e/ou $Ca(OH)_2$, formando partículas densas de C-S-H e, principalmente, carbonato de cálcio ($CaCO_3$) na forma de aragonita (FERRARA *et al.* 2014; ROIG-FLORES *et al.* 2016; ESCOFFRES *et al.* 2018). Eventualmente, pode haver formação de estearato de cálcio ($C_{36}H_{70}CaO_4$) e etringita, em função da composição química da adição empregada (RAMACHANDRAN, 1996; AZARSA *et al.* 2019). Por definição, as adições cristalizantes necessitam de água para atuar em compostos cimentícios. Entretanto, alguns compostos favorecem o processo de autocicatrização, mesmo em ambientes com baixa umidade (FERRARA *et al.* 2014).

TAKAGI *et al.* (2018B) apresentam um histórico da evolução técnica do material. A primeira geração das adições cristalizantes era composta por partículas hidraulicamente inativas de sílica e carbonato, e eram utilizadas basicamente como *filler*, de modo a controlar a exsudação em concretos com baixo consumo de cimento. Contudo, verificou-se que as partículas cristalinas de sílica e carbonato estimulam diretamente as reações de hidratação devido às suas cargas elétricas, formando pontos de nucleação para a portlandita [$Ca(OH)_2$], semelhante a “cristais-semente”.

A segunda geração das adições cristalizantes otimizou a capacidade de nucleação e o poder de dispersão das partículas através dos vazios do material, promovendo a dissolução e recristalização de subprodutos da hidratação do cimento em cristais de baixa solubilidade (C-S-H, $CaCO_3$ e etringita). A incorporação de agentes expansivos na formulação de adições cristalizantes de terceira geração melhorou o processo de preenchimento de fissuras. Por fim, a quarta geração permite reduzir os impactos da corrosão induzida por micro-organismos, visto que, ao se combinar com produtos hidratados do cimento, a adição cristalizante rompe a membrana celular de algumas bactérias.

O uso de adição cristalizante é amplamente difundido na autocicatrização de compostos cimentícios. Dessa forma a Tabela 6 apresenta um resumo dos métodos utilizados para avaliar o desempenho de diferentes adições cristalizantes no processo de autocicatrização. Em resumo, a utilização de adições cristalizantes permite reduzir em até 50% a permeabilidade de compostos cimentícios e recuperar totalmente as propriedades de transporte de compostos fissurados (SISOMPHON *et al.* 2012, JIANG *et al.* 2015; ROIG-FLORES *et al.* 2016). Além disso, o uso de adição cristalizante mostra-se eficiente na recuperação de propriedades mecânicas de compostos cimentícios degradados (ESCOFFRES *et al.* 2018).

Tabela 6 - Resumo de métodos de avaliação da adição cristalizante na autocicatrização de concretos.

Artigo	Ligante	Tamanho CP	Materiais	Cura e Fissuração	Exposição	Ensaio realizado
SISOMPHON <i>et al.</i> (2012)	Portland CEM I 42,5N (CP V-ARI)	Discos 7,5x2,0 cm	Adição cristalizante 1,5% e 4,0% Adição expansiva 10%	Câmara úmida (U.R 95 ± 5% 25 ± 2 °C) Exposição ao ar Compressão diametral 100-400µm	Semanalmente 90 dias 42 e 90 dias	Fechamento fissuras (análise visual) Permeabilidade carga 100 ± 5mm
JIANG <i>et al.</i> (2015)	Portland CEM I 52,5N 8% adições	Cúbicos 7x7x7 cm	Sílica Mineral Expansivo químico Superabsorvente Adição cristalizante	Câmara úmida (U.R 95 ± 5% 20 ± 2 °C) Compressão 90% carga ruptura 7 e 28 dias	Totalmente submersa mesma água troca água 12-12 h 60 dias	Fechamento fissuras (análise visual) Permeabilidade ASTM C67-06 (2006) Absorção capilaridade ASTM C1585-04 (2004)
ROIG-FLORES <i>et al.</i> (2016)	Portland CEM II/A-L 42,5R 6%-20% CaCO ₃	Cilíndricos 15,0x15,0 cm	Adição cristalizante Sika Viscocrete 5720 1,0% Fibra de aço 40kg/m ³	Câmara úmida - 2 dias Compressão diametral 100-400µm	Totalmente submersa 15 °C e 30 °C Ciclos molhagem-secagem 42 dias	Fechamento fissuras (análise visual) Permeabilidade CEN EN 12390-8 (2009)
CUENCA <i>et al.</i> (2018)	Portland CEM II 42,5 6%-20% CaCO ₃	Prismáticos 15x15x5 cm	Adição cristalizante Penetron Admix 1,0%	Câmara úmida (U.R 95% - 20 °C) Compressão normal 0,25mm	Totalmente submersa Ciclos molhagem-secagem Exposição ao ar (U.R 65±19% e 17±14 °C) 12 meses	Fechamento fissuras (análise visual) MEV-EDS
ESCOFFRES <i>et al.</i> (2018)	Portland CEM I (CP V-ARI)	Prismáticos 61x9x9 cm	Adição cristalizante WT-250 Sika 2% Fibra de aço 35mm 58,5kg/m ³ Armadura 10M 11mm	Totalmente submerso à 20 °C Tração amadura 0,2mm - 250 MPa	7 dias tracionado (Permeabilidade)	Tração CEN EN 14651 (2005) Permeabilidade HUBERT <i>et al.</i> (2015)
AZARSA <i>et al.</i> (2019)	Portland GU-PC e GUL-PC 0%-65% CaCO ₃	Cilíndricos 10,0x20,0 cm	Adição cristalizante 2,0%	Cura submersa H ₂ O Compressão diametral 100-400µm	Totalmente submersa 28 e 56 dias	Variados ¹

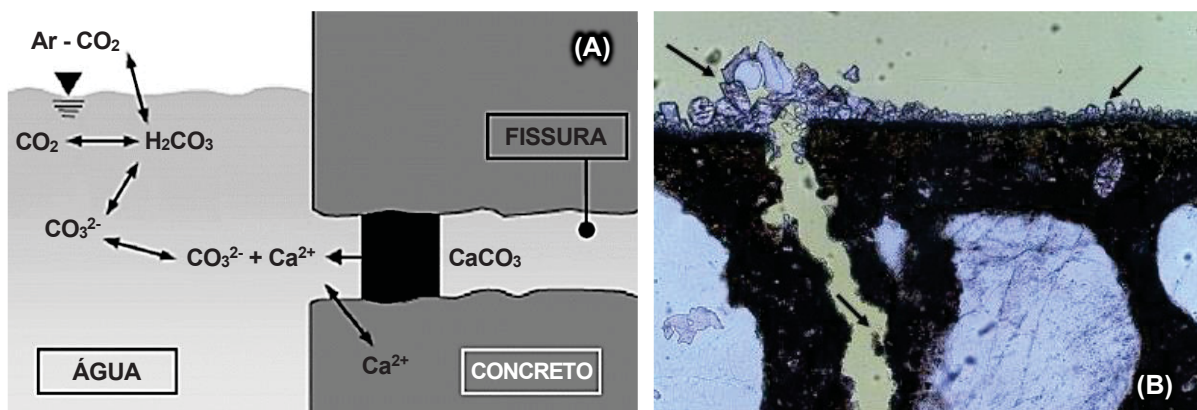
Nota 1: ensaios em amostras íntegras e fissuradas: resistência à compressão, resistividade elétrica, permeabilidade à cloretos (RCPT), coeficiente de permeabilidade à água e taxa de cicatrização (análise visual de fissuras).

Fonte: AUTOR (2021).

Diferentemente dos trabalhos acerca do ISA (Tabela 3), as análises de compostos cimentícios contendo AC foram executadas exclusivamente em corpos de prova de concreto. Destaca-se a utilização de ensaios de análise visual (monitoramento da espessura de fissuras ao longo do tempo, por meio de microscópio ótico) e permeabilidade. Considerando a característica hidrofílica das adições cristalizantes, todos os trabalhos utilizaram exposição à ambientes com alta umidade. Os métodos de fissuração empregados apresentaram a maior variabilidade entre o fatores analisados: compressão diametral, compressão normal e tração na flexão, limitando a abertura das fissuras (100-400 μm) ou a carga utilizada.

SISOMPHON *et al.* (2012) estudaram o uso de adição expansiva (CSA) e adição cristalizante (CA) na autocicatrização de argamassas. Para tanto, as amostras fissuradas foram mantidas submersas em água por 28 dias. Concluiu-se que os concretos sofreram autocicatrização autógena (sem influência de adições), fechando fissuras de cerca de 150 μm . Contudo, a presença adição de CSA e CA otimizou o processo de autocicatrização, fechando fissuras de até 400 μm e recuperando totalmente a permeabilidade das argamassas. O principal produto formado é o CaCO_3 , principalmente na “boca” da fissura, visto que esta região possui concentração ideal de íons cálcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}), conforme Figura 22. Além disso, o emprego de CSA e CA aumentou o pH das amostras e proporcionou a liberação de uma quantidade maior de Ca^{2+} , favorecendo a formação de CaCO_3 .

Figura 22 - (A) Mecanismo de ação da AC para formação de carbonato de cálcio e (B) cristalização do carbonato de cálcio na “boca” de fissura.

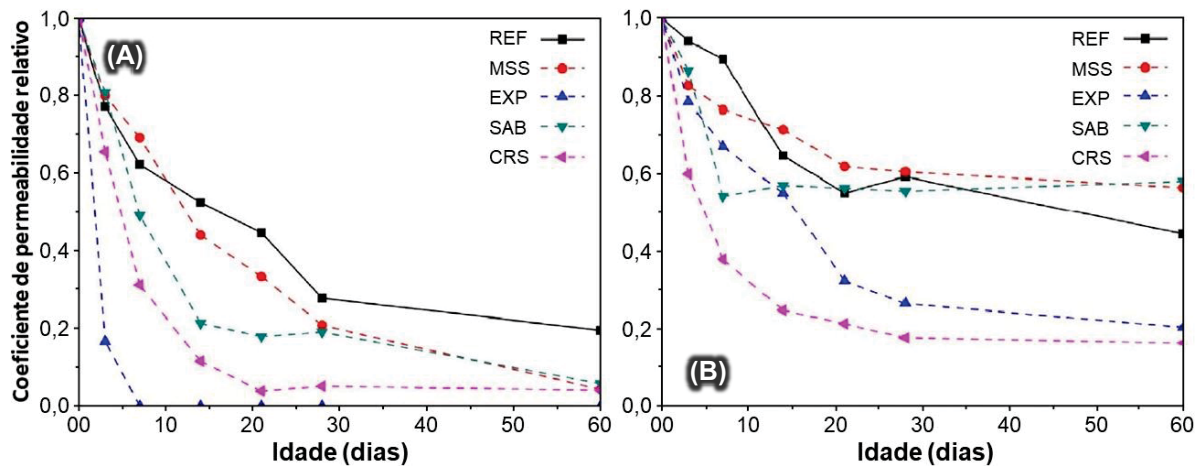


Fonte: adaptado de SISOMPHON *et al.* (2012).

Com o objetivo de aprimorar o processo de autocicatrização em concretos, JIANG *et al.* (2015) testaram diferentes adições: sílica mineral (MSS), adição expansiva (EXP), adição superabsorvente (SAB) e adição cristalizante (CRS);

utilizadas com teor de 8%, em relação à massa de cimento. Foi monitorada a permeabilidade de amostras fissuradas aos 7 dias (Figura 23A) e 28 dias (Figura 23B). A autocicatrização foi mais eficiente em fissuras formadas aos 7 dias, em função da maior quantidade de compostos ainda disponíveis para hidratação. Além disso, a adição cristalizante e a adição expansiva apresentaram os melhores desempenhos, visto que esses materiais aumentaram o pH do meio e promoveram a liberação de uma maior quantidade de íons Ca^{2+} , estimulando a formação de cristais de calcita e aragonita mais densos. Isso permitiu que o coeficiente de permeabilidade relativo reduzisse a valores próximos a zero ao final do experimento.

Figura 23 - Coeficiente de permeabilidade relativo em função da composição de concretos fissurados aos (A) 7 dias e (B) 28 dias.



REF - referência; MSS - sílica mineral - EXP: adição expansiva; SAB - adição superabsorvente; CRS - adição cristalizante








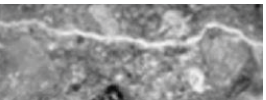




Fonte: adaptado de JIANG *et al.* (2015).

ROIG-FLORES *et al.* (2016) investigaram o ambiente ideal para ação da AC em concretos fissurados, monitorando o fechamento de fissuras e a redução do fluxo de água (permeabilidade) após 42 dias de autocicatrização. As amostras foram expostas à ambientes distintos, variando-se a disponibilidade de água e temperatura: totalmente submerso à 15 °C, totalmente submerso à 30 °C e ciclos de molhagem-secagem semanais à 15 °C. Apesar do comportamento similar ao concreto de referência, o uso de AC forneceu resultados de taxa de fechamento de fissuras e redução do fluxo de água com menor variabilidade, independente do ambiente, comprovando a eficiência da adição cristalizante na autocicatrização. Dessa forma, a AC permitiu a recuperação completa de propriedades de transporte. Verificou-se também que a presença de água é fundamental para a ação da AC, visto que os concretos submetidos a ciclos de molhagem-secagem apresentaram os

piores resultados. Além disso, o aumento da temperatura intensificou a cinética das reações, favorecendo a autocicatrização, conforme resultados das amostras totalmente submersas à 30 °C (Figura 24).

CUENCA *et al.* (2018) buscaram avaliar a influência do ambiente de exposição na autocicatrização de concretos reforçados com fibras de aço (40 kg/m³) contendo AC (2,9 kg/m³). Para tanto, as amostras foram submetidas aos seguintes ambientes de exposição: totalmente submersas, expostas ao ar e ciclos de molhagem-secagem. A Tabela 7 apresenta a definição dos tratamentos utilizados, enquanto que a Figura 25 ilustra os resultados de taxa de fechamento de fissuras em função do período de autocicatrização (1 mês e 6 meses). O ambiente de exposição foi o principal fator para ocorrência da autocicatrização. A exposição ao ar promoveu uma leve redução no tamanho das fissuras, enquanto as amostras totalmente submersas apresentaram os melhores resultados, eliminando totalmente fissuras de até 0,3 mm. Apesar de otimizar o processo de autocicatrização, a AC necessitou de um longo período (6 meses) para influenciar o desempenho dos concretos.

Figura 24 - Monitoramento da taxa de fechamento de fissuras e redução do fluxo de água durante autocicatrização de concretos em função do ambiente de exposição e da presença de AC.

	Concreto Referência		Concreto Adição Cristalizante		
	00 dias	42 dias	00 dias	42 dias	
Ambiente Exposição	(A)	 Redução fluxo ≈ 92%	 Fechamento ≈ 99%	 Redução fluxo ≈ 92%	 Fechamento ≈ 97%
	(B)	 Redução fluxo ≈ 100%	 Fechamento ≈ 100%	 Redução fluxo ≈ 100%	 Fechamento ≈ 100%
	(C)	 Redução fluxo ≈ 30%	 Fechamento ≈ 68%	 Redução fluxo ≈ 43%	 Fechamento ≈ 67%
(A) totalmente submerso 15 °C; (B) totalmente submerso 30 °C; (C) ciclos de molhagem-secagem semanais 15 °C.					

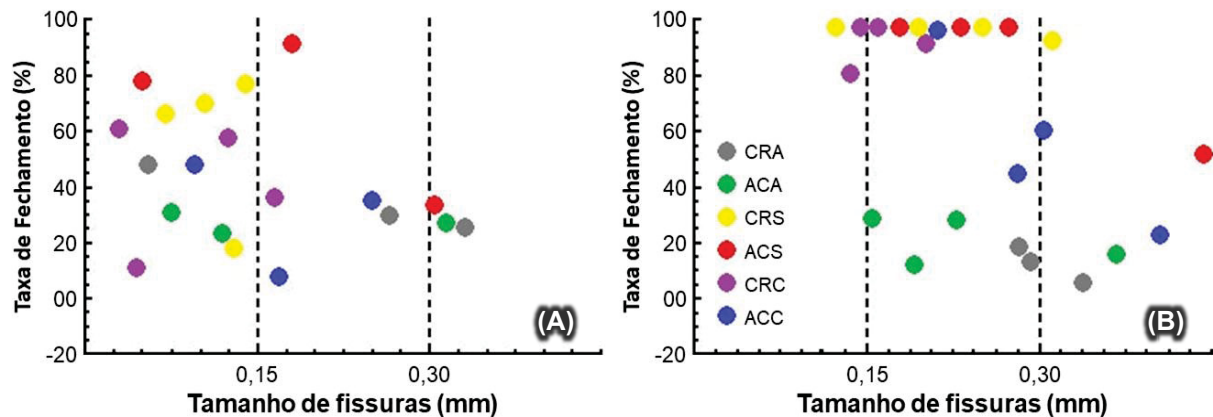
Fonte: adaptado de ROIG-FLORES *et al.* (2016).

Tabela 7 - Definição dos tratamentos em função da composição dos concretos e do ambiente de exposição.

VARIÁVEIS		CRA	ACA	CRS	ACS	CRC	ACC
Composição concretos	REF	X		X		X	
	REF + adição cristalizante		X		X		X
Ambiente exposição	Exposto ao ar	X	X				
	Totalmente submerso			X	X		
	Ciclos molhagem-secagem					X	X

Fonte: adaptado de CUENCA *et al.* (2018).

Figura 25 - Taxa de fechamento de fissuras em função da composição dos concretos após período de autocicatrização, sendo (A) 1 mês e (B) 6 meses.



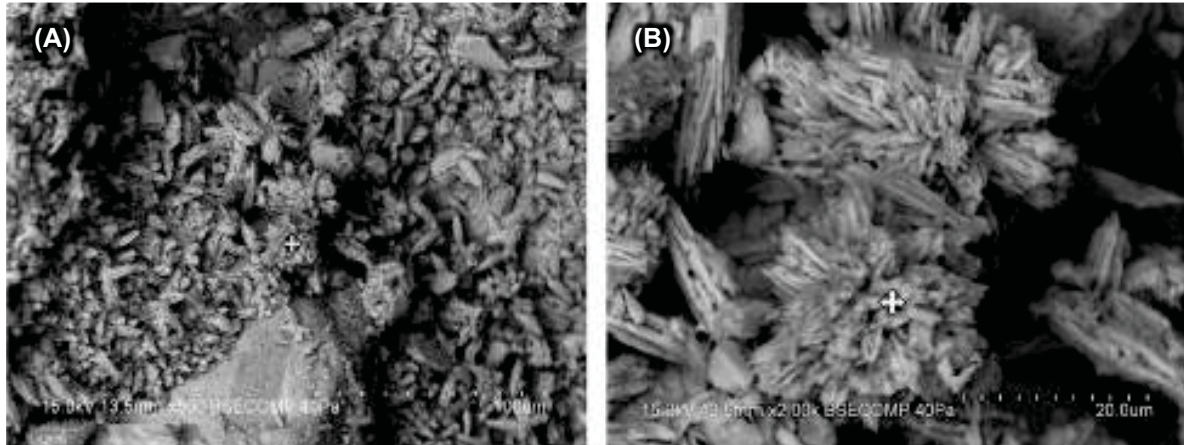
Fonte: adaptado de CUENCA *et al.* (2018).

Com o objetivo de verificar a influência de fibras de aço (40 kg/m^3) e AC (11 kg/m^3) na permeabilidade e resistência à tração de compostos cimentícios fissurados, ESCOFFRES *et al.* (2018) definiram os seguintes tratamentos: concreto referência (RC), concreto reforçado com fibras de aço (FRC) e concreto reforçado com fibras de aço + adição cristalizante (FRC-CA). Foram moldados corpos de prova prismáticos $9 \times 9 \times 61 \text{ cm}$, contendo uma barra de aço 10M (11 mm) no centro. O processo de fissuração e autocicatrização ocorreu em duas etapas:

- As barras de aço foram tracionadas a uma taxa de $0,05 \text{ mm/min}$, até atingir uma carga total de $250 \pm 50 \text{ MPa}$;
- Manutenção de carga de tração nas barras de aço durante 7 dias (período em que a permeabilidade das amostras foi mensurada).

Além disso, a resistência à tração dos concretos foi determinada em diferentes períodos: pré-fissuração, pós-fissuração e pós-autocicatrização. Verificou-se que o principal produto resultante da ação da adição cristalizante é o carbonato de cálcio (CaCO_3), principalmente na forma de aragonita, conforme ilustrado na Figura 26. Tal comportamento vai ao encontro dos resultados de SISOMPHON *et al.* (2012) e JIANG *et al.* (2015). A utilização de fibras de aço resultou na formação de fissuras 60% menores, em comparação com o concreto referência (RC). Além do mais, o uso de AC teve pouca influência na permeabilidade das amostras, visto que os tratamentos FRC e FRC-CA obtiveram resultados semelhantes, recuperando 100% da permeabilidade inicial. Contudo a combinação fibra de aço + adição cristalizante (FRC-CA) forneceu compostos com maior resistência à tração pós-autocicatrização, se comparado às amostras pré-fissuração. A interação entre os dois materiais deu origem a uma zona de transição mais coesa, beneficiando as propriedades mecânicas dos concretos.

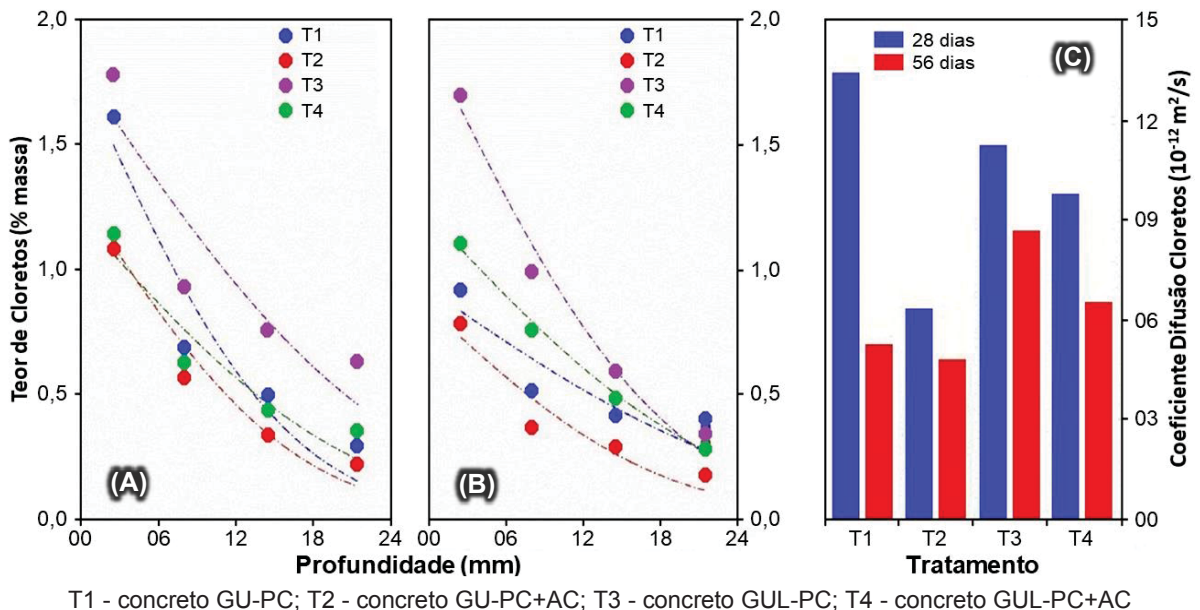
Figura 26 - Microscopia de produtos de autocicatrização (aragonita - CaCO_3) devido ação da adição cristalizante com ampliação de (A) 500x e (B) 2000x.



Fonte: ESCOFFRES *et al.* (2018).

AZARSA *et al.* (2019) utilizaram uma série de ensaios para avaliar a influência de adição cristalizante (AC) em parâmetros de durabilidade de compostos cimentícios não fissurados, entre eles, o teste de permeabilidade à cloretos (RCPT) e permeabilidade à água. Para tanto, foram moldados corpos de prova cilíndricos 10x20 cm de concretos contendo Cimento Portland comum (GU-PC) e cimento Portland com fíler calcário (GUL-PC). A Figura 27 ilustra os resultados do ensaio RCPT ao longo do tempo, apresentando a relação entre teor de cloretos e profundidade das amostras, além do respectivo coeficiente de difusão do contaminante.

Figura 27 - Ensaio RCPT: teor de cloretos em função da profundidade das amostras aos (A) 28 dias e (B) 56 dias e (C) coeficiente de difusão de cloretos ao longo do tempo.



T1 - concreto GU-PC; T2 - concreto GU-PC+AC; T3 - concreto GUL-PC; T4 - concreto GUL-PC+AC

Fonte: adaptado AZARSA *et al.* (2019).

A AC auxiliou a densificação dos concretos por meio da formação de uma estrutura cristalina no interior dos poros, a qual atua como uma barreira física e química na matriz cimentícia, reduzindo a capacidade de recombinação de íons cloreto, por meio da adsorção do contaminante, e impedindo a penetração de líquidos na estrutura. Dessa forma, o emprego de AC permitiu uma redução de 19% no coeficiente de difusão de cloretos e de 50% na profundidade de penetração de água nos concretos. A progressão da hidratação também foi determinante para melhora das propriedades dos concretos, visto que houve redução do coeficiente de difusão de cloretos de todos os tratamentos entre 28 e 56 dias.

2.4.2 Microfibra de polipropileno - MF-PP

As fibras em compostos cimentícios atuam no controle da quantidade e dimensão das fissuras, pois funcionam como pontes na região danificada, transferindo tensões e aumentando a eficiência do composto cimentício após o aparecimento da primeira fissura (HOMMA *et al.* 2009; BHUTTA *et al.* 2019). Conseqüentemente, há um aumento na capacidade de absorção de energia e redução da propagação e expansão das fissuras formadas. Dessa forma, as fibras têm sido utilizadas como meio de aumentar a ductilidade e promover a recuperação da resistência mecânica dos materiais cimentícios, produzindo compostos de alto desempenho (NISHIWAKI *et al.* 2012; CASTOLDI *et al.* 2019).

O uso de fibras poliméricas em compostos cimentícios não só reduz a propagação e permite o controle de abertura das fissuras, como também atua na densificação da matriz cimentícia, funcionando como um núcleo de precipitados. A presença do grupo hidroxila (OH⁻) confere alta polaridade às fibras poliméricas, o que promove a atração de íons, favorecendo a precipitação de compostos em torno do material (NISHIWAKI *et al.* 2012; EL-NEWIHY *et al.* 2018). Já fibras com reduzidas dimensões (microfibras), absorvem cargas e promovem a formação de diversas microfissuras, ao invés de fissuras localizadas da maior dimensão. Essas microfissuras dificultam a entrada de agentes agressivos e podem, eventualmente, facilitar o processo de autocatrização (HOMMA *et al.* 2009; NISHIWAKI *et al.* 2012).

Nesse contexto, destacam-se as microfibras de polipropileno, as quais são quimicamente inertes, apolares (diferente da maior parte das fibras poliméricas), e possuem superfície bastante regular. Essas características dificultam a criação de uma forte aderência química com a matriz cimentícia. Contudo, sua propriedade hidrófoba

contribui para a formação de um filme de água sobre sua superfície, o qual fortalece sua aderência à matriz por meio da atração de íons cálcio e formação de produtos como a portlandita e carbonato de cálcio (CHOI *et al.* 2016; ALAMEER *et al.* 2020). Além disso, a característica hidrófoba permite que a MF-PP reduza os impactos da fissuração devido à retração por secagem e outros agentes patológicos (RAA, Na₂SO₄ e MgSO₄), visto que o material retém água e aumenta a porosidade da matriz cimentícia. Além disso, a MF-PP controla o fenômeno de segregação (BEHFARNIA e FARSHADFAR, 2013; HERNANDEZ-CRUZ *et al.* 2016; CHOI *et al.* 2016; WONGPRACHUM *et al.* 2018; WANG *et al.* 2019B).

Devido ao baixo módulo de elasticidade, a MF-PP não evita a formação e propagação de trincas em compostos cimentícios, quando expostos à altas cargas (QIAN e STROEVEN, 2000). Contudo, a MF-PP influencia o comportamento de materiais sob altas temperaturas, visto que em temperaturas acima de 160°C ocorre a formação de uma rede de canais devido ao derretimento das microfibras. Isso facilita a migração dos gases para o exterior, reduzindo a pressão nos poros do material e, conseqüentemente, eliminando a possibilidade de ocorrência do lascamento explosivo na estrutura. Além disso, a MF-PP aumenta a durabilidade de compostos sujeitos a ciclos de congelamento (CASTRO *et al.* 2011; SARZALEJO *et al.* 2017). Isto posto, a Tabela 8 apresenta um resumo dos principais métodos utilizados na avaliação do uso de microfibra de polipropileno em compostos cimentícios.

Observou-se que a MF-PP têm sido empregada com variados propósitos: autocicatrização, pisos de alta resistência e mitigação de ataque externo por sulfatos (Na₂SO₄ e MgSO₄) e reação álcali-silica (RAS); com teores variando de 0,1% a 1,0%, em relação ao volume do composto cimentício. Destaca-se a utilização de ensaios de variação dimensional e resistência mecânica (compressão, tração e abrasão) para avaliar o comportamento da MF-PP em argamassas e concretos. De maneira geral, são empregadas diversos tipos de fibras, poliméricas e metálicas, de modo a identificar qual possui o melhor desempenho em determinada situação.

NISHIWAKI *et al.* (2012) avaliaram o desempenho de microfibras poliméricas com diferentes características químicas na autocicatrização de argamassas, sendo: álcool polivinílico (PVA-I e PVA-II), álcool etileno-vinílico (EVOH), poliacetal (POM) e polipropileno (PP e C-PP); dosadas com um teor de 2% em relação ao volume da mistura. Para tanto, utilizaram o método proposto por HOMMA *et al.* (2009), no qual a fissuração é induzida por meio da tração de barras de aço ancoradas à corpos de prova prismáticos (8,5x8,0x3,0 cm) e a autocicatrização é mensurada utilizando um microscópio ótico (fechamento de fissuras) e um permeâmetro de carga fixa (fluxo de água).

Tabela 8 - Resumo de métodos de avaliação da ação da microfibras de polipropileno em compostos cimentícios.

Artigo	Ligante	Tamanho CP	Materiais	Foco	Cura e Exposição	Ensaio realizado
NISHIWAKI <i>et al.</i> (2012)	Portland ASTM Tipo I (CP V-ARI)	Prismáticos 4x4x16 cm Prismáticos 8,5x8,0x3,0 cm	Sintéticas ¹ 2,0% Sílica ativa 15% Amadura M6 (barra rosçada)	Autocicatrização	Tração armada - 300 µm (HOMMA <i>et al</i> 2009) Totalmente submersa H ₂ O 3, 14 e 28 dias	Permeabilidade (HOMMA <i>et al</i> 2009) Fechamento de fissuras (análise visual)
BEHFARNIA FARSHADFAR (2013)	Portland ASTM Tipo I (CP V-ARI)	Cúbicos 15x15x15 cm	Microfibras PP 0,1% Sílica ativa Metacaulim Zeolite ² 5%, 10% e 15%	Ataque Externo Sulfato de Magnésio (MgSO ₄)	Totalmente submersa H ₂ O 28 dias Solução 10% MgSO ₄ 3, 6 e 9 meses	Varição dimensional (volume e massa) Compressão Normal MEV/EDS
HERNANDEZ CRUZ <i>et al.</i> (2016)	Portland ASTM Tipo I (CP V-ARI)	Barras 2,5x2,5x28,5 cm Cilíndricos 7,0x3,0 cm	Microfibras PP 1,0%	Reação Álcali-Sílica (RAS)	Solução 1M NaOH - 50 °C ASTM C1260-07 (2007) 9, 22 e 84 dias	Varição dimensional Microtomografia Sincrotron (mapeamento 3D)
CHOI <i>et al.</i> (2016)	Portland Tipo I	Prismáticos 8,5x8,0x3,0 cm	Microfibras PVA - PE - PP 1,0% Amadura M6 (barra rosçada)	Autocicatrização Controle de fissuras	Totalmente submersa H ₂ O 28 dias Tração armada - 300 µm (HOMMA <i>et al</i> 2009) Submersa H ₂ O + solução Ca(OH) ₂ 7 dias	Permeabilidade (HOMMA <i>et al</i> 2009) Tomografia de raios-X (CT) TG/DTG e Raman
WONGPRACHUM <i>et al.</i> (2018)	Portland ASTM Tipo I (CP V-ARI)	Discos 30,0x10,0 cm Prismáticos 10x10x35 cm	Fibra de Aço e PP 0,5% e 1,0% Microfibras PP 0,15% e 0,30%	Ataque Externo Sulfatos (Na ₂ SO ₄) Abrasão	Totalmente submersa H ₂ O 28 dias Solução 5% Na ₂ SO ₄ 4 e 8 meses	Resistência à abrasão ASTM C1138 (1997) Flexão ASTM C1609 (2012)
GOLFETTO <i>et al.</i> (2019)	CP II-Z	Cilíndricos 10,0x20,0 cm Prismáticos 25x35x10 cm	Microfibras PP 600 e 900 kg/m ³	Dureza Superficial Pisos Microfibras + Cura	Câmara úmida (U.R 90 ± 5% - 20 ± 2 °C) Exposição ao ar 3 e 28 dias	Exsudação - estado fresco ABNT NBR 15558 (2008) Compressão uniaxial Dureza superficial ABNT NBR 7584 (2012)

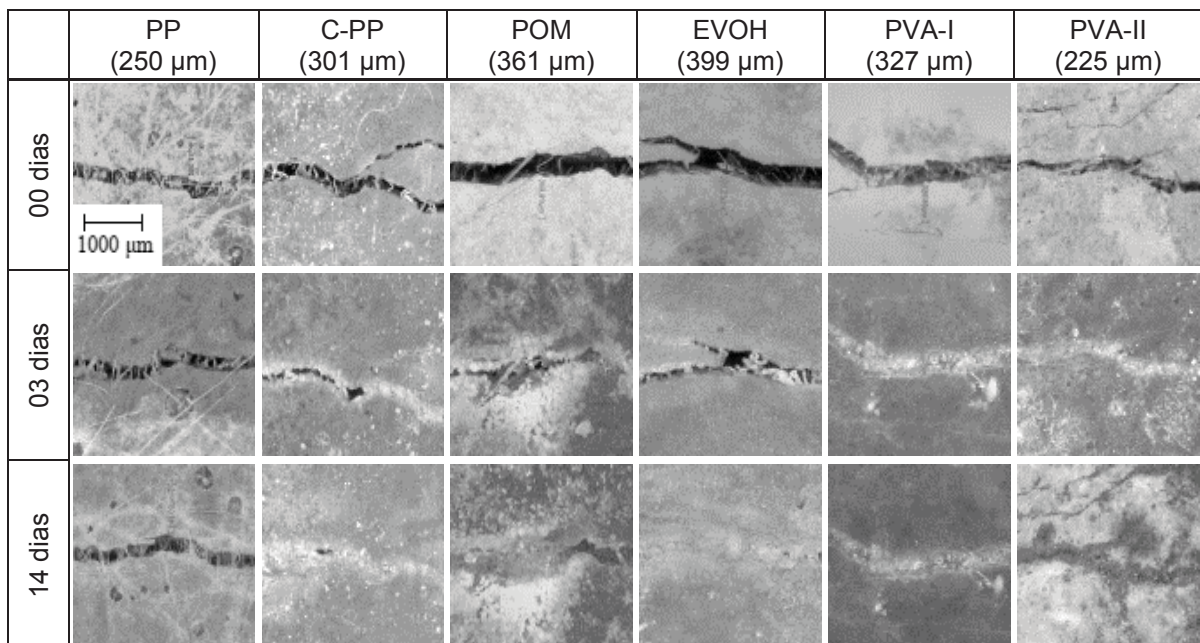
Nota 1: PP - microfibras de polipropileno; C-PP - polipropileno; POM - poliacetato; EVOH - álcool etileno vinílico; PVA-I e PVA-II - álcool polivinílico.

Nota 2: Zeolite - [XX]Al₂Si₃O₁₀.2H₂O. Mineral poroso, composto por alumínio silicato hidratado de estrutura aberta, podendo contar variados íons (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Material reduz a trabalhabilidade e a segregação de compostos cimentícios no estado fresco e atua como pozolana no estado endurecido.

Fonte: AUTOR (2021).

A Figura 28 apresenta os resultados de análise microscópica das fissuras ao longo do tempo. NISHIWAKI *et al.* (2012) concluíram que as microfibras melhoraram o comportamento autocicatrizante das argamassas. Isso ocorreu porque, além de reduzir as dimensões das fissuras, as fibras sintéticas atuaram como um centro de recombinação química que estimularam a formação de precipitados. Dentre as testadas, a fibra de PVA apresentou melhor desempenho, em função da presença do grupo hidroxila (OH^-) em sua composição, o qual confere maior polaridade ao material.

Figura 28 - Microscopia de produtos de autocicatrização ao longo do tempo em função do tipo/teor de fibra polimérica (espessura média das fissuras imediatamente após carregamento).

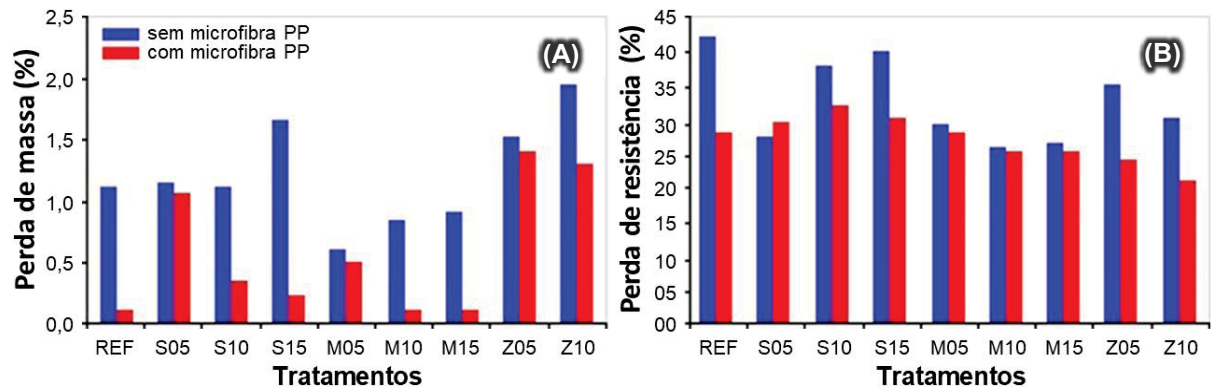


Fonte: NISHIWAKI *et al.* (2012).

Buscando alternativas para mitigação do ataque externo por MgSO_4 , BEHFARNIA e FARSHADFAR (2013) utilizaram argamassas com microfibras de polipropileno (0,1% em relação ao volume de material) em conjunto com adições pozolânicas: sílica ativa (S), metacaulim (M) e zeolite (Z); empregadas em substituição à massa de cimento Portland ASTM tipo I (5%, 10% e 15%). Para tal, as amostras foram expostas à solução 10% MgSO_4 , durante 9 meses, sendo monitorados a variação volumétrica e de massa e resistência à compressão. Os resultados de perda de massa e perda de resistência das argamassas ao final do experimento são apresentados na Figura 29. Verificou-se que as microfibras de polipropileno foram eficientes na redução da perda de massa das amostras, à medida que os teores de adições pozolânicas aumentaram. Com relação à resistência à compressão, a MF-PP reduziu os impactos do ataque externo por

sulfato de $MgSO_4$, especialmente em amostras contendo sílica ativa e zeolite. Em contrapartida, a MF-PP pouco influenciou os resultados de variação volumétrica (BEHFARNIA e FARSHADFAR, 2013).

Figura 29 - (A) perda de massa e (B) perda de resistência de argamassas após 9 meses de exposição à solução 10% $MgSO_4$.

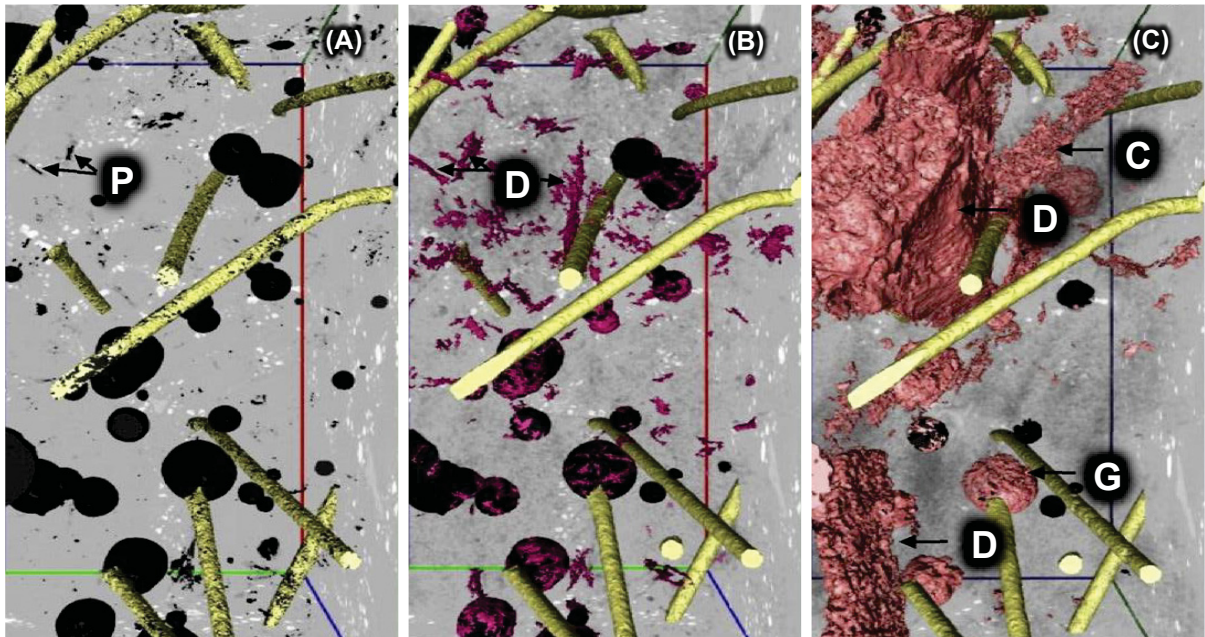


Fonte: adaptado de BEHFARNIA e FARSHADFAR (2013).

HERNANDEZ-CRUZ *et al.* (2016) utilizaram análise dimensional e microtomografia para avaliação dos impactos da reação álcali-sílica (RAS) e da ação da MF-PP como agente mitigador. As argamassas contendo 1% de MF-PP, em relação ao volume de material, foram expostas à solução 1M NaOH por 84 dias. A MF-PP mostrou-se eficiente na mitigação da reação álcali-sílica, visto que deu origem à compostos que sofreram menor expansão ao longo do tempo. Além do mais, a microtomografia permitiu a visualização da distribuição das microfibras (amarelo), dos vazios e microfissuras na matriz cimentícia (preto) e dos agregados antes da ocorrência da RAS (P), conforme Figura 30A. Com o passar do tempo, os agregado sofreram dissolução (D) dando origem ao gel RAS (rosa), ilustrado na Figura 30B. Ao final do experimento (Figura 30C), os vazios, fissuras e microfissuras (C e G) foram preenchidos por produtos resultantes da dissolução dos agregados (D) e ocorrência da RAS (rosa). Dessa forma, a microtomografia permitiu o monitoramento da reação álcali-sílica de forma satisfatória.

CHOI *et al.* (2016) avaliaram a eficiência de fibras sintéticas na autocicatrização de concretos, utilizando o método de fissuração proposto por HOMMA *et al.* (2009) e NISHIWAKI *et al.* (2012). Além disso, utilizaram o ensaio de espectroscopia Raman e termogravimetria (TG-DTG) com o intuito de identificar os produtos da autocicatrização, sendo coletadas amostras no entorno das fissuras. Para tanto, foram dosados concretos contendo 1% de microfibras de polipropileno (PP), polietileno (PE) e álcool polivinílico (PVA), em relação ao volume de concreto.

Figura 30 - Imagem 3D (micro tomografia) de concretos expostos à solução 1M NaOH aos (A) 9 dias, (B) 22 dias e (C) 84 dias, ilustrando a progressão da reação álcali-agregado.



Fonte: adaptado de HERNANDEZ-CRUZ *et al.* (2016).

A Figura 31 apresenta os resultados de TG-DTG em função da composição dos concretos e ambiente de exposição, após 7 dias de autocicatrização. Verificou-se que o carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal produto da autocicatrização, formado pela interação entre portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] da matriz cimentícia e gás carbônico (CO_2) que penetra através das fissuras. Além disso, foi possível identificar os seguintes comportamentos:

- A TG-DTG comprovou a ocorrência da autocicatrização e eficiência das microfibras, visto que o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuiu enquanto que o teor de CaCO_3 aumentou em todas as amostras fissuradas ao final do experimento, se comparadas às amostras que não sofreram fissuração;
- A exposição à solução saturada de cal (CaO) favoreceu a autocicatrização enquanto manteve a reserva alcalina dos concretos, visto que o teor de CaCO_3 aumentou e o de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ praticamente não sofreu alteração em todas as amostras, em comparação àquelas submersas em água.
- A presença do grupo hidroxila (OH^-), responsável pela maior polaridade das microfibras de PVA, aumentou a taxa de autocicatrização dos concretos, visto que o teor de CaCO_3 nessas amostras foi maior, quando comparado às amostras contendo microfibras de PP e PE.

Com o objetivo de mitigar os efeitos do ataque externo por sulfato de sódio (Na_2SO_4) em conjunto com abrasão em concretos, WONGPRACHUM *et al.* (2018) empregaram diferentes teores de fibras e microfibras de aço e polipropileno (PP) em

amostras expostas à solução 5% Na_2SO_4 por 0, 4 e 8 meses. Após o período de exposição ao ambiente agressivo, os concretos foram submetidos ao ensaio de resistência à abrasão, conforme norma ASTM C1138 (1997). Os resultados de perda de massa em função do procedimento experimental empregado são apresentados na Figura 32

Figura 31 - Teor de compostos de autocatização em função da composição e ambiente de exposição (A) PP+H₂O; (B) PE+H₂O; (C) PVA+H₂O; (D) PP+CaO; (E) PE+CaO e (F) PVA+CaO.

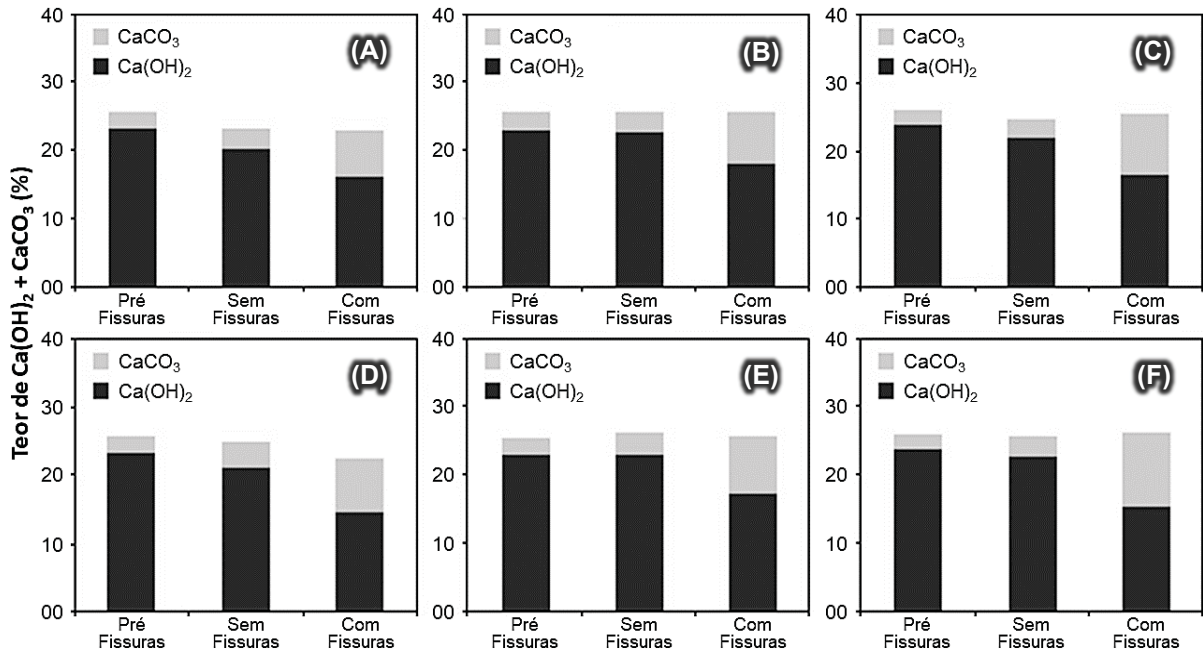
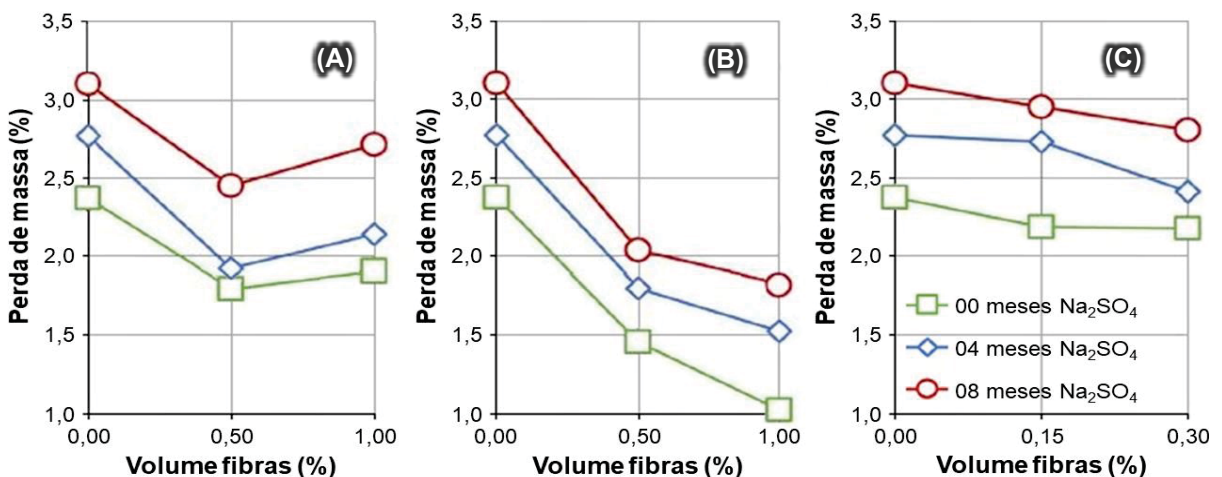


Figura 32 - Perda de massa de argamassas após exposição ao agente agressivo e teste de abrasão de argamassas contendo (A) fibras de aço; (B) fibras de polipropileno e (C) microfibra de polipropileno.

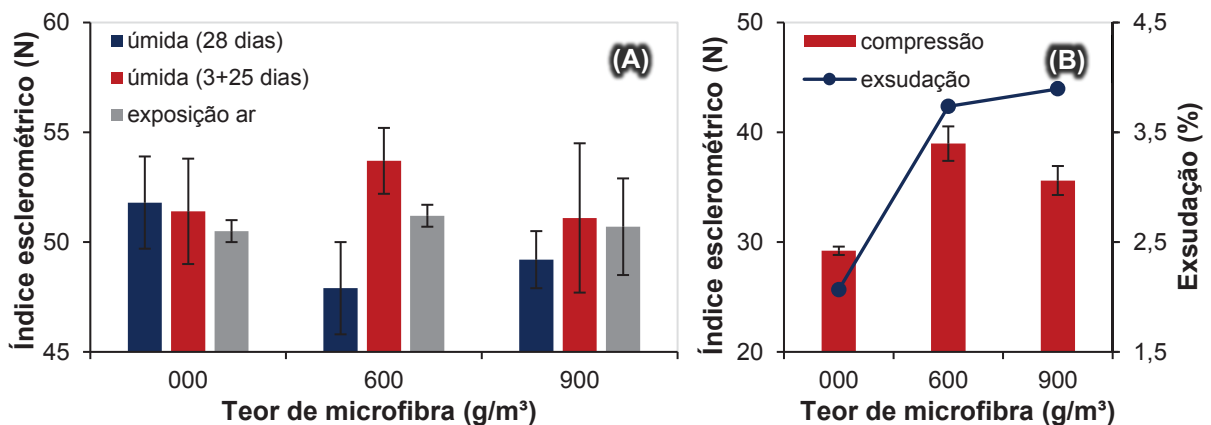


O emprego de fibras aumentou a resistência à abrasão das argamassas, sendo que o teor de 1% de fibra de polipropileno (maior proporção utilizada) obteve os melhores resultados, enquanto que o aumento no teor de MF-PP proporcionou uma ligeira melhora

na abrasão das amostras. Quanto maior o tempo de exposição à solução 5% Na₂SO₄, pior o desempenho dos concretos com relação à abrasão. A utilização de fibras e microfibras poliméricas foi capaz de reduzir os impactos do agente agressivo em pequena escala. Dessa forma, o ideal seria o emprego conjunto de fibras e materiais complementares, como, por exemplo, adições pozolânicas (WONGPRACHUM *et al.* 2018).

GOLFETTO *et al.* (2019) avaliaram a dureza superficial (índice esclerométrico), exsudação e resistência à compressão de concretos com diferentes teores de microfibra de polipropileno (0, 600 e 900 g/m³) submetidos à diferentes métodos de cura (28 dias em câmara úmida, 3 dias exposto ao ar + 25 dias em câmara úmida e 28 dias exposto ao ar). A adição de MF-PP aumentou a exsudação e resistência à compressão das amostras (Figura 33B), em virtude da sua característica hidrófoba, que promove a formação de um filme de água sobre sua superfície, favorecendo a exsudação e proporcionando maior grau de hidratação das partículas na zona de transição matriz-microfibra. Contudo, o emprego de diferentes métodos de cura não proporcionou diferenças significativas no dureza superficial de concretos (Figura 33A), visto que o uso de MF-PP reduziu os impactos da retração plástica de amostras expostas ao ar.

Figura 33 - (A) índice esclerométrico e (B) resistência à compressão e exsudação de argamassas com diferentes teores de microfibra de polipropileno.



Fonte: adaptado de GOLFETTO *et al.* (2019).

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, as principais conclusões relativas ao ISA e ao uso de AC e MF-PP em compostos cimentícios podem ser sintetizadas nos tópicos a seguir, sendo que a Tabela 9 apresenta os diferenciais e inovações do presente estudo, com base em revisão da literatura recente:

- A oxidação da pirita ocorre essencialmente em presença de água e oxigênio, dando origem a hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ e ácido sulfúrico (H_2SO_4). A taxa de oxidação é diretamente proporcional à temperatura e à superfície específica do contaminante.
- O ácido sulfúrico resultante da oxidação da pirita se dissocia em íons hidrogênio (H^+) e sulfato (SO_4^{2-}) e reage com a portlandita da matriz cimentícia, dando origem a gipsita. Além disso, em presença de novas fontes de sulfato (H_2SO_4 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o monossulfoaluminato é convertido em etringita, sendo estes os principais compostos expansivos característicos do ISA.
- Por definição a AC é um composto redutor de permeabilidade, o qual reage com produtos anidros e hidratados do cimento Portland [C_3S e $\text{Ca}(\text{OH})_2$], dando origem a compostos de baixa solubilidade, como C-S-H modificado e CaCO_3 , principalmente na forma de aragonita. Em um primeiro momento a AC atua como filler, sendo necessário longos períodos de tempo para que o material influencie significativamente as propriedades de compostos cimentícios.
- A propriedade hidrófoba da MF-PP promove a formação de um filme de água sobre sua superfície, aumentando a porosidade dos compostos cimentícios e fortalecendo a aderência do material à matriz por meio da atração de íons cálcio e formação de produtos como a portlandita e carbonato de cálcio.

Tabela 9 - Características do presente estudo em relação à literatura.

	ISA	Cimento CP-II F	Ciclos	Fibras microfibras	AC	Argamassa Pasta
PEREIRA <i>et al.</i> (2016)	X	X				X
ESCOFFRES <i>et al.</i> (2018)				X	X	
CUENCA <i>et al.</i> (2018)		X	X		X	
WONGPRACHUM <i>et al.</i> (2018)				X		X
CAPRARO <i>et al.</i> (2021)	X		X			X
Presente estudo ¹	X	X	X	X	X	X

Nota 1: não foram encontrados trabalhos que monitorassem simultaneamente resistência mecânica e propriedades de transporte, dimensionais e microestruturais. Logo, isto caracteriza-se como um diferencial no presente estudo.

Fonte: AUTOR (2021).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Visto que o objetivo da presente pesquisa é avaliar o potencial da adição cristalizante e da microfibras de polipropileno na mitigação do ataque interno por sulfatos devido à oxidação da pirita, realizou-se uma pesquisa de caráter experimental. Para tanto, foi utilizado procedimento adaptado de moldagem e monitoramento, conforme preconiza a norma ABNT NBR 13583 (2014). Apesar de se tratar de um procedimento para avaliação do ataque externo por sulfato de sódio, tal norma foi adotada como parâmetro inicial, em função da falta de um procedimento normatizado específico para avaliação do ISA, conforme verificado na literatura (PEREIRA, 2015; CAPRARO, 2016; PEREIRA, 2018).

O presente estudo concentrou-se na análise do ataque interno por sulfatos em argamassas, utilizando-se traço de 1:3,2 (aglomerante e agregado miúdo) e relação água-cimento (a/c) de 0,6. Além disso, realizou-se estudo em pastas de cimento, em virtude da possibilidade de análise da interação direta entre contaminante e matriz cimentícia e da influência da pirita tanto nas propriedades de transporte, como na microestrutura dos compostos, sem a interferência dos agregados (CAPRARO, 2019; HOPPE FILHO *et al.* 2017).

Como aglomerante, foi utilizado cimento Portland CP-II F. Tal cimento foi escolhido por ser comercialmente difundido na região sul do Brasil e por não conter adição mineral ativa (pozolana ou escória) em sua composição, somente fíler calcário (material inerte). Isso permite uma melhor avaliação da influência da AC e da MF-PP sobre a oxidação da pirita e, conseqüentemente, sobre o ISA. Além do mais, o alto calor de hidratação do cimento CP-V ARI dificulta sua utilização em concreto massa, utilizado em pontes e barragens, impossibilitando seu uso na presente pesquisa.

Em função do objetivo do trabalho, buscou-se acelerar a reação do contaminante com a matriz cimentícia. Isso posto, o teor de pirita utilizado na presente pesquisa (10% em relação à massa de areia natural) foi escolhido por ser o teor mais alto encontrado na literatura (GOMIDES *et al.* 2005; PEREIRA, 2015; PINKOSKI e OLIVEIRA, 2016; CAPRARO, 2016). Cabe destacar que a utilização de altos teores de pirita prejudicam a trabalhabilidade dos compostos cimentícios no estado fresco. Isto ocorre porque a pirita pode iniciar a reação de oxidação imediatamente após entrar em contato com a água de amassamento (WAKIZAKA *et al.* 2005). Além do mais, quanto maior a superfície específica do contaminante, mais intenso o processo de oxidação. Logo, a pirita foi utilizada em substituição a fração fina da areia natural média (granulometria menor que 300 μm).

Foi utilizado teor de adição cristalizante de 1% em relação à massa de cimento, baseado nos teores encontrados na literatura e condizente com o teor máximo recomendado pelo fabricante (ROIG-FLORES *et al.* 2016; CUENCA *et al.* 2018; REDDY e RAVITHEJA, 2019). Com relação ao consumo de microfibras de polipropileno, verificou-se que o teor usual utilizado na literatura é de 1% em relação ao volume de composto cimentício, o que corresponde a um consumo de 9,1 kg/m³, sendo este o teor de MF-PP utilizado na presente pesquisa (NISHIWAKI *et al.* 2012; HERNANDEZ-CRUZ *et al.* 2016; CHOI *et al.* 2016; ALAMEER *et al.* 2020).

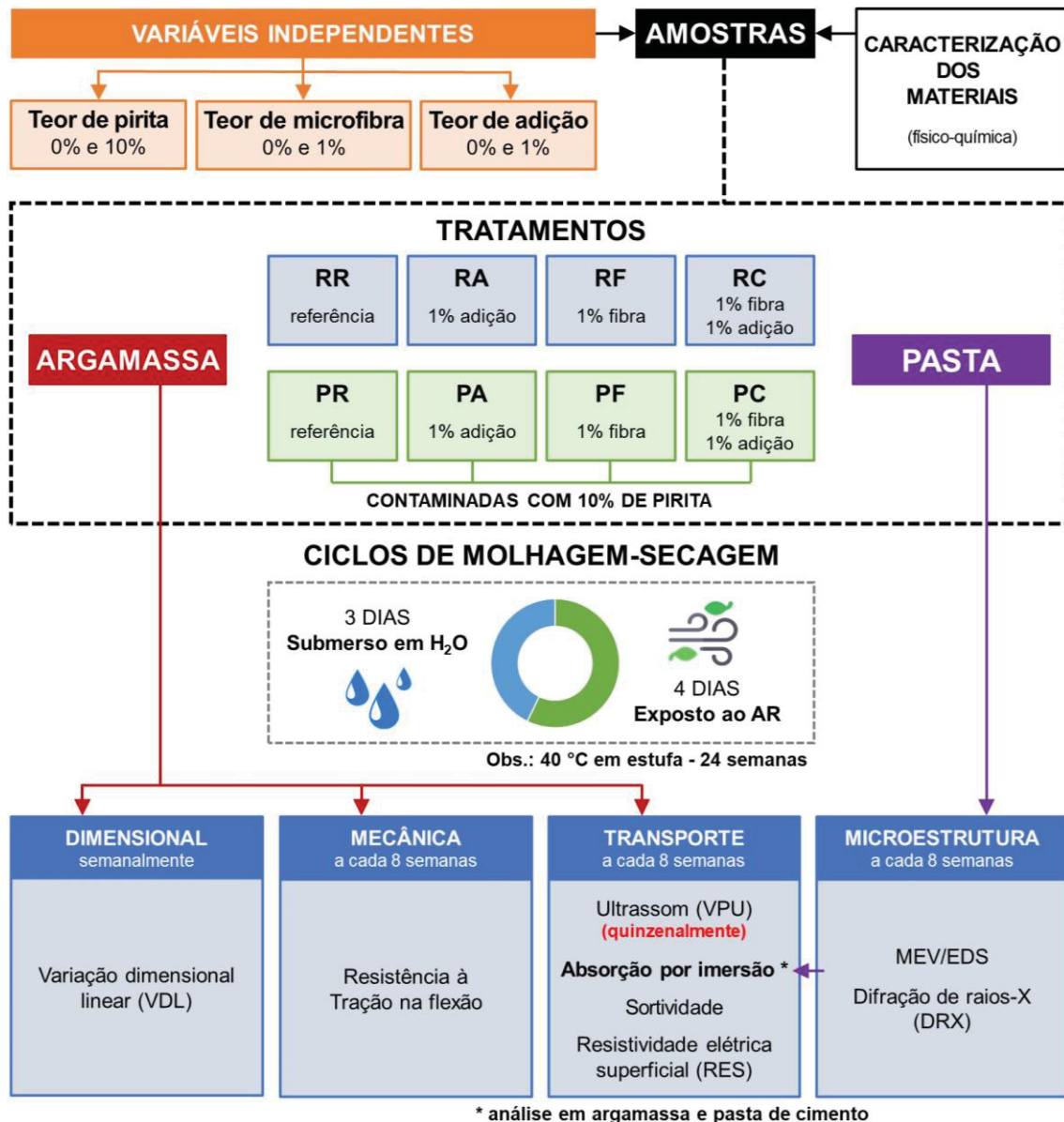
A presença de água e oxigênio é primordial para a ocorrência do ISA. Além disso, altas temperaturas aceleram o processo de degradação. Portanto, após o período de cura, as amostras de argamassa e pasta de cimento foram expostas a ciclos de molhagem-secagem à 40 °C em estufa durante 24 semanas, sendo 3 dias submersos em água e 4 dias expostos ao ar, a fim de favorecer a ocorrência do ISA devido à oxidação da pirita. Esta condição foi escolhida em função da presença de oxigênio, umidade e temperatura maior que a temperatura ambiente média (PEREIRA *et al.* 2014). Analogamente, este ambiente de exposição representa a zona de nível d'água na região de montante de barragens, caracterizada por uma zona de molhagem e secagem contínua. Além disso, a exposição a ciclos de molhagem-secagem favorece a ação da AC (ROIG-FLORES *et al.* 2016; REDDY e RAVITHEJA, 2019). O fluxograma da Figura 34 representa as principais etapas do programa experimental.

3.1 VARIÁVEIS DE ESTUDO

As variáveis de estudo podem ser divididas em independentes, ou seja, aquelas que não apresentam perturbações por qualquer outro fator, e as variáveis de resposta, que apresentam variação em função das variáveis independentes. Na prática, as variáveis de resposta são os resultados dos ensaios realizados nos compostos cimentícios. As variáveis independentes da presente pesquisa são:

- Composição do agregado: 100% areia natural média e 90% areia natural média + 10% de contaminação por pirita;
- Teor de adição cristalizante: 0% e 1%, em relação à massa de cimento;
- Teor de microfibras de polipropileno: 0% e 1%, em relação ao volume do composto cimentício. Inicialmente, o teor de MF-PP é dosado em relação ao volume de argamassa. Logo há alteração no teor utilizado no estudo em pastas de cimento (definido posteriormente).

Figura 34 - Fluxograma do programa experimental.



Fonte: AUTOR (2021).

Com base nas variáveis independentes, foi possível determinar os tratamentos a serem estudados (Figura 34). As variáveis de resposta, ou variáveis dependentes, foram divididas em função do material estudado (argamassa ou pasta de cimento). A Tabela 10 apresenta as variáveis de resposta do estudo em argamassas, enquanto que as variáveis de resposta do estudo em pastas de cimento são apresentadas a seguir:

- Absorção de água por imersão: corpos de prova cilíndricos com 2,5 cm de diâmetro e 3,6 cm de altura;
- Análise microestrutural (MEV/EDS e DRX): fragmentos de amostras cilíndricas (2,5x3,6 cm) de aproximadamente 1 cm³.

Tabela 10 - Variáveis de resposta da pesquisa do estudo em argamassas.

Variável	Propriedades	Tipo e tamanho de amostras
Dimensional	Varição dimensional linear (VDL)	Barras prismáticas 2,5x2,5x28,5 cm
Transporte	Velocidade de pulso ultrassônico (VPU) Sortividade Resistividade elétrica superficial (RES)	Corpos de prova prismáticos 4,0x4,0x16,0 cm
	Absorção de água por imersão	Corpos de prova cilíndricos 5,0x10,0 cm
Resistência mecânica	Resistência à tração na flexão	Corpos de prova prismáticos 4,0x4,0x16,0 cm

Fonte: AUTOR (2021).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização física e química do cimento Portland CP-II F 32, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tabela 11 e Tabela 12, respectivamente. Além disso, o cimento passou pelo ensaio de granulometria à laser, sendo os resultados de volume retido acumulado ilustrados na Figura 35. O cimento também passou por análise de DRX (Figura 36) de modo a determinar as fases mineralógicas do aglomerante. Todos os índices de caracterização físico-química do cimento Portland CP-II F encontram-se dentro dos limites recomendados pela norma ABNT NBR 16697 (2018).

Tabela 11 - Caracterização física do cimento Portland CP-II F 32.

Massa Específica (g/cm ³)	Consistência Normal (%)	Tempo de Pega		Blaine (cm ² /g)	Retido		Resistência à Compressão		
		Início (min)	Fim		# 200 (%)	# 325 (%)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
3,09	26,8	222	267	3761	0,53	5,80	29,8	35,1	40,2

Fonte: FABRICANTE (2019).

Tabela 12 - Composição química do cimento Portland CP-II F, em porcentagem (%).

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Outros ¹	Perda Fogo	CaO Livre	Resíduo Insolúvel
3,73	16,15	2,81	59,34	2,98	2,99	1,64	10,10	0,76	1,82

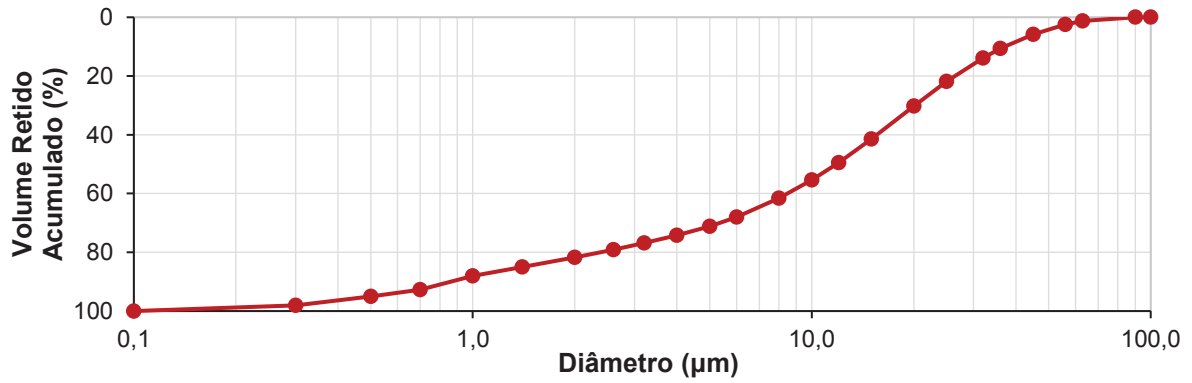
Nota 1: K₂O, Na₂O, SrO e P₂O₅.

Fonte: FABRICANTE (2019).

Os teores previstos dos compostos anidros do cimento Portland CP-II F foram determinados por meio da análise química em conjunto com cálculos estequiométricos (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2014). Com isso, além das quantidades de filer calcário e gipsita adicionados ao clínquer, foram determinados os teores de alita (C₃S), belita (C₂S), aluminato (C₃A) e ferrita (C₄AF) resultantes. Os

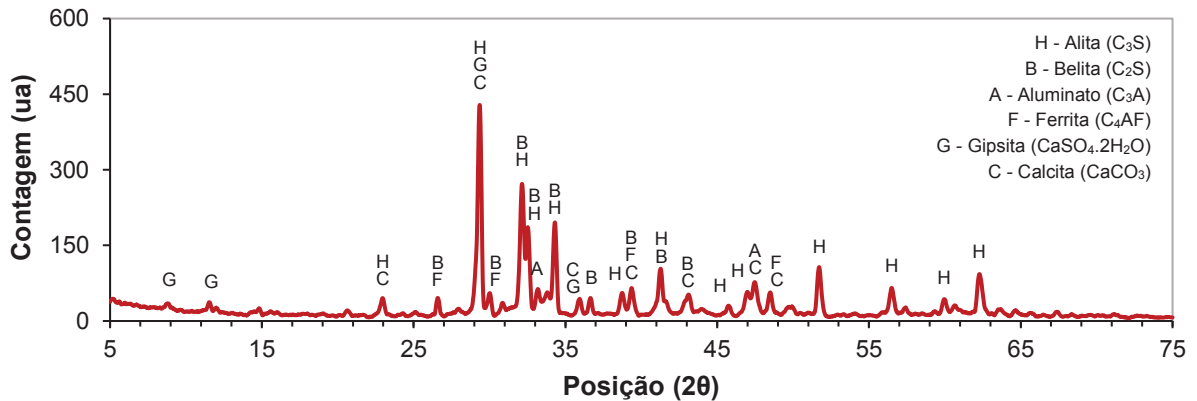
cálculos estequiométricos são apresentados no Apêndice A, enquanto que os resultados estão apresentados na Tabela 13. O teor de fíler calcário presente no cimento CP-II F (19%) pode indiretamente, contribuir para a mitigação do ISA, por meio da redução do teor de C3A disponível no material anidro.

Figura 35 - Composição granulométrica do cimento Portland CP-II F, em volume retido acumulado.



Fonte: AUTOR (2021),

Figura 36 - Difração de raios-X (DRX) do cimento Portland CP-II F.



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 13 - Compostos do cimento Portland CP-II F anidro, em porcentagem (%).

Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)	Fíler Calcário (CaCO ₃)	C ₃ S (3CaO.SiO ₂)	C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	C ₃ A (3CaO.Al ₂ O ₃)	C ₄ AF (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)
6,42	19,91	35,84	19,26	5,13	8,54

Fonte: AUTOR (2021).

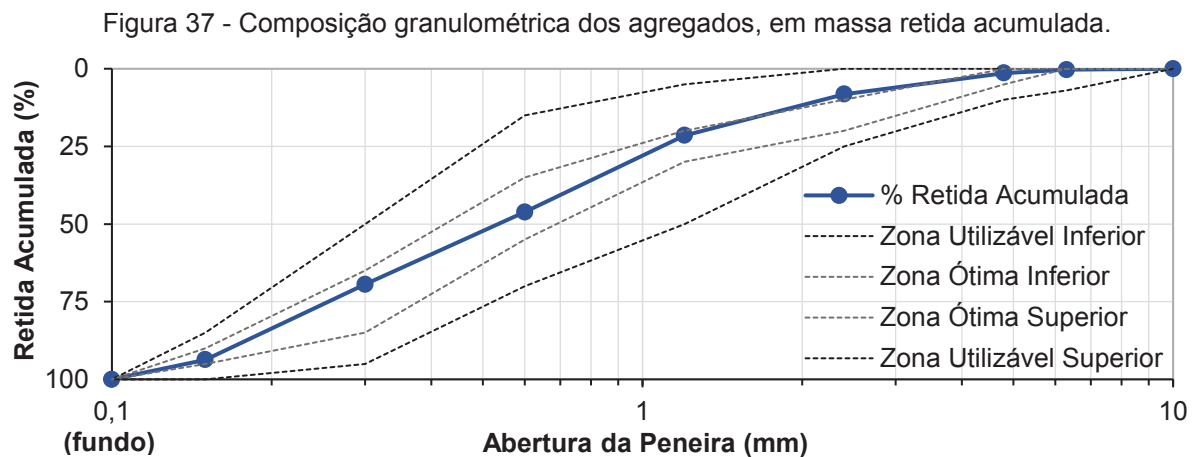
Como agregado miúdo foram utilizadas uma areia natural média, proveniente da região de Curitiba - PR, e pirita (resíduo proveniente do processo de beneficiamento de carvão mineral na região de Ortigueira - PR). A Tabela 14 apresenta os resultados de caracterização física dos agregados (areia e pirita) e os respectivos procedimentos normativos utilizados. Cabe destacar que a pirita apresentou valores elevados de

absorção de água e material pulverulento, em comparação com a areia natural média. Tal característica já havia sido observada por CAPRARO *et al.* (2017) e PEREIRA (2018). A composição granulométrica dos agregados foi determinada de acordo com o procedimento da norma ABNT NBR NM 248 (2003), conforme ilustrado na Figura 37. A Tabela 15 apresenta a composição granulométrica específica da pirita utilizada na presente pesquisa, em relação à massa de areia natural média. Como a pirita foi adicionada em substituição à fração fina da areia, os agregados possuem a mesma composição granulométrica (dentro da zona ótima proposta pela norma ABNT NBR 7211: 2009) e módulo de finura de 2,41.

Tabela 14 - Ensaio de caracterização física dos agregados e respectivos procedimentos normativos.

Propriedade	Norma utilizada	Areia	Pirita
Massa específica (g/cm ³)	ABNT NBR NM 52 (2009)	2,66	2,43
Absorção de água (%)	ABNT NBR NM 30 (2001)	0,95	7,29
Massa unitária (g/cm ³)	ABNT NBR NM 45 (2006)	1,69	1,52
Teor de material pulverulento (%)	ABNT NBR NM 46 (2003)	3,30	47,9

Fonte: AUTOR (2021).



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 15 - Composição granulométrica da pirita, em relação à massa de areia natural média.

Granulometria (G)	G < 0,075 mm	0,075 mm ≤ G < 0,150 mm	0,150 mm ≤ G < 0,300 mm
Teor (%)	2,5	3,8	3,7

Fonte: AUTOR (2021).

A caracterização química da areia natural média (REF) e da pirita foi, ainda, executada por análise de FRX (Tabela 16) e DRX (Figura 38), sendo que as amostras foram obtidas moendo-se o material em um moinho de panelas com posterior peneiramento em peneira de malha 200 (0,075 mm). Por meio da análise das fases,

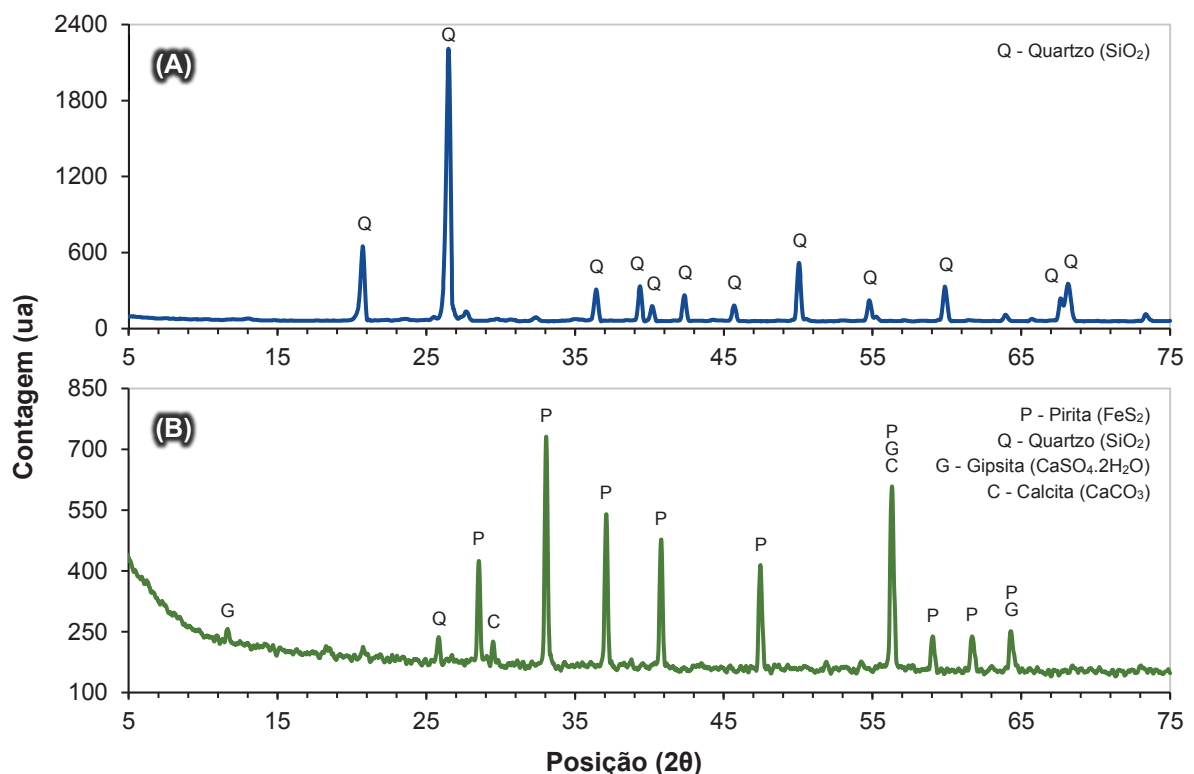
verificou-se que a areia natural média é composta por sílica/quartzo (SiO_2) cristalino, devido à ausência do halo amorfo no difratograma. Em função dos resultados de FRX, foi possível determinar a composição aproximada do contaminante, conforme Tabela 17. Dessa forma, definiu-se que o teor real de pirita no contaminante é de aproximadamente 34,26%, o que corresponde a um teor médio de 3,63% de SO_4^{2-} , em relação à massa total de materiais (18 vezes maior que o teor máximo recomendado pela norma ABNT NBR 7211:2009). O alto valor de perda ao fogo ocorre por conta da presença de carvão no contaminante, devido a origem do material. Os cálculos estequiométricos são apresentados no Apêndice A.

Tabela 16 - Fluorescência de raios-x (FRX) da areia natural média (REF) e da pirita, em porcentagem (%).

	Al_2O_3	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Outros ¹	Perda Fogo
Areia	3,80	---	89,50	2,00	0,50	0,40	1,50	1,90	0,40	---
Pirita	0,50	46,80	3,40	22,80	1,70	0,10	0,10	0,10	0,10	40,00

Nota 1: Na areia natural média (ZrO_2 , MgO , MnO , SrO e Nb_2O_5); na pirita (ZnO).
Fonte: AUTOR (2021).

Figura 38 - Difração de raios-X (DRX) de (A) areia natural média (REF) e (B) pirita.



Fonte: AUTOR (2021).

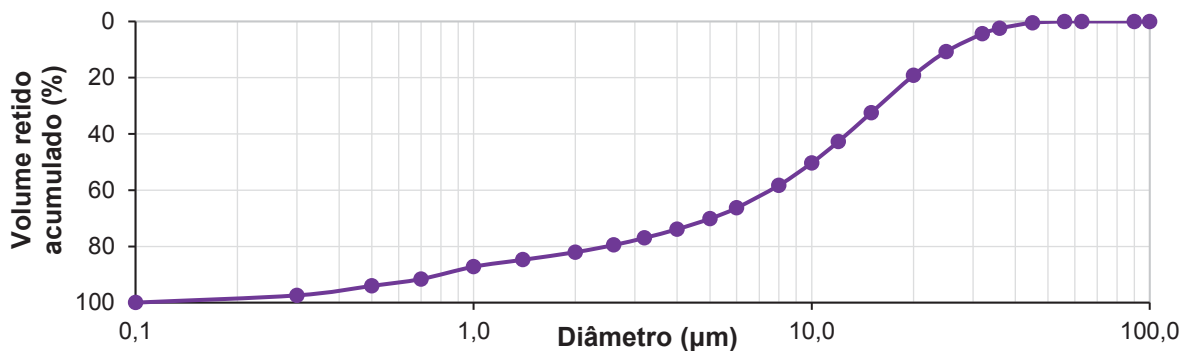
Tabela 17 - Composição aproximada do contaminante, em porcentagem (%).

Composto	Pirita (FeS_2)	Calcita (CaCO_3)	Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Carvão (C)	Quartzo (SiO_2)
Teor (%)	34,26	1,69	2,31	39,01	3,40

Fonte: AUTOR (2021).

A adição cristalizante utilizada na presente pesquisa apresenta massa específica de $1,45 \text{ g/cm}^3$, determinada segundo o procedimento normativo ABNT NBR 16605 (2017), e finura Blaine de 23.530 g/cm^2 , conforme procedimento fixado pela norma ABNT NBR 16372 (2015). O material também passou por ensaio de granulometria a laser, sendo os resultados de volume retido acumulado ilustrados na Figura 39. Verificou-se que a adição cristalizante é um material mais fino que o cimento Portland CP-II F utilizado na presente pesquisa.

Figura 39 - Composição granulométrica da adição cristalizante (AC), em volume retido acumulado.



Fonte: AUTOR (2021).

A composição química aproximada da adição cristalizante fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 18. Além disso, o material passou por análise de FRX (Tabela 19), MEV/EDS (Figura 40) e DRX (Figura 41), de modo a refinar a caracterização química da AC. As amostras foram obtidas seguindo o mesmo procedimento utilizado para o agregado miúdo. Dessa forma, verificou-se que o material possui morfologia irregular e composição química semelhante ao cimento Portland CP-II F. A presença de sódio e óxidos/hidróxidos de cálcio e magnésio no composto anidro diferenciam os dois materiais, além do teor levemente maior de enxofre presente na adição cristalizante.

Tabela 18 - Composição química aproximada da adição cristalizante

Elemento	Cimento Portland	CTS 15-1 (sigiloso)	CTS 15-2 (sigiloso)	CaMg(OH) ₄	CaMg(OH) ₂ O	Ca(OH) ₂
Teor (%)	65 - 80	10 - 30	5 - 10	1,5 - 6,0	1,5 - 6,0	1 - 2

Fonte: FABRICANTE (2020).

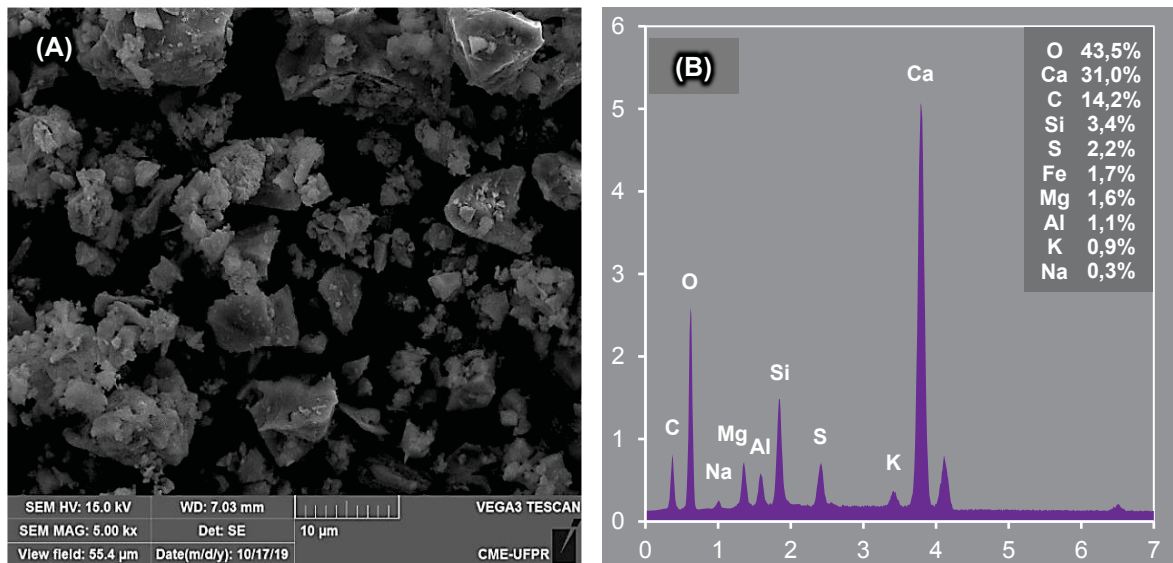
Tabela 19 - Fluorescência de raios-X (FRX) da adição cristalizante, em porcentagem (%)

	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Outros ¹	PF
Adição	3,45	3,77	13,7	2,81	57,50	13,1	1,02	4,19	0,41	13,53

Nota 1: SrO, P₂O₅, PdO e ZnO.

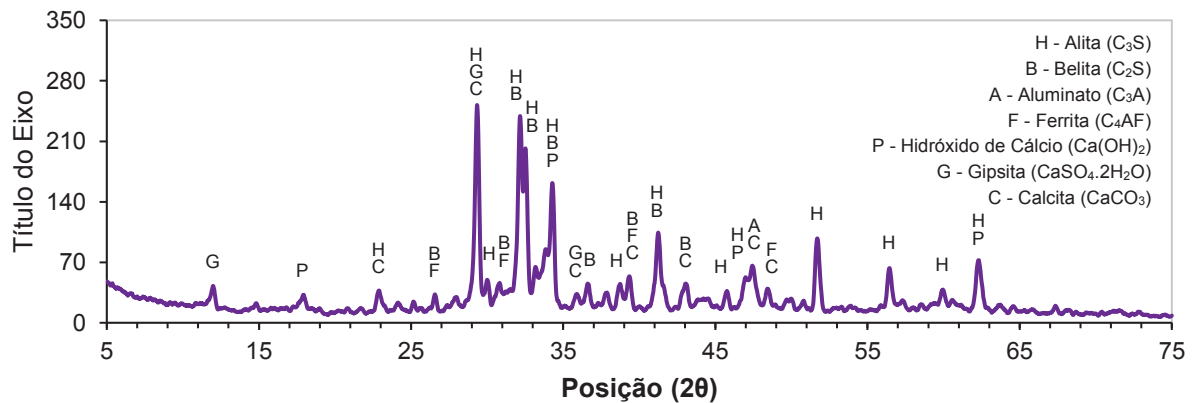
Fonte: AUTOR (2021).

Figura 40 - Análise microscópica/química da adição cristalizante, sendo (A) micrografia por MEV e (B) composição química por EDS.



Fonte: AUTOR (2021).

Figura 41 - Difração de raios-X (DRX) da adição cristalizante.



Fonte: AUTOR (2021).

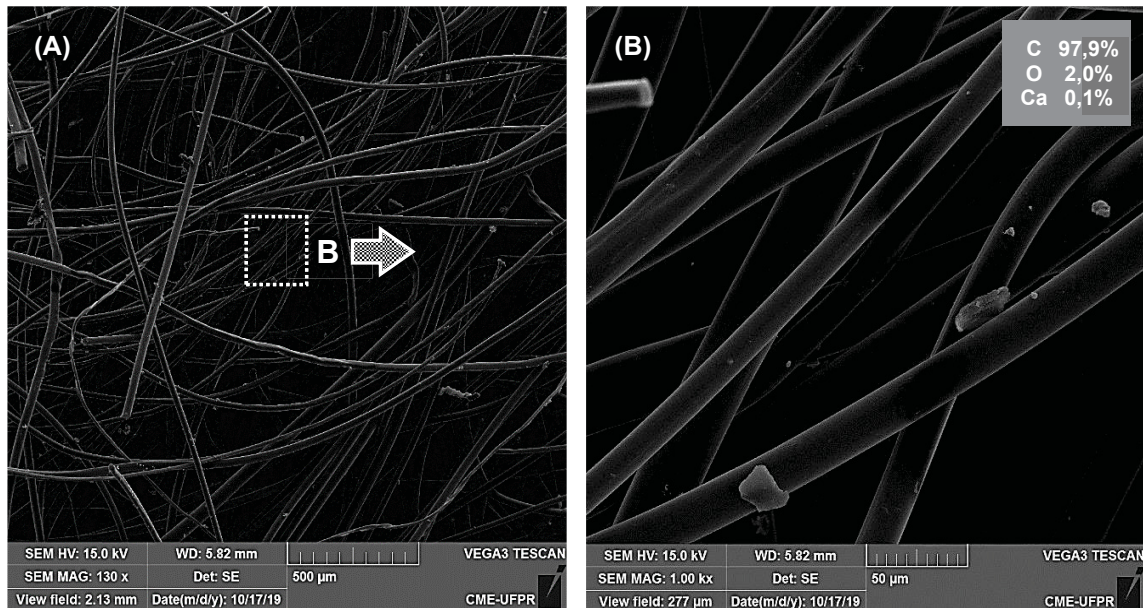
A caracterização física e mecânica da MF-PP, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tabela 20. De modo a determinar as características microscópicas e químicas das microfibras de polipropileno, estas foram submetidas ao ensaio de MEV/EDS, conforme ilustrado na Figura 42. A MF-PP é composta basicamente por carbono (C), visto que trata-se de um material polimérico. Segundo as recomendações do fabricante, as microfibras de polipropileno devem ser diluídas na água de amassamento antes da execução da mistura propriamente dita.

Tabela 20 - Caracterização física e mecânica da microfibra de polipropileno.

Diâmetro	Comprimento	Fator de forma	Tensão ruptura	Alongamento	Módulo elasticidade	Densidade
11 μm	6 mm	545,45	760 MPa	30%	3GPa	910 kg/m ³

Fonte: FABRICANTE (2020).

Figura 42 - Micrografia por MEV e composição química por EDS da microfibras de polipropileno com (A) 130x de ampliação e (B) 1000x de ampliação.



Fonte: AUTOR (2021).

Foi utilizada água proveniente da rede pública de abastecimento, fornecido pela empresa Sanepar, tanto na composição dos compostos cimentícios, como no acondicionamento das amostras durante os ciclos de molhagem-secagem. Além disso, foi utilizado um aditivo superplastificante de terceira geração à base de policarboxilato, com densidade de 1,09 kg/L e teor de sólidos de 35%, conforme informado pelo fabricante.

3.3 MONITORAMENTO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS

Na presente pesquisa, optou-se pelo estudo em argamassa e pasta de cimento, em função dos seguintes fatores:

- Tamanho dos agregados graúdos: a construção de barragens de concreto demanda a utilização de agregados graúdos com grandes dimensões, dificultando a análise desse material em laboratório, em função das dimensões dos corpos de prova normatizados;
- Ocorrência das reações: as principais reações expansivas devido ao uso de agregados contendo sulfetos decorrem da interação entre íons liberados durante a oxidação do contaminante e a matriz cimentícia. Logo, a análise de argamassa e pasta de cimento permite reduzir a influência dos demais materiais na análise das consequências do ataque interno por sulfatos;

- Normas técnicas: as normas técnicas para análise do ataque externo podem ser utilizadas para análise do ataque interno por sulfatos, adaptando as condições de cura e o ambiente de exposição ao agente agressivo. Dessa forma, tanto a norma nacional (ABNT NBR 13583, 2014), como as normas internacionais (ASTM C1012/C1012M-18B, 2018), recomendam análise em argamassa.

3.3.1 Moldagem e cura dos corpos de prova

Logo, para monitoramento do ataque interno por sulfatos devido a oxidação da pirita, foram moldados corpos de prova de argamassa, conforme consumo de materiais para cada tratamento apresentado na Tabela 21. Cada tratamento apresentou um consumo particular em função da massa específica dos materiais, conforme cálculos apresentados no Apêndice A. As quantidades e dimensões dos corpos de prova são apresentadas a seguir:

- 48 barras prismáticas de 2,5x2,5x28,5 cm, sendo 6 repetições por tratamento, para análise de variação dimensional linear;
- 96 corpos de prova prismáticos de 4,0x4,0x16,0 cm, sendo 3 repetições por tratamento, em cada uma das 4 idades (00, 08, 16 e 24 semanas), para análise de propriedades de transporte (VPU, RES e sortividade) e resistência mecânica (tração na flexão);
- 96 corpos de prova cilíndricos de diâmetro 5,0 cm e altura 10,0 cm, sendo 3 repetições por tratamento, em cada uma das 4 idades (00, 08, 16 e 24 semanas), para análise de absorção de água por imersão.

Tabela 21 - Consumo de materiais das argamassas utilizadas, em kg/m³.

Material (kg/m ³)	Argamassa							
	RR	PR	RA	PA	RF	PF	RC	PC
Cimento CP-II F	471,2	464,1	469,6	462,5	465,5	458,0	463,9	456,2
Areia média	1507,9	1336,6	1502,7	1331,8	1489,6	1319,2	1484,5	1314,0
Pirita	---	148,5	---	148,0	---	146,6	---	146,0
Água	282,7	278,5	281,8	277,5	279,3	274,8	278,4	274,8
Cristalizante	---	---	4,7	4,6	---	---	4,6	4,6
Microfibra de PP	---	---	---	---	9,1	9,1	9,1	9,1
Superplastificante	0,0	9,3	0,2	9,7	2,6	12,8	2,8	13,7

Fonte: AUTOR (2021).

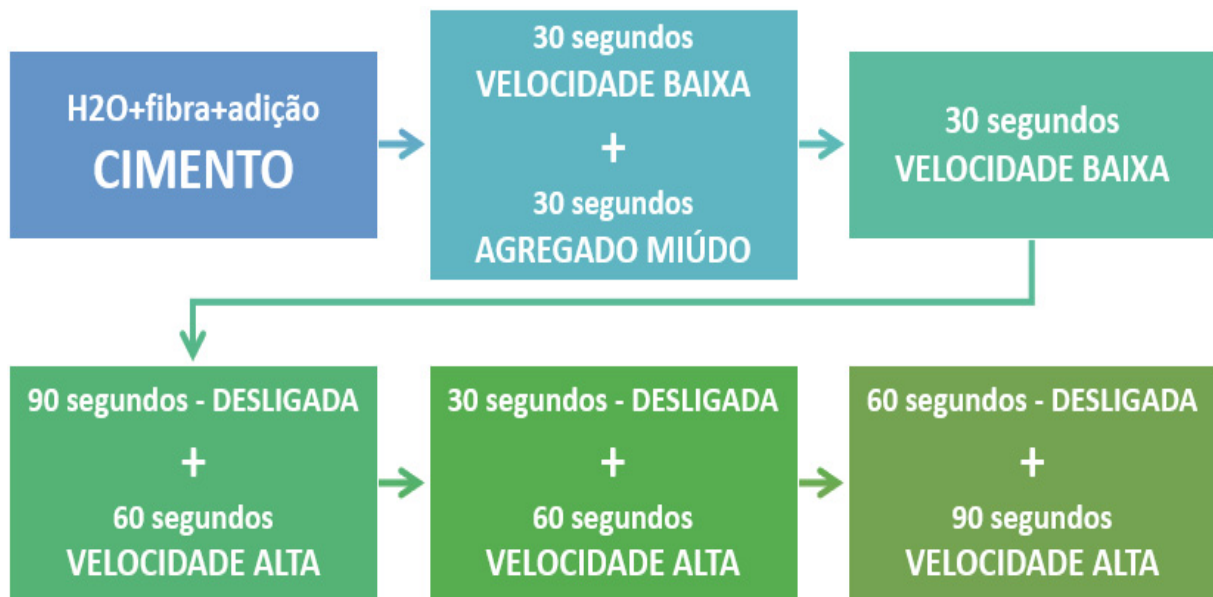
A mistura das argamassas foi efetuada em argamassadeira eletromecânica, seguindo procedimento da norma ABNT NBR 7215 (2019). Com o objetivo de produzir argamassas comparáveis entre si, ou seja, argamassas com trabalhabilidade semelhante, foi arbitrado para o índice de consistência o valor de 220 ± 20 mm (ARAÚJO *et al.* 2017). Contudo, alguns fatores afetam a consistência e trabalhabilidade das argamassas, além de necessitarem de um tempo maior para agir. Esses fatores são discutidos a seguir:

- Uso de MF-PP: as microfibras são fornecidas em aglomerados, sendo necessário dispersá-las na água de amassamento antes do processo de mistura. Assim, essas acabam retendo água e, conseqüentemente, reduzindo a consistência das argamassas e pastas.
- Uso de AC: em função do teor de adição cristalizante empregado, pode haver redução na trabalhabilidade (*slump* e *flow table*) dos compostos cimentícios (PEREIRA *et al.* 2017; AZARSA *et al.* 2019).
- Contaminação com pirita: ao entrar em contato com a água, a pirita com alta superfície específica (faixas granulométricas menores) sofre oxidação inicial quase instantaneamente, sendo essa uma reação exotérmica (WAKIZAKA *et al.* 2005). Dessa forma, ao adicionar pirita nos compostos cimentícios há consumo de água, conforme Equação 6, e conseqüente redução do índice de consistência. Além disso, a maior absorção de água da pirita (Tabela 14) também contribui para a redução do índice de consistência de compostos contaminadas.

Assim, foi necessário utilizar aditivo superplastificante para correção do índice de consistência, de modo a padronizar a trabalhabilidade das argamassas. Dessa forma, foi utilizado procedimento de mistura adaptado da norma ABNT NBR 7215 (2019), conforme síntese apresentada na Figura 43. Todos os ajustes foram feitos com base em uma moldagem teste.

Antes de começar efetivamente a mistura na argamassadeira, as microfibras de polipropileno foram dispersas na água de amassamento. O agregado miúdo (areia natural média + pirita) foi homogeneizado manualmente e a adição cristalizante foi misturada a uma pequena parcela da água de amassamento (proporção AC:H₂O de 1:1,3), formando uma lama fina (conforme indicado pelo fabricante). Além disso, a cuba e a pá da argamassadeira foram umedecidas e a temperatura e umidade relativa (UR) dentro da sala de dosagem foram controladas, mantendo-se no intervalo de 24 ± 4 °C e UR maior que 50%, conforme recomendações da norma ABNT NBR 13583 (2014).

Figura 43 - Síntese do procedimento de mistura das argamassas



Fonte: AUTOR (2021).

O conjunto água-(MF-PP)-AC, quando utilizado, foi o primeiro a ser adicionado à cuba da argamassadeira. O cimento foi adicionado na sequência, e todos esses materiais foram misturados por 30 segundos, em velocidade baixa. Sem desligar a argamassadeira, o agregado homogeneizado foi adicionado gradualmente à mistura, em um intervalo de 30 segundos. Os materiais foram então misturados por 30 segundos em velocidade baixa. Após esse período, a argamassadeira foi desligada por um período de 90 segundos, sendo que durante os 30 segundos iniciais, os materiais aderidos à pá e às paredes da cuba foram removidos e colocados novamente na mistura. A argamassadeira foi religada em velocidade alta e os materiais foram misturados por 60 segundos. Em seguida, a argamassadeira foi desligada por 30 segundos e novamente ligada por 60 segundos, em velocidade alta. Por fim, a argamassadeira foi desligada por 60 segundos para então ser feita a mistura final do material por 90 segundos, em velocidade alta.

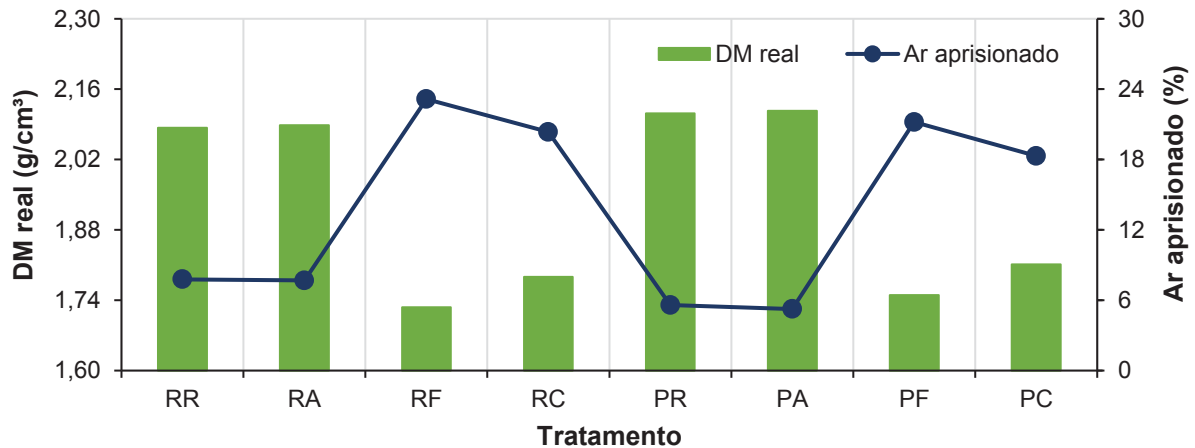
Posteriormente, as argamassas passaram pelo ensaio de índice de consistência (*flow table*) de acordo com procedimento descrito na norma ABNT NBR 13276 (2016). A Tabela 22 apresenta o teor de superplastificante utilizado em cada tratamento e o respectivo índice de consistência obtido. Em seguida, as argamassas foram ensaiadas quanto à densidade de massa e teor de ar incorporado no estado fresco, conforme norma ABNT NBR 13278 (2005). A Figura 44 apresenta os resultados de caracterização das argamassas no estado fresco.

Tabela 22 - Teor de superplastificante (%) e respectivo índice de consistência (mm) para cada tratamento.

Características	Tratamento							
	RR	PR	RA	PA	RF	PF	RC	PC
Superplastificante (%)	0,00	2,00	0,05	2,10	0,55	2,80	0,60	3,00
Consistência (mm)	239	233	217	216	209	202	201	201

Fonte: AUTOR (2021).

Figura 44 - Densidade de massa (DM) real e teor de ar aprisionado das argamassas no estado fresco.



Fonte: AUTOR (2021).

Foi possível observar que os tratamentos que contêm microfibras de polipropileno (RF, RC, PF e PC) apresentaram maior quantidade de ar aprisionado. Isso comprovou a teoria de que a MF-PP atua como incorporador de ar (SILVA, 2006; CHOI *et al.* 2016; WANG *et al.* 2019B). Além disso, o efeito físico (fíler) da adição cristalizante, apresentado por AZARSA *et al.* (2019), também foi observado, especialmente em amostras combinadas (AC + MF-PP). Quando fibras e/ou microfibras são utilizadas no composto cimentício, o procedimento de mistura tem grande influência na densidade de massa e teor de ar aprisionado (SILVA, 2006). Contudo, no presente estudo, optou-se por padronizar o procedimento de mistura. Dessa forma, tal parâmetro não foi significativo para análise comparativa das argamassas. Cabe destacar que não foi verificado segregação nas amostras.

Posteriormente aos ensaios executados no estado fresco, foram moldados corpos de prova de argamassa para monitoramento do ataque interno por sulfatos no estado endurecido. Para tanto, os moldes metálicos, previamente untados com desmoldante, foram preenchidos em duas camadas, sendo realizado adensamento mecânico com auxílio de uma mesa vibratória. Cada camada foi adensada durante 15 s e, após o rasamento da superfície com régua metálica, as amostras foram adensadas por mais 10 s para regularização final. Tal procedimento foi adotado de modo a permitir a

consolidação de amostras contendo MF-PP e/ou contaminação por pirita, em função da menor trabalhabilidade dessas misturas (LI *et al.* 2019). Após a moldagem, as amostras de argamassa foram cobertas com filme plástico, a fim de evitar a perda excessiva de água. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a cura em 2 etapas, conforme recomendações da norma ABNT NBR 13583 (2014), sendo:

- Cura inicial: 2 dias em câmara úmida, dentro dos moldes, a $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ e UR >95%, com posterior desmoldagem;
- Cura final: 12 dias submersos em água à temperatura ambiente, após a desmoldagem. A norma ABNT NBR 13583 (2014) recomenda a cura em água saturada com cal, contudo, o uso de cal promove o tamponamento dos poros, prejudicando a evolução do ataque interno por sulfatos (PEREIRA, 2015).

3.3.2 Ensaios laboratoriais no estado endurecido

Logo após o período de cura, as argamassas foram expostas à ciclos de molhagem-secagem a 40°C , sendo 3 dias submersos em água e 4 dias expostos ao ar. Cabe destacar que durante todo o procedimento experimental (24 semanas), utilizou-se a mesma água empregada no período de cura final, não havendo trocas. Isso ocorreu de modo a reduzir os impactos da lixiviação, tanto de íons da matriz cimentícia, como de íons agressivos. Para a primeira análise (00 semanas), os corpos de prova foram colocados em estufa à 40°C durante 96 h imediatamente após o período de cura, sendo esta condição semelhante ao período de exposição ao ar dos ciclos de molhagem-secagem. Tal procedimento permitiu que as amostras estivessem em estado seco durante todos os ensaios.

3.3.2.1 Variação dimensional linear (VDL)

A análise da variação dimensional linear seguiu procedimento adaptado da norma ABNT NBR 13583 (2014). Como já citado, tal norma é recomendada para avaliação do ataque externo por sulfato de sódio; contudo, foi utilizada na presente pesquisa em função da falta de um procedimento normativo para avaliação do ataque interno por sulfatos, além de ser um método amplamente aplicado na literatura (PEREIRA, 2015; CAPRARO, 2016; PEREIRA, 2018). Sendo assim, o comprimento das barras prismáticas de argamassa de $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm em estado seco foi medido

semanalmente com auxílio de pórtico de aço inoxidável equipado com relógio comparador de 0,001 mm de resolução, tendo como referência uma barra metálica padrão de 285 mm de comprimento. Para tanto, as amostras foram posicionadas no pórtico metálico, sempre na mesma posição, sendo o resultado final a média entre 3 medidas (PEREIRA *et al.* 2016; PEREIRA, 2018).

Com o objetivo de reduzir o efeito de variação de temperatura entre o ambiente externo e a condição acelerada, as barras de argamassa foram colocadas em câmara seca ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $55\pm 5\%$ U.R.), durante 1 h, a fim de estabilizar suas temperaturas, antes da execução das leituras (PEREIRA *et al.* 2016; PEREIRA, 2018). Dessa forma, foi possível calcular a variação dimensional individual, média e resultante (comparação entre argamassas com e sem contaminação). Além do mais, foram observados e registrados nas datas de medição, toda e qualquer anomalia visual apresentada pelas amostras, como por exemplo, fissuração, manchas, desagregação parcial, total ou empenamento das barras.

3.3.2.2 Velocidade de pulso ultrassônico (VPU)

Para determinação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU), as amostras prismáticas de argamassa de 4x4x16 cm foram sujeitas, quinzenalmente, ao ensaio de propagação de onda ultrassônica, conforme a norma ABNT NBR 8802 (2013). Para tanto, em cada amostra, foram feitas duas medidas de VPU, por meio de transmissão direta. Para isso, utilizou-se aparelho digital de ultrassom Proceq Pundit Lab operando a uma frequência de 150 kHz com largura de pulso de 3,3 μs , ganho e tensão de excitação automáticos. O princípio do ensaio envolve as modificações que a velocidade de pulso ultrassônico sofre ao entrar em contato com alguma heterogeneidade do concreto, caracterizando, de maneira indireta, a densidade e integridade das amostras. Essa heterogeneidade pode ocorrer devido a variações na proporção da mistura, ocorrência de fissuras internas ou deterioração do concreto (CHIES, 2014; CAMARA e WONS, 2018).

Dessa forma, o ensaio permite a verificação da homogeneidade da argamassa; detecção de eventuais falhas internas, bem como determinação da profundidade de fissuras e outras imperfeições; e monitoramento de variações das argamassas decorrentes da agressividade do meio ao longo do tempo (ABNT NBR 8802, 2013). A presença de umidade não prejudica o ensaio (ABNT NBR 8802, 2013). Contudo

quando se utiliza material saturado, a VPU tende a aumentar, pois o pulso ultrassônico movimenta-se com maior velocidade em água, em comparação com poros vazios (OHDAIRA e MASUZAWA, 2000; NAIK *et al.* 2004). Isso posto, na presente pesquisa as amostras foram ensaiadas secas, de modo a reduzir interferências e simular a pior situação possível. Para tanto, as amostras foram secas em estufa à 40 °C durante 96 h, utilizando-se o período de exposição ao ar dos ciclos de molhagem-secagem, sendo este tempo suficiente para constância de massa das amostras.

3.3.2.3 Absorção por imersão

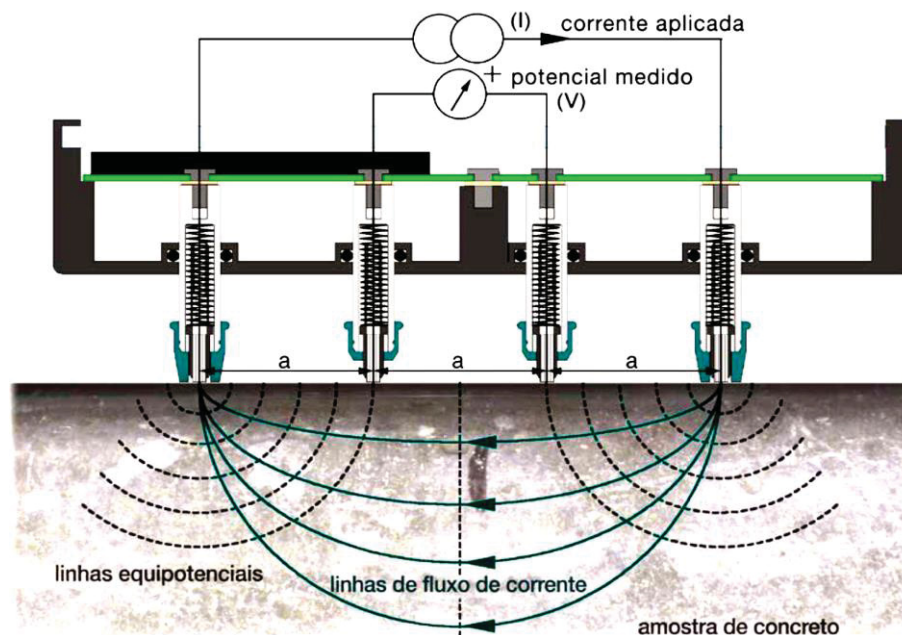
As amostras cilíndricas de argamassa de 5,0x10,0 cm foram ensaiadas em 4 idades após o período de cura inicial e cura final (00, 08, 16 e 24 semanas), conforme procedimento adaptado da norma ABNT NBR 9778, 2005), de modo a determinar a absorção de água por imersão dos compostos cimentícios. Apesar da norma recomendar que as amostras sejam secas a temperatura de 105±5 °C durante 96 h ou até constância de massa, as amostras foram utilizadas após o período de exposição ao ar dos ciclos de molhagem-secagem (96 h em estufa à 40 °C), sendo esse tempo suficiente para que as amostras atingissem constância de massa.

3.3.2.4 Resistividade elétrica superficial (RES)

As amostras prismáticas de argamassa de 4x4x16 cm foram submetidas ao ensaio de resistividade elétrica superficial a cada 8 semanas, segundo a norma espanhola UNE 83988-2 (2014), sendo a primeira análise imediatamente após o período de cura. Por meio da resistividade elétrica é possível verificar a capacidade do material em transportar corrente elétrica no seu interior, sendo esse um parâmetro inverso à condutividade. A diferença de potencial ou corrente aplicada por eletrodos é transportada pelos íons através da rede de poros do material preenchidos com solução. Logo, a RES é uma medida indireta da quantidade e conectividade de poros do material, sendo um importante parâmetro para medida das propriedades de transporte de massa e do grau de degradação de compostos cimentícios. Além disso, possui forte relação com a composição química da solução dos poros (WANG *et al.* 2013; MEDEIROS-JUNIOR, 2014). Isto posto, foi empregado o método dos quatro pontos, ou método de Wenner, para determinação da RES das amostras. Foi utilizado equipamento Proceq Resipod

com quatro eletrodos igualmente espaçados ($d = 0,035$ m), conforme Figura 45. Ao ser posicionado sobre a superfície do corpo de prova, uma corrente elétrica é aplicada entre os dois eletrodos externos e a diferença de potencial resultante é medida pelos dois eletrodos internos (MEDEIROS-JUNIOR, 2014). A correção necessária devido ao tamanho, formato dos corpos de prova e distância entre os eletrodos foi aplicada por meio do uso de um fator de forma igual a 0,172, conforme coeficiente previsto na norma espanhola UNE 83988-2 (2014).

Figura 45 - Esquema de medidas da RES do concreto pela técnica de Wenner



Fonte: PROCEQ (2020).

3.3.2.5 Sortividade

A sortividade é uma medida que representa a taxa de penetração de água em compostos cimentícios sujeitos ao ensaio de absorção de água por capilaridade (NEPOMUCENO, 2005; PINTO *et al.* 2018). Portanto, a sortividade das amostras prismáticas de argamassa de 4,0x4,0x16,0 cm foi determinada a cada 8 semanas (56 dias), utilizando os resultados de absorção de água por capilaridade, conforme procedimento adaptado da norma ABNT NBR 9779 (2012), sendo a primeira análise imediatamente após o período de cura. Recomenda-se secar as amostras em estufa a temperatura de 105 ± 5 °C durante 96 h, contudo, o uso de temperaturas acima de 80 °C pode promover degradação da matriz cimentícia (CASTELLOTE *et al.* 2004; PINTO *et al.* 2018).

Dessa forma, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 40 °C durante 96 h, de maneira semelhante ao ensaio de absorção por imersão (utilizando o período de exposição ao ar dos ciclos de molhagem-secagem). O ensaio foi realizado em ambiente com temperatura controlada (24±4 °C), utilizando uma lâmina de água de 5±1 mm. A sortividade das argamassas foi determinada de acordo com a Equação 16.

$$S = \frac{V_{\text{sat}}}{A \cdot \sqrt{t}} \quad (\text{Equação 16})$$

Sendo: S - sortividade das amostras (g/(cm².min^{0,5})); V - volume de água absorvida pela amostra (mm³); A - área da seção transversal do corpo de prova (mm²); t - tempo (h).

3.3.2.6 Resistência à tração na flexão

As amostras prismáticas de argamassa de 4,0x4,0x16,0 cm foram submetidas ao ensaio de resistência à tração na flexão após 00, 08, 16 e 24 semanas expostas aos ciclos de molhagem-secagem (contadas após o período de cura), conforme preconiza a norma ABNT NBR 13279 (2005). Para determinação da resistência à tração na flexão, os corpos de prova bi apoiados sofreram a ação de uma carga central até o rompimento. Para tal, foi utilizado uma prensa hidráulica, operando com taxa de carregamento de 50±10 N/s.

3.3.3 Estudo em pasta de cimento

Além disso, no presente estudo, foram moldados corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento Portland de 2,5x3,6 cm, conforme procedimento de mistura descrito pela norma ABNT NBR 16606 (2018), sendo moldados em 5 repetições por tratamento para cada uma das 4 idades (00, 08, 16 e 24 semanas), totalizando 160 corpos de prova. A Tabela 23 apresenta o consumo de materiais para dosagem das pastas de cimento, determinado conforme o teor de pasta em cada argamassa (cálculos apresentados no Apêndice A). Foi necessário definir os teores de MF-PP a serem utilizados nas pastas de cimento, de modo a tornar os compostos cimentícios da presente pesquisa comparáveis entre si, uma vez que a MF-PP é dosada em relação

ao volume de argamassa e/ou pasta de cimento. A Tabela 24 apresenta o teor de MF-PP utilizado nas pastas de cimento, em função de cada tratamento, enquanto que os cálculos são apresentados no Apêndice A. As pastas de cimento foram moldadas em duas camadas, empregando moldes de plástico, não sendo necessária a utilização de desmoldante. Cada camada foi adensada com 30 quedas de aproximadamente 2 cm de altura. Caso fosse observada a presença de bolhas de ar após o adensamento, as amostras eram novamente adensadas até que as bolhas fossem removidas. Posteriormente, as pastas de cimento passaram por procedimento de acondicionamento, cura e exposição, de maneira semelhante às argamassas:

- Filme plástico: as amostras de pastas de cimento foram cobertas com filme plástico, a fim de evitar a perda excessiva de água;
- Cura inicial: 2 dias em câmara úmida, dentro dos moldes, à $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ e UR >95%, com posterior desmoldagem;
- Cura final: 12 dias submersos em água (sem a presença de cal) à temperatura ambiente, imediatamente após a desmoldagem;
- Exposição: ciclos de molhagem-secagem a 40°C , sendo 3 dias submersos em água e 4 dias expostos ao ar, durante 24 semanas. Não houve troca de água durante o todo o período.
- Secagem: na primeira análise (00 semanas), os corpos de prova foram colocados em estufa à 40°C durante 96 h imediatamente após o período de cura, de modo a padronizar a condição de ensaio em todas as idades.

Tabela 23 - Consumo de materiais das pastas de cimento utilizadas, em kg/m^3 .

Material (kg/m^3)	Pasta de cimento							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
Cimento CP-II F	1082,7	932,9	1074,2	926,2	1053,00	908,7	1041,9	901,6
Pirita	---	298,5	---	296,4	---	290,8	---	288,5
Água	649,6	559,7	644,5	555,7	631,8	545,2	644,5	541,0
Cristalizante	---	---	10,7	9,3	---	---	10,4	9,0
Microfibra de PP	---	---	---	---	20,6	18,1	20,5	18,0
Superplastificante	0,0	18,7	0,5	19,5	5,8	25,4	6,3	27,0

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 24 - Teor de microfibra de polipropileno utilizado nas pastas de cimento

Tratamento	RF	PF	RC	PC
Teor de microfibra (% do volume de pasta)	2,26	1,98	2,25	1,97

Fonte: AUTOR (2021).

Posteriormente, as amostras de pastas de cimento foram ensaiadas quanto a absorção de água por imersão e análise microestrutural (MEV/EDS e DRX). As amostras cilíndricas de pasta de cimento de 2,5x3,6 cm foram ensaiadas em 4 idades após o período de cura inicial e cura final (00, 08, 16 e 24 semanas), conforme procedimento adaptado da norma ABNT NBR 9778 (2005), de modo a determinar a absorção de água por imersão dos compostos cimentícios. Para secagem das amostras, utilizou-se o período de exposição ao ar dos ciclos de molhagem-secagem (96 h em estufa à 40 °C), sendo esse tempo suficiente para que as amostras atingissem constância de massa, assim como nas argamassas (ARAÚJO *et al.* 2017; DOBROVOLSKI *et al.* 2019; NENEVÊ *et al.* 2019).

Para os ensaios microestruturais (MEV/EDS e DRX) foram coletadas amostras próximas à superfície dos corpos aproximadamente 1 cm³ após 0, 8, 16 e 24 semanas de exposição aos ciclos de molhagem-secagem, em função da maior disponibilidade de oxigênio nessa região, o qual favorece a oxidação da pirita (PEREIRA, 2015). Com o intuito de paralisar as reações de hidratação do cimento, as amostras foram imersas em álcool isopropílico P.A por 24 h, levadas à estufa a 40±5 °C por 48 h, e armazenadas em um dessecador contendo sílica gel até a data de análise (DE WEERDT *et al.* 2011; SCRIVENER *et al.* 2015; PINTO *et al.* 2018).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS) foram feitas na superfície de fratura das amostras coletadas. Para isso, utilizou-se um microscópio Tescan Mira 3 com detectores SE e BSE e microsonda analítica de raios-x Oxford X-Maxⁿ 50. Primeiramente, as amostras foram coladas nos *stubs* (porta amostras) com esmalte grafite (material condutor), permitindo a identificação dos elementos por EDS. Posteriormente, as amostras foram metalizadas com ouro a fim de melhorar a qualidade das imagens obtidas pelos ensaios de MEV.

Os ensaios de DRX foram realizados em pastilhas de pó prensadas com um difratômetro PANalytical EMPYREAN, sendo realizada prensagem manual no próprio porta amostras. Para tal, as amostras foram pulverizadas em um moinho de panelas e peneiradas, sendo analisado o material passante na peneira 200 (0,075 mm). A mensuração foi realizada entre 5° e 75° em varredura angular 2θ, com passo de 0,02°2θ e tempo por passo de 1s. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre 40kV/30mA e fenda divergente de 1°. As fases químicas foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e do RRUFF, sendo os resultados analisados com auxílio do *software Crystallographica Search-Match*.

3.3.4 Análise estatística

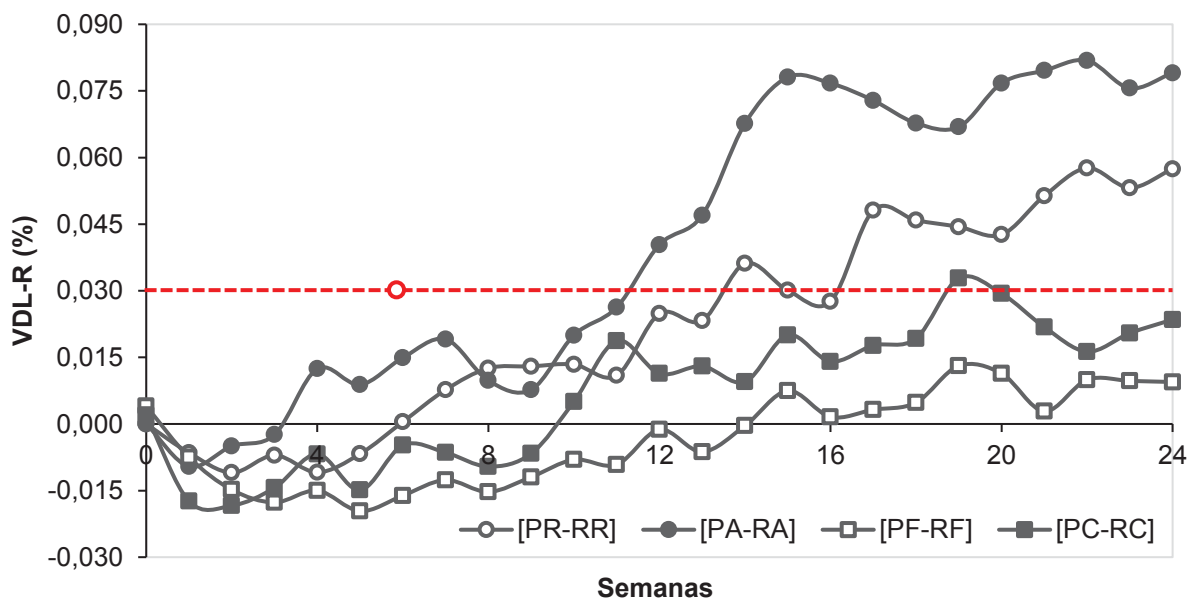
De modo a remover dados discrepantes em relação à média amostral, foi utilizado o teste de Chauvenet. Nesse caso, primeiramente, é calculado o módulo da diferença entre a leitura aferida e a média amostral. Caso esse valor seja superior ao produto entre o desvio padrão amostral e um coeficiente tabelado (τ), que leva em consideração o número de elementos na amostra, a leitura é considerada um *outlier*, ou seja, um dado discrepante em relação aos demais. Entre diferentes métodos encontrados na literatura (Chauvenet, Dixon e Grubbs), o teste empregado na presente pesquisa possui sensibilidade relativamente alta para amostras com baixo número de elementos ($n \leq 6$), além de se tratar de um procedimento de fácil execução (OLIVEIRA, 2008; EA-4/02 M, 2013). Em seguida, foi feita análise de variância ANOVA e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey à 5% de significância, de modo a determinar quais séries possuíam diferenças estatisticamente significativas entre si.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo geral desta pesquisa baseou-se na avaliação da influência do uso de adição cristalizante (AC) e/ou microfibras de polipropileno (MF-PP), utilizadas separadamente ou em conjunto, em argamassas e pastas de cimento Portland CP II-F, submetidas ao ataque interno por sulfatos (ISA) devido à oxidação da pirita (10% em relação à massa de agregado). Para tanto foram monitoradas propriedades no estado endurecido, sendo os resultados apresentados a seguir.

Os resultados de variação dimensional linear resultante (VDL-R) das argamassas, determinada pela diferença entre a variação dimensional linear absoluta (VDL-A) das amostras contaminadas por pirita (PR, PA, PF e PC) e das não contaminadas por pirita (RR, RA, RF e RC), são apresentados na Figura 46. Este procedimento foi realizado de maneira análoga a metodologia proposta pela norma ABNT NBR 13583 (2014), a qual relaciona a VDL-A das amostras submersas em solução 10% Na_2SO_4 (contaminadas) e das submersas em solução saturada com cal (não contaminadas). Como parâmetro inicial para avaliação da VDL-R, foi utilizado o limite de expansão de 0,03% aos 42 dias (Figura 46), proposto pela norma ABNT NBR 16697 (2018), para avaliação de argamassas expostas à solução de Na_2SO_4 . Tal parâmetro já havia sido utilizado por MARCIANO (1993) e HOPPE FILHO *et al.* (2015).

Figura 46 - Variação dimensional linear relativa (VDL-R) das argamassas ao longo de 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

Inicialmente, todas as argamassas sofreram retração nas primeiras idades (VDL-R negativa), sendo que as amostras contendo MF-PP (PF-RF) apresentaram os maiores valores de retração (0,02% após 05 semanas). A retração de argamassas sujeitas ao ataque interno por sulfatos ocorre devido ao período de dormência dos sulfatos (HOPPE FILHO *et al.* 2015; PEREIRA *et al.* 2016), à secagem e à dessecação de cristais que contém água em sua estrutura, como a etringita e a gipsita (SANSANA *et al.* 2017; GAWWAD *et al.* 2017). Durante os ciclos de molhagem-secagem, as argamassas permaneceram em estufa à 40° C durante 96 h, condição que favoreceu a retração. Dessa forma, argamassas com maior teor de ar aprisionado (Figura 44) foram mais sujeitas à perda de água e, conseqüentemente, menor VDL-R.

CASANOVA *et al.* (1996) afirmam que a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durante a oxidação da pirita promove uma expansão de $3,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de FeS_2 . Considerando o teor de pirita no contaminante, o consumo de pirita nas argamassas (Tabela 21) e a massa molar de FeS_2 ($119,975 \text{ g/mol}$), é possível afirmar que a “expansão primária”, devido à oxidação completa da pirita e formação de ferridrita [$\text{Fe}(\text{OH})_3$], é de cerca de $0,0013 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, conforme Equação 17. Levando em conta o índice de vazios (IV) das argamassas nas primeiras idades (00-08 semanas), é possível afirmar que há espaço suficiente para consolidação dos produtos resultantes da “expansão primária” (Tabela 25). Dessa forma, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ promove colmatação dos poros e redução do IV nas primeiras idades, tendo pouca interferência nos resultados de VDL-R (Figura 46).

$$\Delta V_{\text{ARG}} = \frac{\Delta V_{\text{P}} \cdot C_{\text{P}} \cdot T_{\text{P}}}{m_{\text{mol}} \cdot 1000} = \frac{3,05 \cdot 147,27 \cdot 0,3426}{119,975 \cdot 1000} = 0,0013 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \quad (\text{Equação 16})$$

Sendo: ΔV_{ARG} - expansão específica das argamassas (cm^3/cm^3); ΔV_{P} - expansão primária devido a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (cm^3/mol); T_{P} - teor de pirita no contaminante (%); C_{P} - consumo médio de pirita nas argamassas (kg/m^3); m_{mol} - massa molar da pirita (g/mol).

Tabela 25 - Índice de vazios (IV) das argamassas nas primeiras idades.

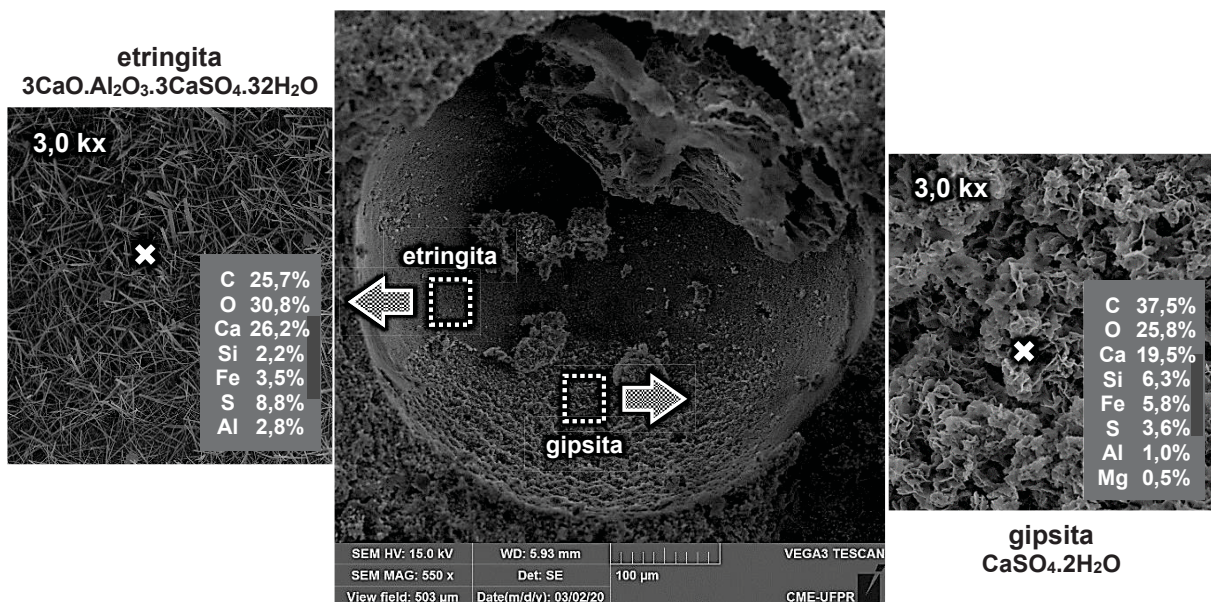
IV (%)	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00 semanas	10,55	10,38	13,05	12,34	10,76	10,62	13,32	13,20
08 semanas	10,22	8,99	12,50	12,08	9,81	9,64	11,82	11,78

Fonte: AUTOR (2021).

Com o passar do tempo, todas as argamassas sofreram expansão, sendo que a argamassa de referência (PR-RR) obteve um valor de 0,057% ao final do experimento. Isso ocorreu por conta da progressão da hidratação, da oxidação da

pirita e da formação de compostos expansivos (etringita e gipsita), conforme ilustrado na Figura 47. Esses compostos promovem a densificação da matriz cimentícia seguida da ocorrência de tensões internas, em função do espaço reduzido para consolidação dos produtos, resultando na expansão e degradação do material. CAPRARO *et al.* (2017) encontraram valores de expansão de 0,048% após 168 dias (24 semanas) de exposição à ciclos de molhagem-secagem semanais, enquanto que PEREIRA (2018) obteve expansão de 0,054% após 196 dias (28 semanas) de cura parcialmente submersa em água à 40°C, sendo estes valores semelhantes aos resultados da presente pesquisa.

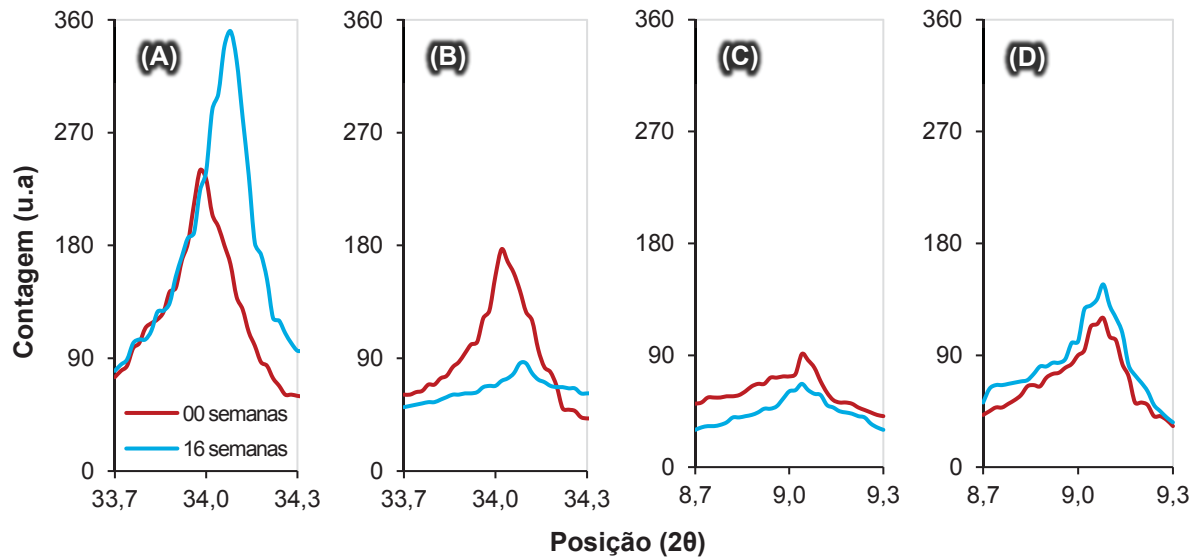
Figura 47 - Micrografia de cristais aciculares de etringita e cristais rosáceos de gipsita na superfície de um poro da pasta de cimento PR após 16 semanas de exposição.



Fonte: AUTOR (2021).

Na Figura 48 está apresentada a comparação entre os picos principais de DRX da portlandita ($34,10^\circ 2\theta$) e etringita ($9,10^\circ 2\theta$) nas amostras de referência (RR e PR) ao longo do tempo. O desempenho do composto PR comprova a ocorrência do ISA: aumento do pico de etringita (Figura 48D) e consequente redução do pico de portlandita (Figura 48B), em função da reação definida na Equação 7. Já o composto RR apresenta características inversamente proporcionais, visto que está sujeito apenas aos processos de hidratação do cimento Portland (promove um aumento no pico de portlandita, conforme Figura 48A) e conversão da etringita em monossulfato devido à redução da disponibilidade de íons sulfato (SO_4^{2-}) na matriz cimentícia (Figura 48C).

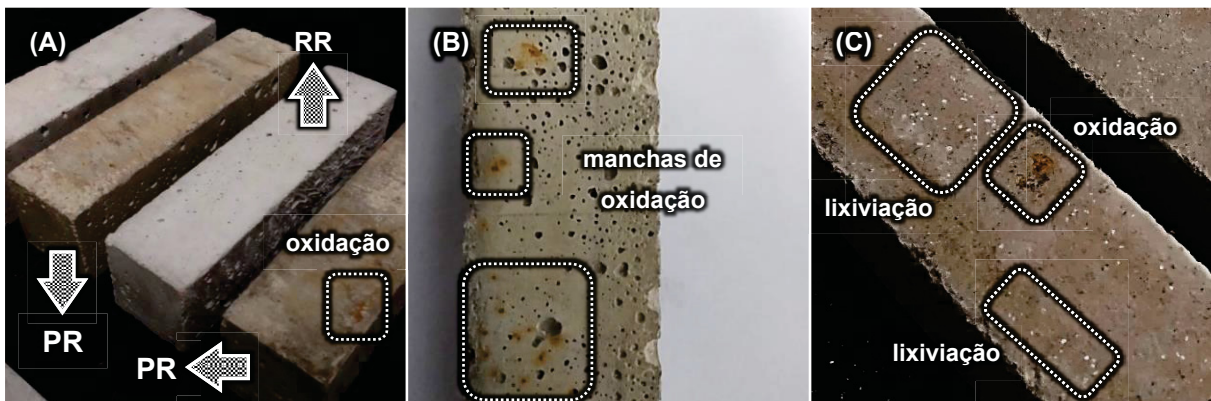
Figura 48 - Desenvolvimento dos picos principais de DRX de portlandita das pastas de cimento (A) RR e (B) PR, e de etringita das pastas de cimento (C) RR e (D) PR.



Fonte: AUTOR (2021).

PEREIRA (2015) afirma que os cristais rosáceos de gipsita (Figura 47) possuem morfologia similar ao evaporito³ “rosa do deserto”. Dessa forma, a exposição à ciclos de molhagem-secagem ao qual os compostos cimentícios estão submetidos pode ter gerado um gradiente de umidade e temperatura similar entre as partes internas e externas, promovendo pontos de nucleação destes aglomerados no interior da matriz cimentícia. Os efeitos da oxidação do contaminante foram visíveis a partir de 08 semanas, conforme ilustrado na Figura 49.

Figura 49 - Efeitos da oxidação da pirita após 08 semanas de exposição, sendo (A) alteração da coloração das argamassas de referência (RR e PR) e produtos da oxidação do contaminante na superfície de argamassas (B) PF e (C) PA.

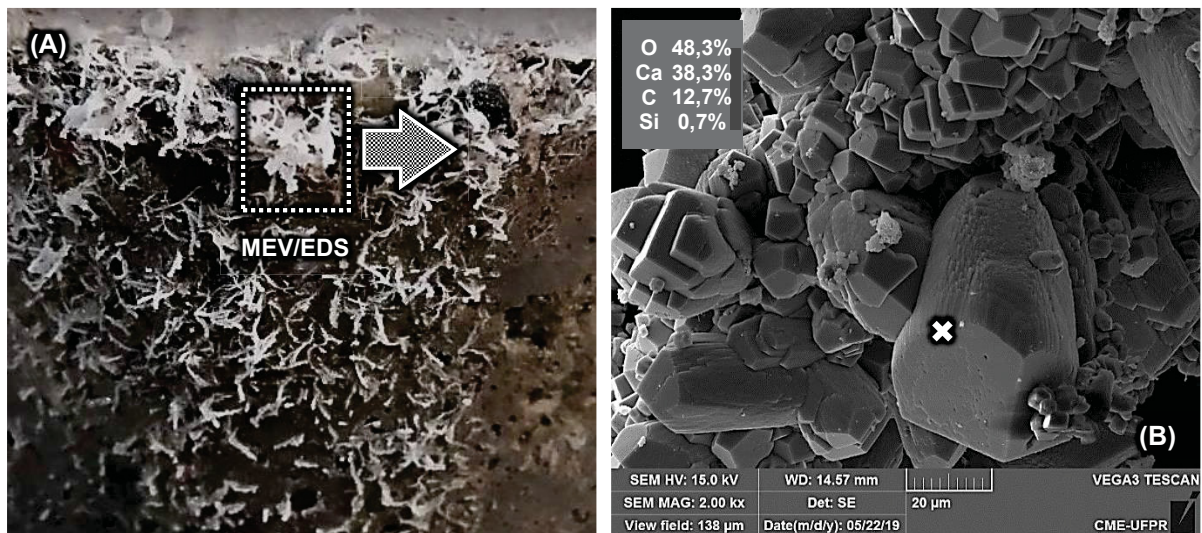


Fonte: AUTOR (2021).

³ Evaporito: rocha sedimentar formada pela cristalização de sais dissolvidos em meio aquoso, devido a um processo de evaporação. Ocorre principalmente em regiões litorâneas. Os principais representantes são a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a halita (cloreto de sódio - NaCl) (BOGGS, 2006).

Verificou-se a presença de manchas marrom-avermelhadas em todas as argamassas, independente da presença de MF-PP e/ou AC, em função da formação de hidróxido de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ durante o processo de oxidação. O uso de um alto teor de pirita com granulometria menor que $300\ \mu\text{m}$ fez com que a oxidação do contaminante atingisse a superfície das amostras de maneira uniforme, o que explica a alteração na coloração dos corpos de prova (Figura 49A). Além disso, verificou-se a formação de cristais brancos na superfície das argamassas PA (Figura 49C) e RF (Figura 50A), indicativo da ocorrência de lixiviação. Após análise de MEV/EDS (Figura 50B) identificou-se a cristalização de carbonato de cálcio (CaCO_3) na superfície das amostras. O difratograma apresentado na Figura 51 também indica a formação de CaCO_3 na superfície dos compostos cimentícios, em função do aumento da intensidade do pico principal da calcita ($29,40^\circ\ 2\theta$) nas primeiras idades (00-08 semanas). Cabe destacar a presença de etringita, portlandita e gipsita, além da presença do halo entre 27° e 36° , característico do gel C-S-H. Tais compostos são resultados da composição e hidratação do cimento Portland.

Figura 50 - Detalhes (A) macroscópico e (B) microscópico da cristalização de CaCO_3 na superfície de argamassa RF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



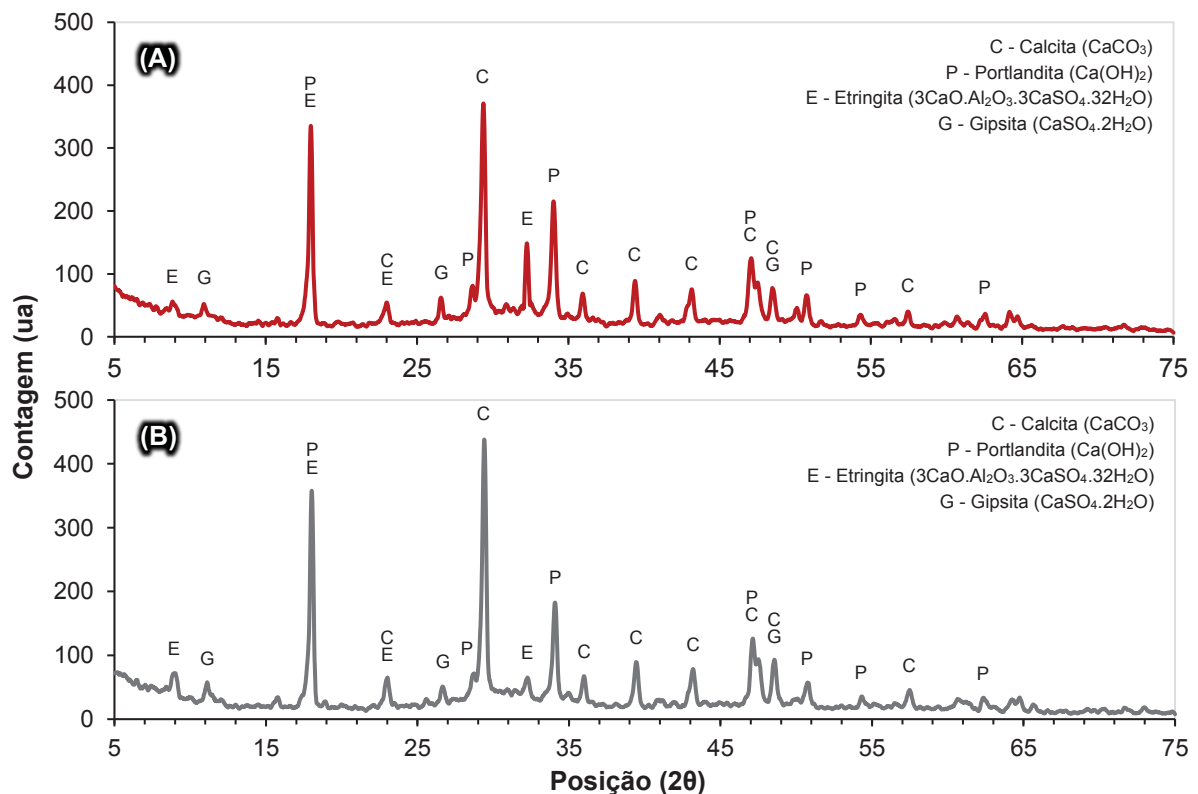
Fonte: AUTOR (2021).

Os resultados de variação de massa das barras de argamassa, apresentados na Tabela 26, corroboram com a hipótese de ocorrência de lixiviação, já que a massa de todas as amostras reduziu nas primeiras idades (00-08 semanas). Isso posto, é possível afirmar que a diferença de concentração iônica entre a água e a matriz cimentícia fez com que ocorresse lixiviação de compostos solúveis, como a portlandita, durante os ciclos de

molhagem-secagem nas primeiras idades. Ao entrar em contato com o ambiente externo, o Ca(OH)_2 lixiviado reagiu com o gás carbônico (CO_2), aderindo-se à superfície dos corpos de prova na forma de CaCO_3 (Figura 50).

Cabe destacar que compostos com maior teor de ar aprisionado foram mais suscetíveis ao processo de lixiviação, sofrendo maior perda de massa, em função da maior porosidade (Figura 49B). Como não houve troca de água durante o procedimento experimental, pode ter ocorrido equilíbrio do sistema a partir de 08 semanas, resultando na atenuação do processo de lixiviação. Nas amostras sem pirlita (RR, RA, RF e RC) a progressão da hidratação e ação da AC proporcionou um aumento da massa das amostras entre 08 e 24 semanas, enquanto que a ocorrência do ataque interno por sulfatos (ISA) fez com que a massa dos tratamentos PR e PA reduzisse ao final do procedimento experimental. O maior teor de ar aprisionado nos tratamentos PF e PC (Figura 44) permitiu a consolidação de um volume maior de compostos expansivos, havendo um ganho de massa ao final do experimento. O comportamento apresentado no difratograma da Figura 52 vai ao encontro dos resultados de variação de massa: tratamentos contendo MF-PP apresentaram picos mais intensos de etringita, em comparação com o tratamento PR.

Figura 51 - Difratograma da pasta de cimento contendo 1% de microfibras de polipropileno (RF) nas primeiras idades, sendo (A) 00 semanas e (B) 08 semanas.



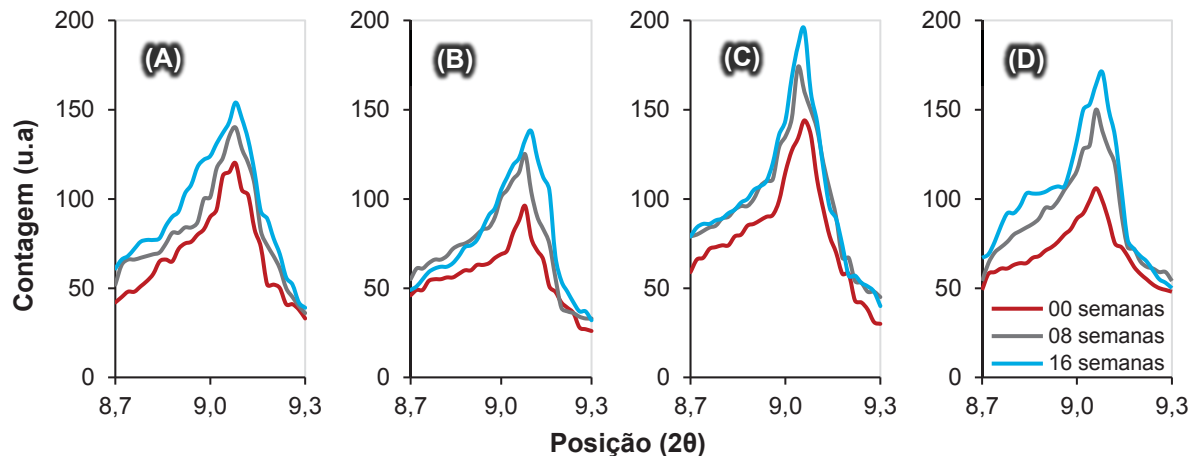
Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 26 - Variação de massa das barras (2,5x2,5x28,5 cm) de argamassa ao longo do tempo.

Massa (g)	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00-08 semanas	-0,61	-0,58	-0,78	-0,62	-0,80	-0,54	-1,11	-1,19
00-24 semanas	0,29	0,66	0,92	1,03	-1,38	-1,23	0,35	0,40

Fonte: AUTOR (2021).

Figura 52 - Difratoograma do pico principal de etringita (9,10°) ao longo do tempo das pastas de cimento Portland (A) PR; (B) PA; (C) PF e (D) PC.



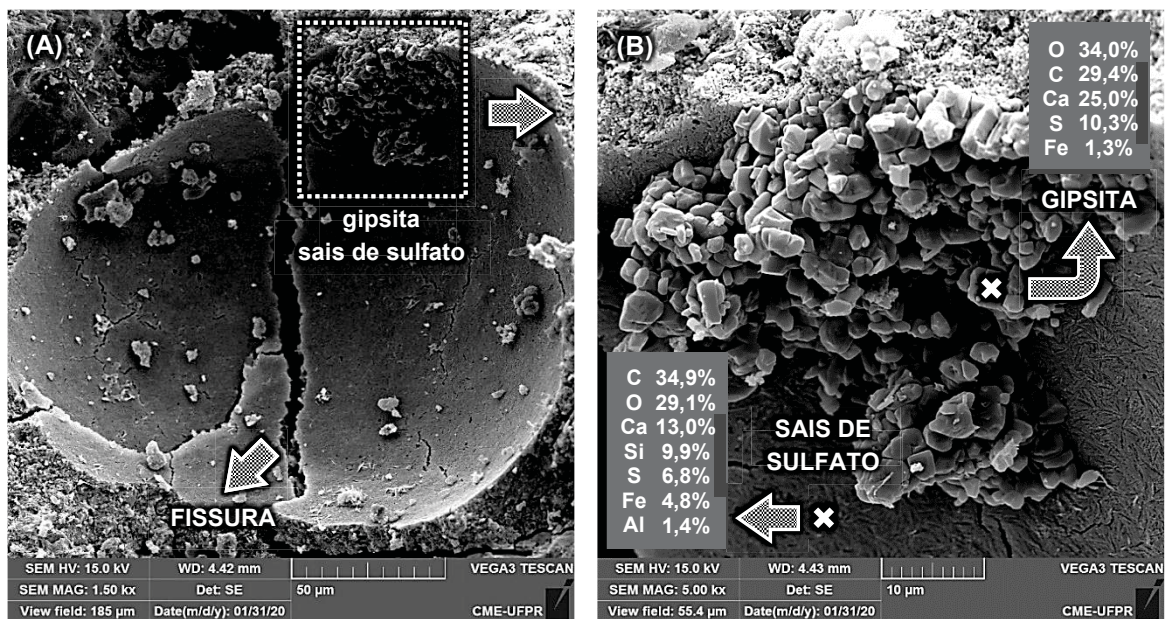
Fonte: AUTOR (2021).

A presença de fissuras e microfissuras em um poro da pasta de cimento PF é ilustrado na Figura 53A. Além disso, verificou-se a formação de compostos expansivos, como gipsita e sais de sulfato (aglomerados de cristais aciculares com composição química semelhante à etringita, conforme resultados de EDS) por toda a superfície do poro (Figura 53B). Tais compostos são resultados da oxidação da pirita e do ISA. Apesar da ação do contaminante, o tratamento PF obteve o melhor desempenho quanto à VDL-R (Figura 46), com expansão final de 0,0094%, de maneira semelhante aos resultados de KIM *et al.* (2019). Isso ocorreu por conta da característica hidrófoba da MF-PP, a qual promove retenção de água durante o processo de mistura e, conseqüentemente, aumento da porosidade (SILVA, 2006; CHOI *et al.* 2016; WANG *et al.* 2019B). Além disso, quando utilizada em teores maiores que 0,3%, a MF-PP pode dar origem à aglomerados, os quais também contribuem para o aumento da porosidade (AFROUGHSAKET e OZBAKKALOGLU, 2015; FALLAH e NEMATZADEH, 2017). A influência da MF-PP no aumento da porosidade também é evidente nos resultados de VPU conforme ilustrado na Figura 54.

Como parâmetro inicial para avaliação da VPU, foi utilizada a classificação de qualidade de concretos proposta pela norma CEN EN 12504-4 (2004), conforme Figura 55. Tratamentos contendo MF-PP apresentaram menor VPU ao longo do tempo e

qualidade “média” ao final do experimento, independente da presença de AC e/ou pirita. A VPU do tratamento RF foi, em média 11,30% menor, comparando-se com a argamassa de referência (RR), conforme Figura 54A. KIM *et al.* (2019) obtiveram comportamento semelhante: VPU 4,50% menor em argamassas contendo 0,25% de MF-PP, em comparação com argamassas convencionais, após 182 dias (26 semanas) de exposição à solução 5% Na_2SO_4 . Além disso, a presença de MF-PP facilitou a difusão de oxigênio (O_2) e entrada de água na matriz cimentícia. Dessa forma, o material contribuiu com a oxidação da pirita e liberação de íons sulfato (SO_4^{2-}), justificando o comportamento dos tratamentos PF e PC, os quais obtiveram os maiores variações na VPU ao longo do tempo (6,71% e 5,52%, respectivamente).

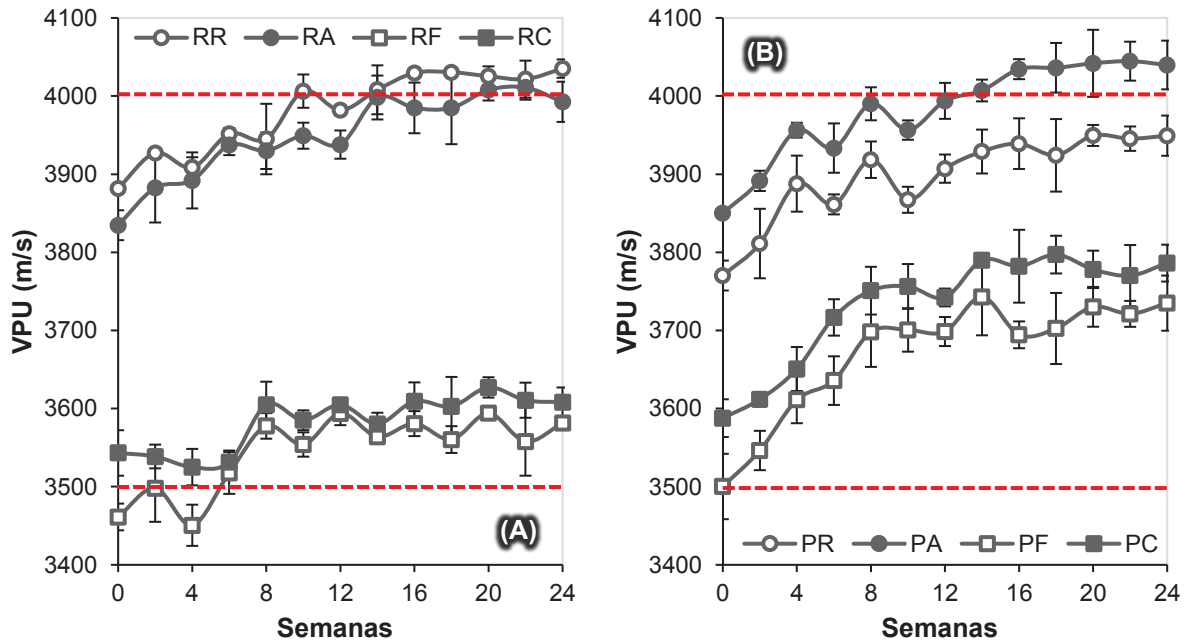
Figura 53 - Micrografia de pasta de cimento PF com ampliação de (A) 1500x e (B) 5000x, após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

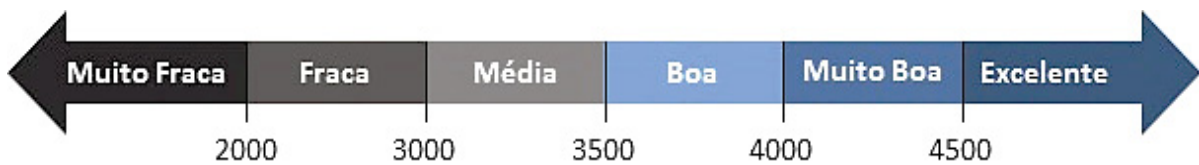
As alterações estatisticamente significativas na VPU de todos os tratamentos ocorreram até 14 semanas de monitoramento. Após esse período, identificou-se uma tendência geral de estabilização, com pequenas variações na VPU até o fim do programa experimental. Isso posto, o tempo de ensaio (24 semanas) não foi suficiente para que a pirita promovesse degradação capaz de ser observado no ensaio de VPU (Figura 54B), mesmo sendo empregadas condições de dosagem e exposição de modo a potencializar a ação do contaminante. Tal comportamento já havia sido verificado por AL-OBAIDY (2017), GENOVÉS *et al.* (2017) e CHEN *et al.* (2020), que não observaram redução na VPU de compostos cimentícios submetidos ao ISA durante 52 semanas.

Figura 54 - Velocidade de pulso ultrassônico (VPU) ao longo do tempo de argamassas (A) não contaminadas por pirita e (B) contaminadas por pirita.



Fonte: AUTOR (2021).

Figura 55 - Classificação da qualidade de concretos em função da VPU.



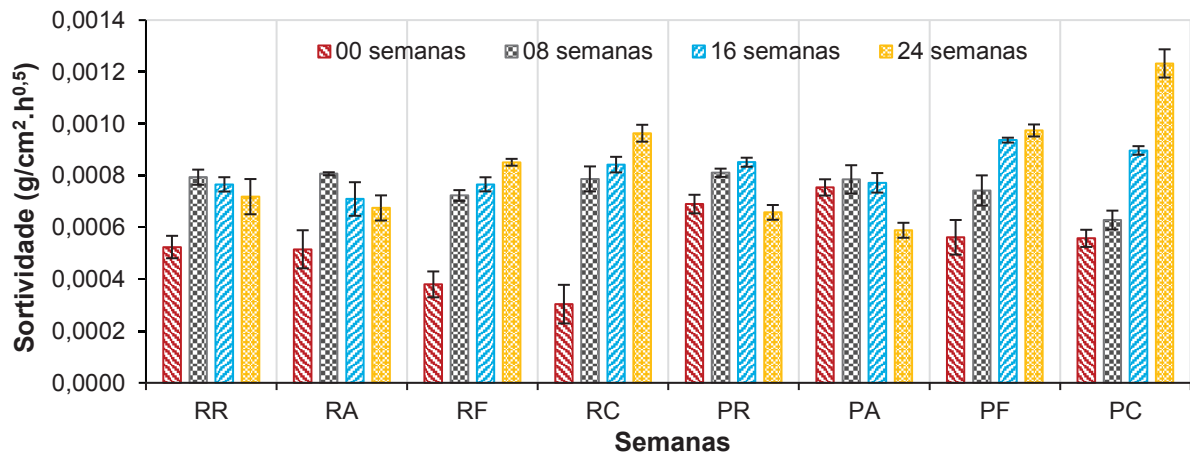
Fonte: adaptado de CEN EN 12504-4 (2004).

Vale ressaltar que a presença de MF-PP não só aumenta a porosidade das amostras, mas também reduz a conectividade dos poros, o que dificulta a sucção capilar das amostras (RAMEZANIANPOUR *et al.* 2013), interferindo diretamente nos resultados de sortividade, conforme ilustrado na Figura 56. Imediatamente após o período de cura (00 semanas), o tratamento RF apresentou sortividade 26,90% menor que o tratamento referência (RR), de maneira semelhante ao observado por RAMEZANIANPOUR *et al.* (2013) e RAJAK e RAI (2019). A alta porosidade das amostras contendo MF-PP (RF, RC, PF e PC) fez com que a progressão da hidratação, em conjunto com a ação da AC e do contaminante, provocasse refinamento dos poros e aumento da sortividade com o passar do tempo, sendo esses resultados diretamente proporcionais à VPU das argamassas (Figura 54).

A presença de compostos resultantes da oxidação da pirita, como a goethita (Figura 57A) nas primeiras idades (00 semanas) também colaborou com o refinamento dos poros das amostras. Além disso, a presença de carvão no

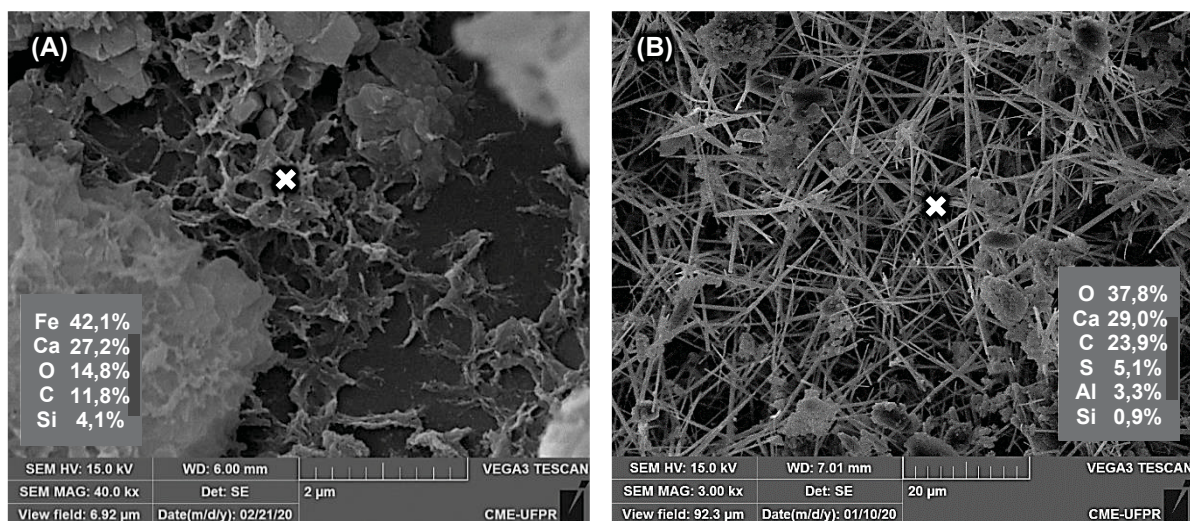
contaminante pode ter contribuído para o aumento da sortividade das amostras. Dessa forma, os tratamentos sujeitos ao ISA (PR, PA, PF e PC) apresentaram sortividade em média 52,80% maior, em comparação com as argamassas não contaminadas por pirita (RR, RA, RF e RC). A formação de produtos expansivos (etringita) ao longo do tempo, conforme Figura 57B, colmatou e reduziu a interconectividade dos poros nos compostos PR e PA (compostos sem MF-PP), resultando na redução da sortividade ao final do programa experimental (16-24 semanas). A Figura 58 comprova a ação do contaminante em argamassas contendo MF-PP, em função da presença de picos característicos de goethita, etringita, gipsita e pirita.

Figura 56 - Sortividade das argamassas ao longo do tempo.



Fonte: AUTOR (2021).

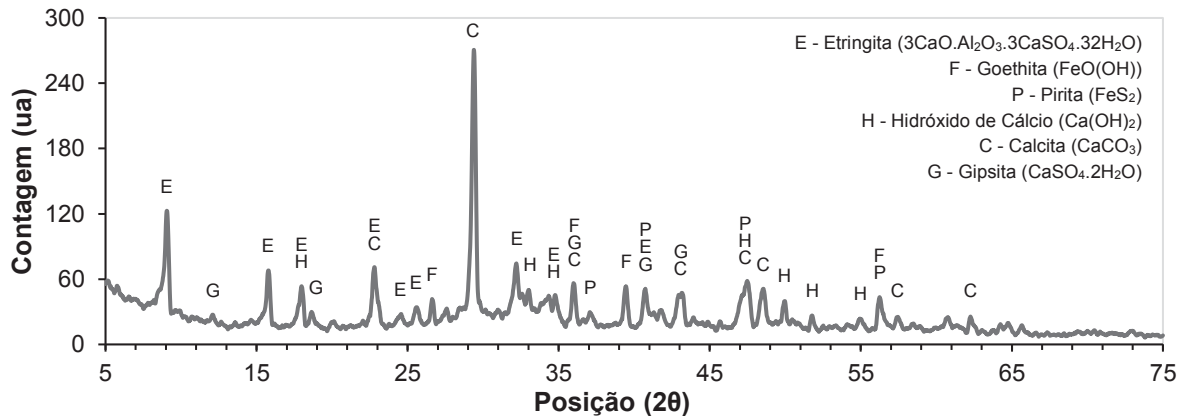
Figura 57 - Micrografia de pasta de cimento PR, sendo (A) goethita em 00 semanas e (B) cristais aciculares de etringita em 16 semanas.



A massa molecular da goethita [FeO(OH)] - é cerca de 88,9 g/mol, com teores de Ferro (Fe), oxigênio (O) e hidrogênio (H) estimados em 66,9%, 36,0% e 1,1%, respectivamente.

Fonte: AUTOR (2021).

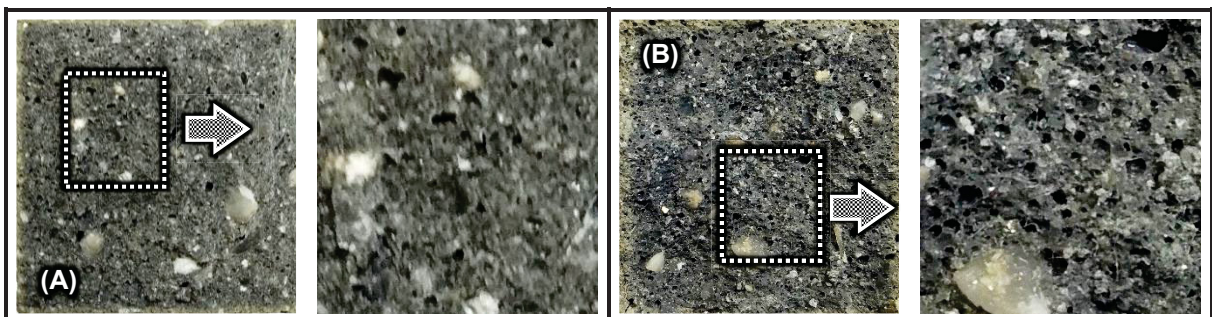
Figura 58 - Difratoograma da pasta de cimento PR, após 08 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

A diferença na porosidade das amostras também foi constatada com imagens macroestruturais. No início do experimento (08 semanas), poros isolados com maiores dimensões, porém em menor quantidade, foram identificados nas argamassas com menor teor de ar aprisionado (RR, RA, PR e PA), conforme Figura 59A. Em contrapartida, nos corpos de prova com maior teor de ar aprisionado (RF, RC, PF e PC), notou-se uma grande quantidade de poros com dimensões variadas (Figura 59B). Além disso, identificou-se mudanças na coloração do material próximo à superfície das argamassas contaminadas por pirita (resultado da oxidação do contaminante), de maneira análoga às alterações apresentadas na Figura 49A.

Figura 59 - Comparação macroestrutural da porosidade das argamassas (A) PR e (B) PF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem.

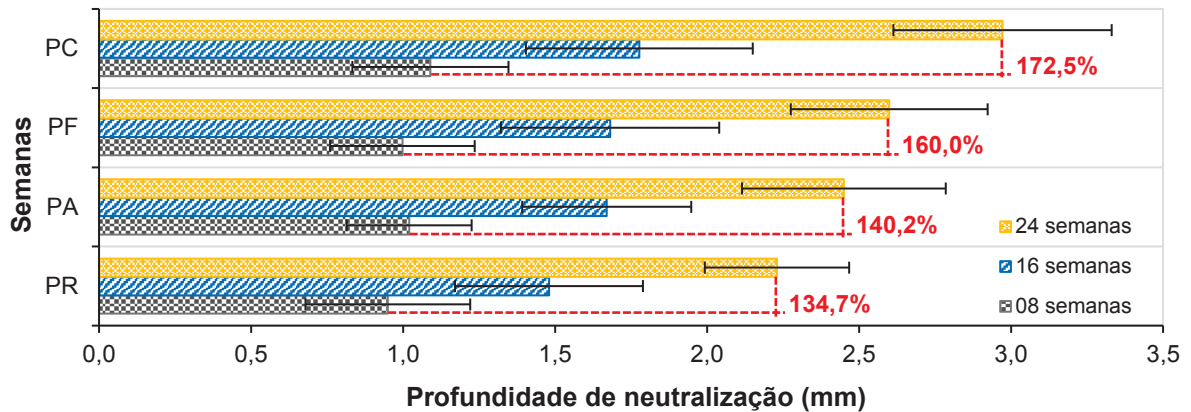


Fonte: AUTOR (2021).

Dessa forma, realizou-se ensaio de profundidade de neutralização (PN) por meio da aspersão de solução 1% de fenolftaleína, de maneira semelhante à compostos cimentícios sujeitos à carbonatação, conforme normas europeias CEN EN 14630 (2006) e RILEM CPC-18 (1988). A PN das amostras contaminadas com pirita (PR, PF, PA e PC) foi aferida com um paquímetro de precisão ($\pm 0,001$ mm),

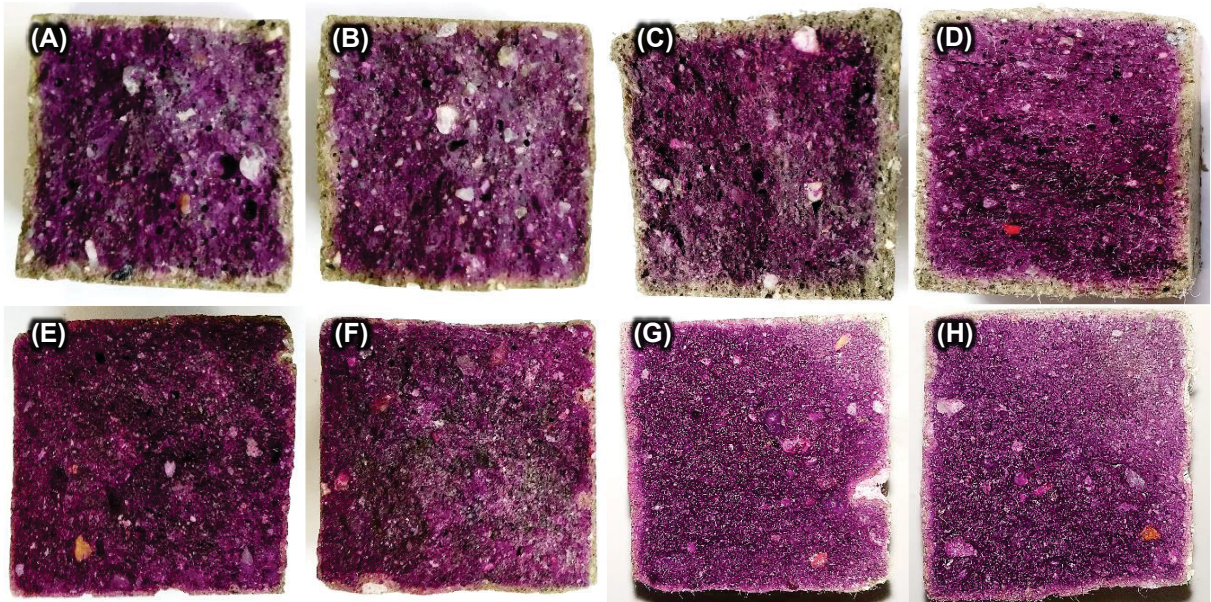
sendo realizadas 8 medidas em cada corpo de prova. Os resultados de PN ao longo do tempo são apresentados na Figura 60, enquanto que a Figura 61 apresenta a análise visual das argamassas após aspensão de solução 1% de fenolftaleína ao final do programa experimental (24 semanas).

Figura 60 - Profundidade de neutralização (PN) de argamassa contendo pirita ao longo do tempo.



Fonte: AUTOR (2021).

Figura 61 - Profundidade de neutralização (fenolftaleína) das argamassas (A) PR; (B) PA; (C) PF; (D) PC, após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

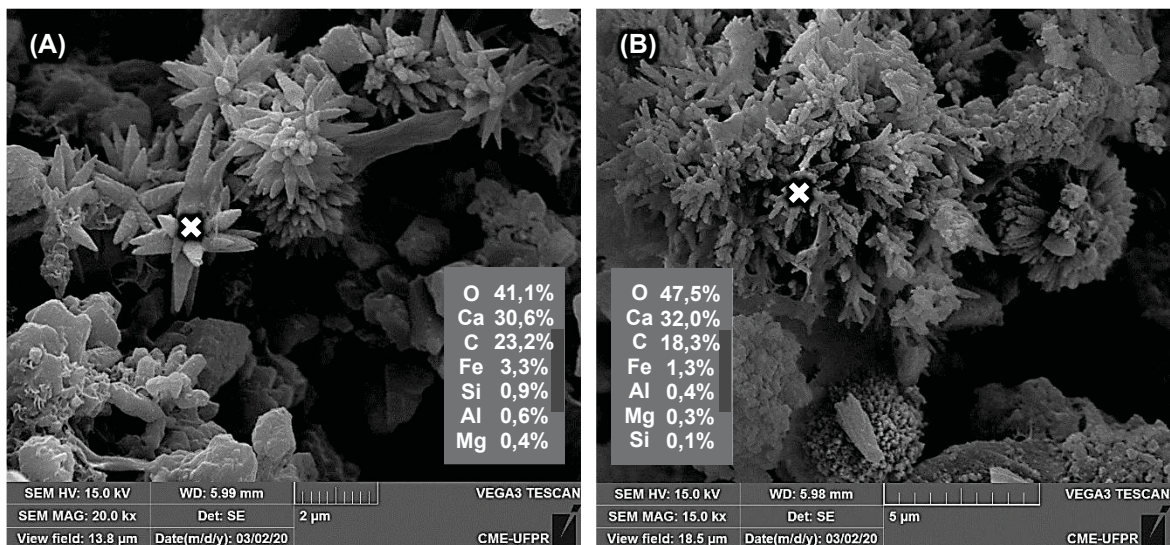
A neutralização ocorre por conta da redução do pH da matriz cimentícia devido à menor disponibilidade de portlandita. O ISA propriamente dito promove consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e formação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conforme Equação 7. CAPRARO *et al.* (2021) também confirmaram o consumo de portlandita decorrente do ISA. Além disso, a AC atua em compostos cimentícios por meio da interação com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e formação de CaCO_3

(FERRARA *et al.* 2014; ROIG-FLORES *et al.* 2016; ESCOFFRES *et al.* 2018). Isso posto, a presença de aragonita comprova a atuação da AC nos compostos contendo pirita (PA e PC), conforme ilustrado na Figura 62 e Figura 63. Dessa forma, a PN de compostos cimentícios sujeitos ao ISA é influenciada pelos seguintes fatores:

- pirita e/ou AC: esses materiais consomem portlandita em suas reações, reduzindo o pH da matriz cimentícia;
- MF-PP: promovem aumento da porosidade dos compostos cimentícios, aumentando a disponibilidade de água e facilitando a difusão de oxigênio (O₂) na matriz cimentícia. Isso acelera o avanço do ISA.

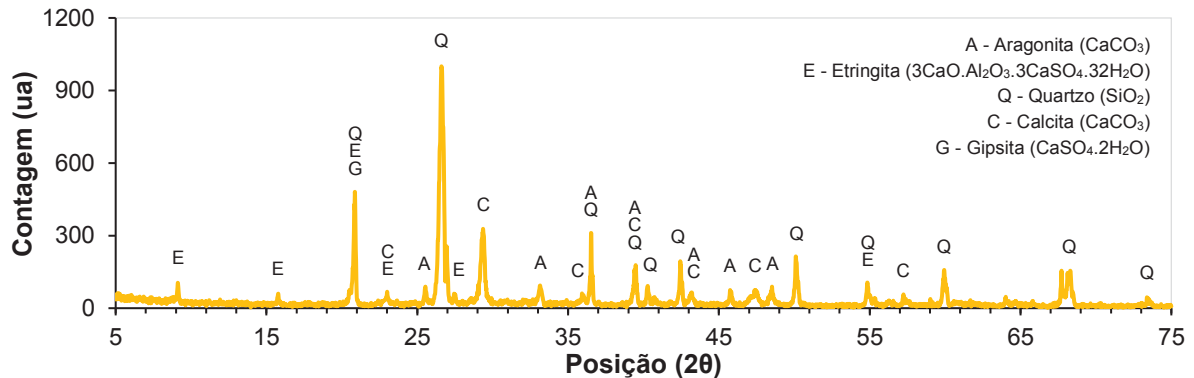
Isso justifica o desempenho dos tratamentos PA e PF: maior PN ao final do programa experimental, em comparação com as amostras de referência (PR), em função do uso de AC e MF-PP, respectivamente. Contudo, o tratamento PC apresentou os piores resultados de PN entre as argamassas monitoradas: aumento de 172,50% entre 08 e 24 semanas, por conta da atuação conjunta dos materiais (pirita + AC + MF-PP). Argamassas não contaminadas por pirita (RR, RA, RF e RC) obtiveram PN média de 0,39 mm ao final do experimento (84,70% menor que amostras contaminadas), resultado do processo de carbonatação, devido à exposição ao gás carbônico (CO₂) atmosférico durante os ciclos de molhagem-secagem. Em função da faixa de medidas baixa (entre 1 e 3 mm), qualquer imprecisão na coleta dos dados pode também ter alguma influência nos resultados, resultando em valores altos de desvio-padrão (Figura 60).

Figura 62 - Micrografia de cristais de aragonita (CaCO₃) nas pastas de cimento (A) PA e (B) PC, após 16 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



A massa molecular da aragonita - carbonato de cálcio (CaCO₃) - é cerca de 100,1 g/mol, com teores de cálcio (Ca), carbono (C) e oxigênio (O) estimados em 40%, 12% e 48%, respectivamente.

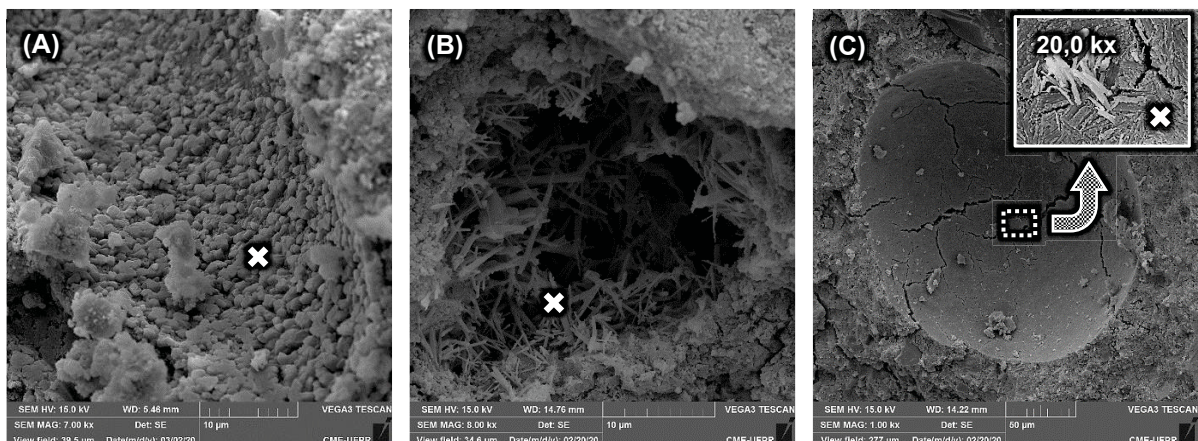
Figura 63 - Difratoograma da pasta de cimento contendo 1% de adição cristalizante (PA) após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

O tratamento contendo 1% de adição cristalizante (PA-RA) apresentou os piores resultados de VDL-R (Figura 46) ao final do experimento (expansão de 0,079%) em função da seguinte hipótese: a AC acelerou a densificação da matriz cimentícia e reduziu o espaço disponível para acomodação dos produtos da reação expansiva, por conta da presença de aragonita nas amostras (Figura 62A e Figura 63). Além disso, o alto teor de magnésio (Mg) na composição da AC (41,00% maior em comparação com o cimento Portland CP II-F), conforme resultados de FRX (Tabela 18) e a identificação de picos de portlandita no ensaio de DRX (Figura 41), evidenciam a presença de compostos solúveis $[\text{CaMg}(\text{OH})_4, \text{CaMg}(\text{OH})_2\text{O} \text{ e } \text{Ca}(\text{OH})_2]$ na composição química da adição cristalizante fornecida pelo fabricante (Tabela 18). Tais compostos provocam um aumento da reserva alcalina nos compostos cimentícios, favorecendo a formação de gipsita (Figura 64A), confirmada pelo ensaio de EDS (Tabela 27). Tal característica influencia não só a VDL-R (Figura 46), como também a PN (Figura 60).

Figura 64 - Micrografia de pasta de cimento PA após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem, sendo (A) cristais esféricos de gipsita; (B) poro preenchido por cristais aciculares de etringita e (C) superfície de poro fissurada preenchida por sais de sulfato.



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 27 - Composição química por EDS de compostos identificados na pasta de cimento PA.

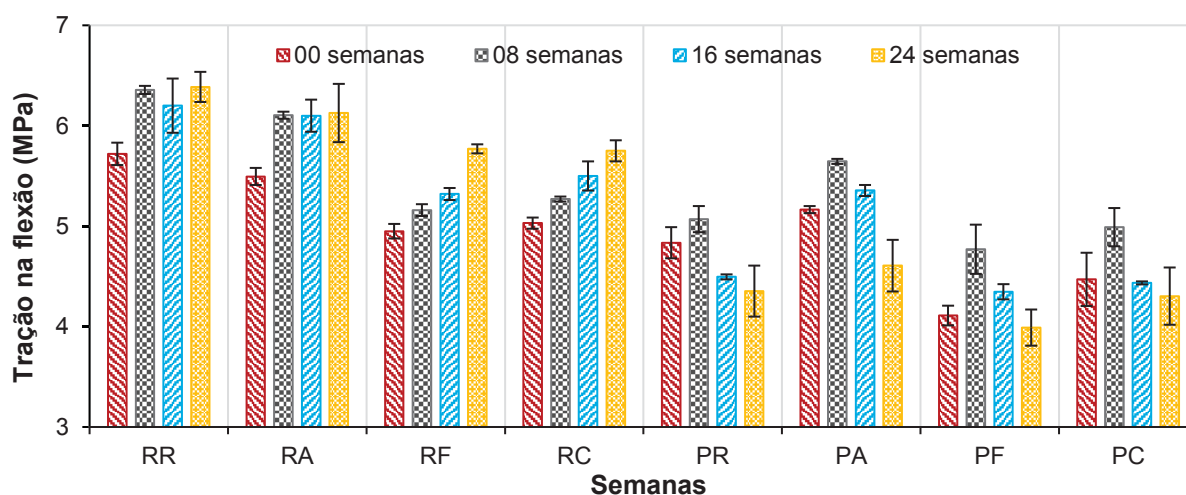
% massa	C	O	Ca	S	Fe	Al	Si
Figura 64A ¹	30,2	52,0	7,0	7,7	1,2	1,1	0,7
Figura 64B ²	40,8	31,9	12,3	5,5	3,1	1,5	5,0
Figura 64C	30,1	48,7	10,2	10,8	---	---	0,2

Nota 1: A massa molecular da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é de 202,15 g/mol, com teores de cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O) estimados em 20%, 16% e 63%, respectivamente.

Nota 2: A massa molecular da etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) é de 1288,1 g/mol, com teores de cálcio (Ca), oxigênio (O), alumínio (Al) e enxofre (S) estimados em 20%, 65%, 2% e 8%, respectivamente.
Fonte: AUTOR (2021).

A formação de cristais esféricos de gipsita, que conferem um aspecto rugoso à superfície das argamassas, se deve a redução na disponibilidade de aluminatos na solução de poros do material. Dessa forma, fases menos estáveis, como a portlandita, liberam íons cálcio quando passam por dissolução, proporcionando a formação de novos cristais de gipsita (PEREIRA, 2015; PEREIRA, 2018). Além disso, a disponibilidade de íons sulfato na forma de gipsita promove a formação de etringita (Equação 9). Tais compostos atuam no preenchimento dos poros (Figura 64B) e densificação da matriz cimentícia o que causa um aumento da resistência à tração na flexão das amostras contendo pirita (PR, PA, PF e PC) entre 00 e 08 semanas, conforme resultados e comparação múltipla de médias apresentados na Figura 65 e Tabela 28, respectivamente. Cabe destacar que a presença de pirita, somado ao alto teor de carvão no contaminante (Tabela 17) promoveu um aumento no IV das argamassas, conforme Tabela 25, o que influenciou diretamente a resistência mecânicas dos compostos cimentícios: amostras contendo pirita apresentaram resistência à tração na flexão em média 12,40% menor nas primeiras idades (00 semanas), quando comparadas às amostras não contaminadas.

Figura 65 - Resistência à tração na flexão das argamassas ao longo do tempo.



Fonte: AUTOR (2021).

Contudo, a progressão do ISA somado à hidratação do cimento e ação da AC dá origem à tensões internas, resultando na fissuração e microfissuração (Figura 64C) e consequente redução na resistência à tração do material entre 08 e 24 semanas (Figura 65). Além disso, a presença de sais de sulfato (aglomerado de cristais aciculares) por toda a superfície dos poros (Figura 64C) tende a aumentar a fragilidades dos compostos cimentícios, visto que esses cristais reduzem a aderência na zona de transição agregado-pasta (DUCHESNE e FOURNIER, 2013). Ao contrário dos resultado obtidos por BEHFARNIA e FARSHADFAR, 2013 e KIM *et al.* (2019), a MF-PP reduziu a resistência à tração de argamassas sem a presença de pirita (RF e RC), em comparação com o tratamento referência (RR) conforme apresentado na Figura 65.

Tabela 28 - Comparação de médias de resistência à tração na flexão.

Idade (semanas)	Tratamento ¹							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00	D-1	D-1	C-1	C-2	C-1	C-2	A-1/2	BC-1
08	E-2	D-2	B-2	B-1	B-1	C-4	AB-3	AB-2
16	C-2	C-2	B-3	B-1	A-2	B-3	A-2	A-1
24	D-2	D-2	C-3	C-2	AB-2	B-1	A-1	AB-1

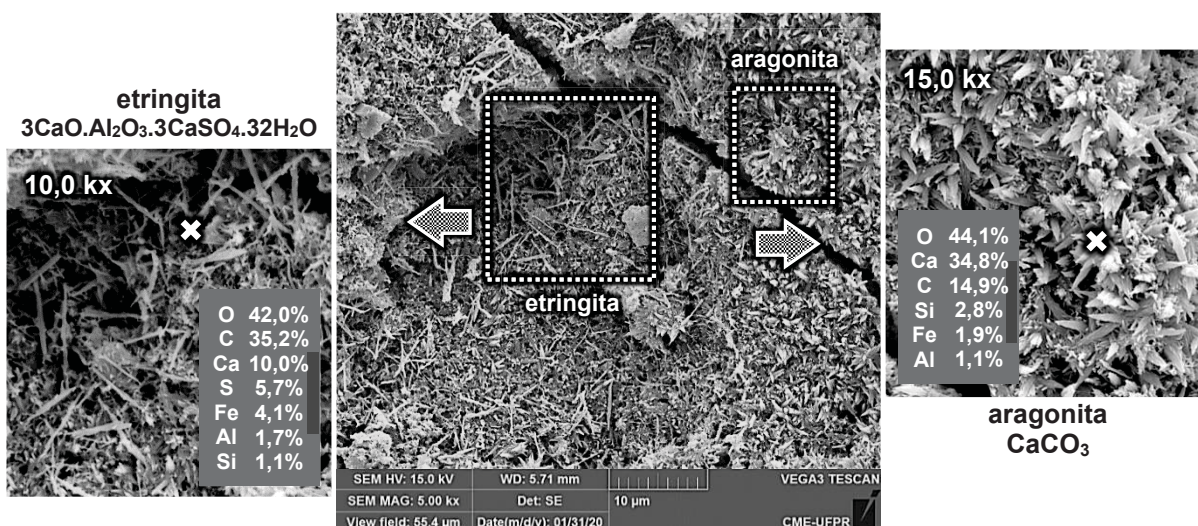
Nota 1: Tratamentos seguidos de mesma letra, em cada linha, e tratamentos seguidos de mesmo numeral, em cada coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em 5% de significância. Fonte: AUTOR (2021).

Além de aumentar a porosidade das argamassas, as propriedades hidrófobas da MF-PP proporcionam uma redução na resistência da zona de transição do material (CHOI *et al.* 2016; ALAMEER *et al.* 2020). Apesar de permitir a consolidação de compostos expansivos, a MF-PP não foi capaz de reduzir a propagação de microfissuras decorrentes do ISA, conforme Figura 53A. Isso posto, o uso combinado dos materiais (pirita + AC + MF-PP) prejudicou o desempenho mecânico, promovendo redução de 23,10% na resistência à tração do tratamento PC entre 08 e 24 semanas. Tal comportamento vai ao encontro dos resultados de PN (Figura 60).

Além disso, a AC pouco interferiu na VPU (Figura 54) e na sortividade (Figura 56) de tratamentos sem a presença de pirita (RR, RA, RF e RC). Apesar de AZARSA *et al.* (2019) afirmarem que cerca de 50% das reações envolvendo a AC acontecem já nas primeiras 12 h de hidratação, FERRARA *et al.* (2014), FERRARA *et al.* (2016) e CUENCA *et al.* (2018) comprovam que a adição cristalizante necessita de longos períodos de tempo para interferir nas propriedades de compostos cimentícios. Contudo, a presença de compostos

alcalinos na composição da adição cristalizante, conforme Figura 41 e Tabela 19, acelera a ação do contaminante. Tal hipótese explica o aumento da VPU (Figura 54) dos tratamentos PA e PC, em comparação com as amostras RA e RC, respectivamente. A Figura 66 ilustra a ação da AC em amostras contaminadas por pirita, por conta da presença simultânea de compostos expansivos (etringita) e cristais de aragonita em torno de uma fissura, confirmado pela análise de DRX em pastas de cimento (Figura 67). Assim como esperado, houve uma redução no pico principal de portlandita ao longo do tempo, enquanto que os picos de etringita, aragonita e calcita aumentaram em função da ação conjunta do ISA, hidratação da AC e carbonatação.

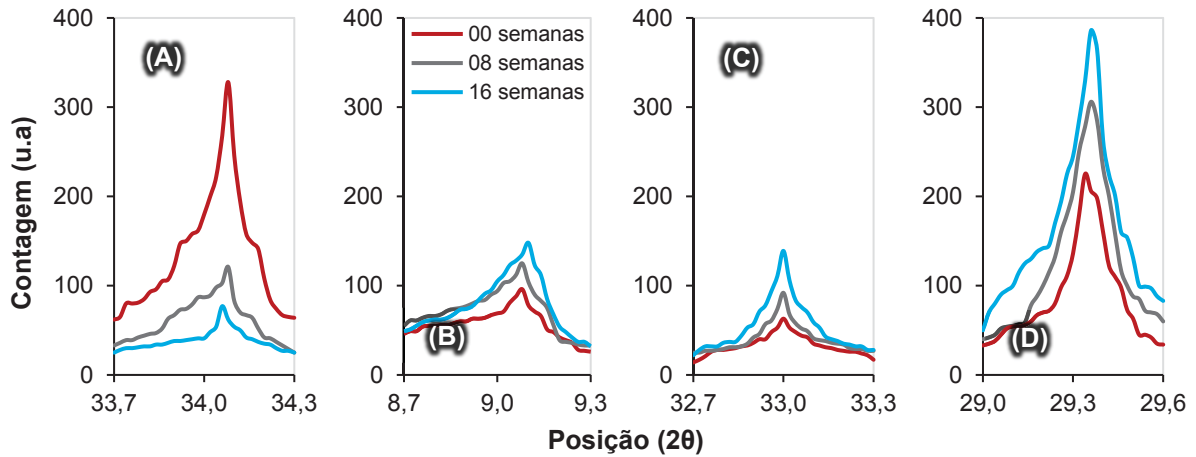
Figura 66 - Micrografia de cristais de etringita e aragonita em torno de fissura da pasta de cimento PA após 24 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

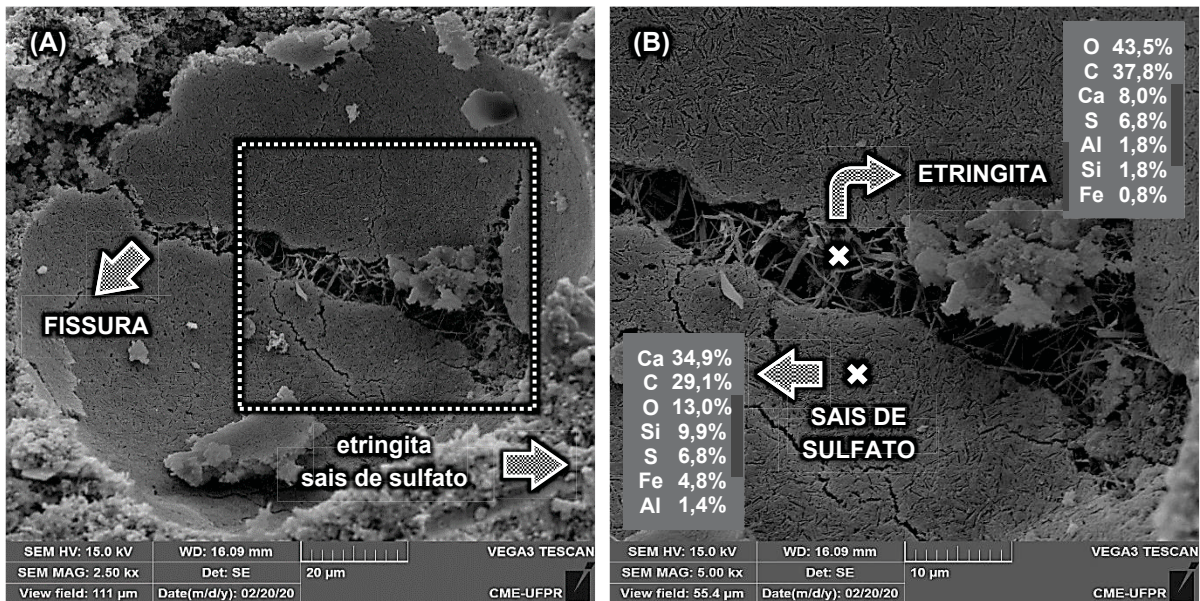
Argamassas contendo 1% de AC e 1% de MF-PP (PC-RC) sofreram expansão de 0,024% ao final do experimento, abaixo do limite proposto pela norma ABNT NBR 16697 (2018), conforme apresentado na Figura 46. Contudo, tal valor é 150% maior que a expansão das argamassas contendo 1% de MF-PP (PF-RF). Este desempenho evidencia a atuação oposta dos materiais empregados na presente pesquisa: enquanto a MF-PP promove aumento na porosidade das amostras, possibilitando a consolidação de produtos expansivos, a AC atua na densificação da matriz cimentícia por meio da formação de calcita e aragonita (CaCO_3). Além do mais, a interação entre pirita e AC acelera a atuação do contaminante, resultando na microfissuração do material (Figura 68A). Além disso, foi possível identificar compostos expansivos, como etringita e sais de sulfatos por toda a superfície das amostras, conforme Figura 68B.

Figura 67 - Difratoograma do pico principal de (A) portlandita - $34,1^\circ 2\theta$; (B) etringita - $9,1^\circ 2\theta$; (C) aragonita $33,1^\circ 2\theta$ e (D) calcita $29,5^\circ 2\theta$ da pasta de cimento PC.



Fonte: AUTOR (2021).

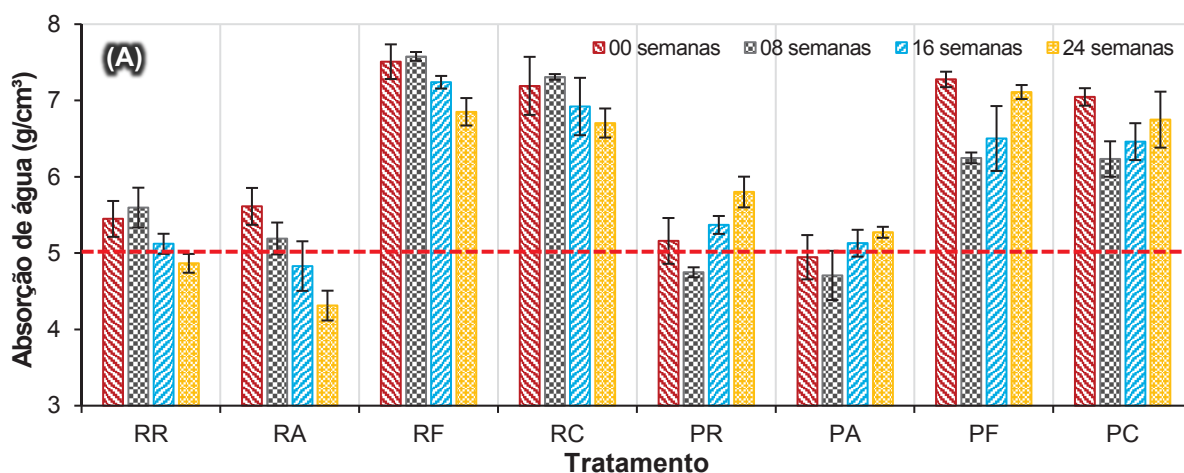
Figura 68 - Micrografia da pasta de cimento PC após 24 semanas, sendo (A) poro fissurado pela presença de compostos expansivos e (B) detalhe da formação de etringita e sais de sulfato.



Fonte: AUTOR (2021).

A Figura 69 ilustra os resultados de absorção de água por imersão das argamassas ao longo do tempo, evidenciando a ação de todas as variáveis do presente estudo: hidratação do cimento, ação da AC, presença de MF-PP e degradação devido a ação da pirita. Nas amostras sem a presença de pirita (RR, RA, RF e RC), a progressão da hidratação do cimento e as reações envolvendo a AC promoveram a colmatação dos poros, reduzindo significativamente a absorção de água das argamassas, conforme Tabela 29. Como parâmetro inicial para avaliação da absorção de água, utilizou-se a classificação de qualidade dos concretos proposta pela norma CEB BULLETIN 192 (1989), apresentada na Tabela 30.

Figura 69 - Absorção de água por imersão das argamassas.



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 29 - Comparação de médias de absorção de água por imersão de argamassas.

Idade (semanas)	Tratamento ¹							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00	A-2/3	A-3	B-2	B-1	A-12	A-1	B-3	B-2
08	B-3	AB-2/3	D-2	D-1	A-1	A-1	C-1	C-1
16	A-1/2	A-1/2	C-1/2	BC-12	A-2	A-1/2	B-1/2	B-1/2
24	AB-1	A-1	D-1	D-2	C-3	B-2	D-2/3	D-1/2

Nota 1: Tratamentos seguidos de mesma letra, em cada linha, e tratamentos seguidos de mesmo numeral, em cada coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em 5% de significância.

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 30 - Classificação de qualidade de concretos em função da absorção de água.

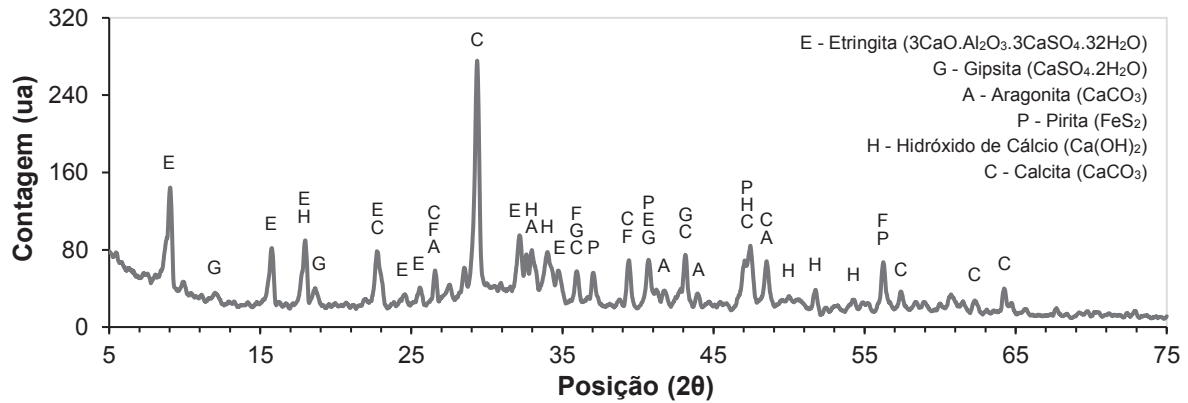
Qualidade	Boa	Média	Ruim
Absorção por imersão (ABS)	ABS < 3,0%	3,0% < ABS < 5,0%	ABS > 5,0%

Fonte: adaptado de CEB BULLETIN 192 (1989).

A pirita promoveu degradação em todas as argamassas. Nas primeiras idades (00-08 semanas), os produtos da reação expansiva, como etringita e gipsita, conforme identificado no difratograma apresentado na Figura 70, promoveram a colmatação dos poros, reduzindo em 14,20% a absorção de água do tratamento PF e melhorando a qualidade de argamassas sem a presença de MF-PP (PR e PA): de ruim para média. Contudo, a intensidade das reações promoveu a microfissuração das amostras, conforme Figura 71, e aumentou a absorção de água de todos os tratamentos ao final do experimento, sendo este comportamento inversamente proporcional aos resultados de resistência à tração (Figura 65). A presença de MF-PP aumentou a porosidade dos compostos cimentícios e conseqüentemente a absorção de água de todos os tratamentos (RF, RC, PF e PC), em função da característica hidrófoba do material (CHOI *et al.* 2016;

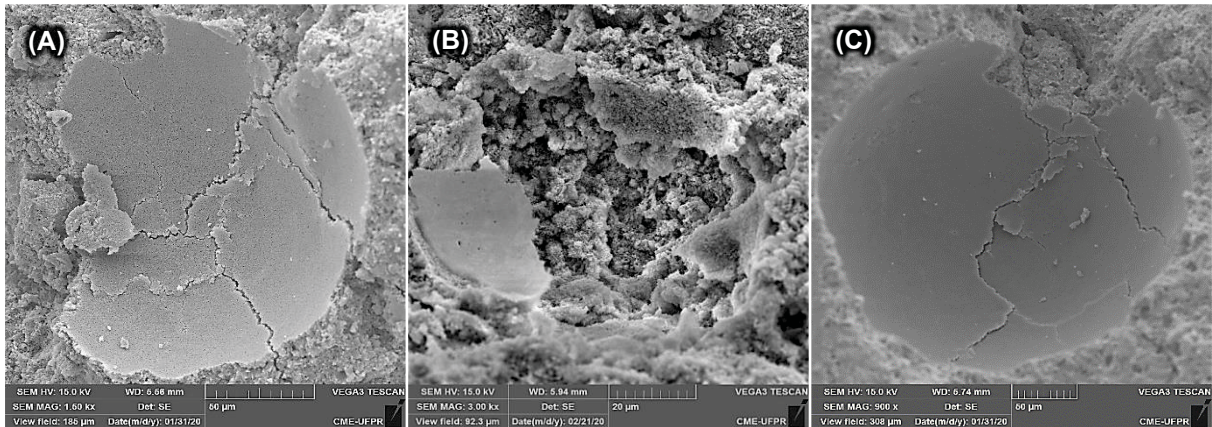
WANG *et al.* 2019B). Apesar dos altos valores de absorção de água e material pulverulento apresentados pela pirita (Tabela 14) e do alto teor de carvão no contaminante (Tabela 17), tais características não promoveram alterações estatisticamente significativas na absorção de água dos compostos cimentícios (Figura 69).

Figura 70 - Difratograma da pasta de cimento referência (PR), após 08 semanas de exposição à ciclos de molhagem-secagem.



Fonte: AUTOR (2021).

Figura 71 - Fissuras e microfissuras devido ao ISA em poros de pastas de cimento (A) PR; (B) PA e (C) PF, após 24 semanas de ciclos de molhagem.



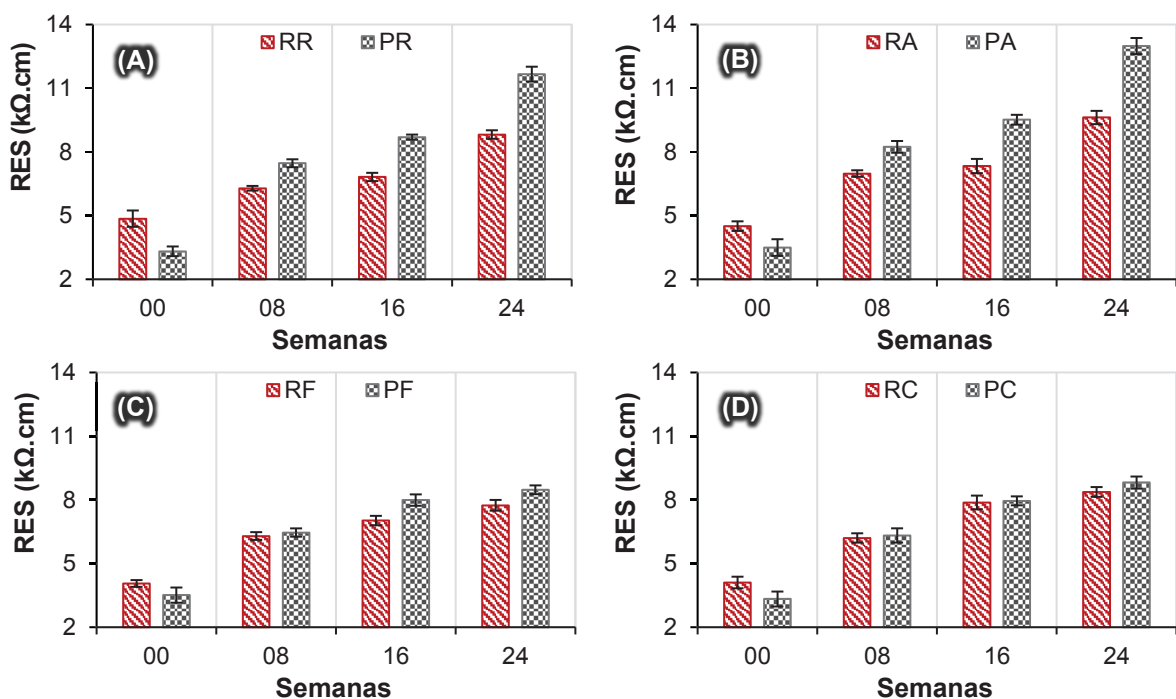
Fonte: AUTOR (2021).

Considerando que a AC necessita de longos períodos de tempo para interferir nas propriedades de compostos cimentícios (FERRARA *et al.* 2014; FERRARA *et al.* 2016; CUENCA *et al.* 2018), a redução na absorção de água do tratamento RA nas primeiras idades (00-08 semanas) se deve ao efeito fíler proporcionado pelo material, conforme verificado por AZARSA *et al.* (2019). Com o passar do tempo, a AC promoveu a colmatação dos poros, reduzindo a absorção de água de argamassas sem a presença de pirita (RA e RC). Contudo, o material não foi capaz de reduzir significativamente os impactos do contaminante na absorção de água. Tal

comportamento já havia sido observado em compostos sujeitos ao ataque externo por sulfato de sódio (ZIZKOVA et al. 2018). Em contrapartida, os efeitos da interação da AC com a pirita não foram verificados no ensaio de absorção de água, diferentemente das demais propriedades analisadas.

Assim como no ensaio de VPU, o tempo de exposição não foi suficiente para que o contaminante promovesse degradação ao ponto de prejudicar a RES das amostras (Figura 72). HOSSACK e THOMAS (2015) não verificaram sinais de degradação em amostras sujeitas ao ataque externo por sulfato de sódio utilizando o ensaio de RES, enquanto que CAPRARO *et al.* (2021) obtiveram resultados semelhantes aos da presente pesquisa para os ensaios de VPU e RES. Nesse caso, a pirita potencializou a densificação da matriz cimentícia, visto que, após 24 semanas de exposição aos ciclos de molhagem-secagem, o tratamento PR apresentou RES 31,80% maior que o tratamento RR. Além disso, observou-se um crescimento total na RES do tratamento PR de 231,30% ao final do experimento. A adição cristalizante também colaborou com a colmatação dos poros, por contas das reações do material propriamente dito e da recombinação química com o contaminante. Dessa forma, o tratamento PA obteve os melhores resultados ao final do experimento, com valor de RES 11,40% maior que o tratamento PR. Tal comportamento já havia sido observado por AZARSA *et al.* (2019).

Figura 72 - Resistividade elétrica superficial (RES) ao longo do tempo de argamassas (A) RR e PR; (B) RA e PA; (C) RF e PF e (D) RC e PC.



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 31 - Comparação de médias de resistividade elétrica superficial (RES).

Idade (semanas)	Tratamento ¹							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00	AB-1	A-1	B-1	B-1	A-1	A-1	A-1	A-1
08	A-2	B-2	A-2	A-2	B-2	C-2	A-2	A-2
16	A-3	AB-2	A-3	BC-3	D-3	E-3	C-3	C-3
24	B-4	C-3	A-4	B-3	D-4	E-4	B-3	B-4

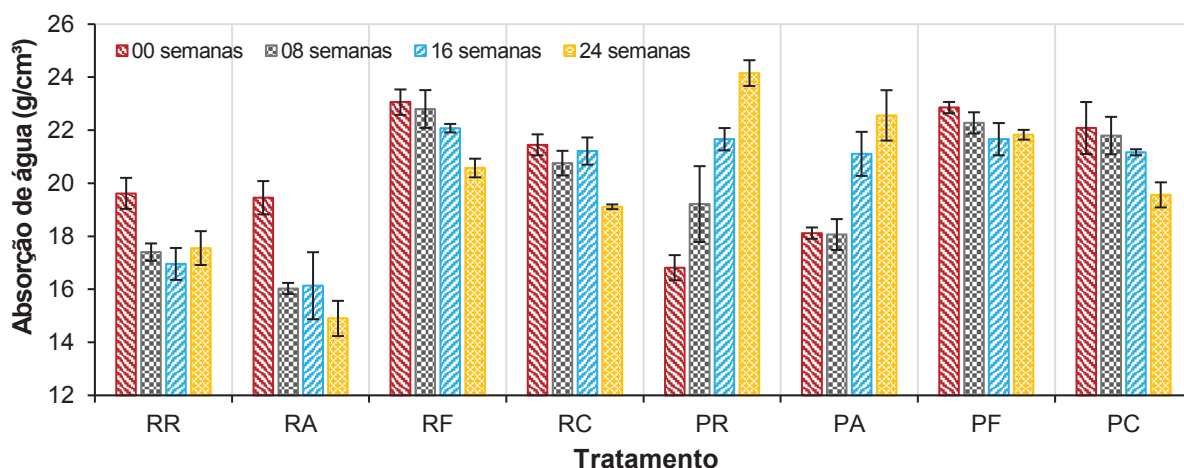
Nota 1: Tratamentos seguidos de mesma letra, em cada linha, e tratamentos seguidos de mesmo numeral, em cada coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em 5% de significância. Fonte: AUTOR (2021).

Entretanto, o uso de MF-PP desacelerou a ação do contaminante quanto à RES, de maneira semelhante aos resultados de VDL-R (Figura 46), visto que o material promove um aumento na porosidade do material, conforme resultados no estado fresco (Figura 44). Isso posto, a pirita não modificou significativamente os resultados de RES dos tratamentos contendo MF-PP (Tabela 31), ao contrário dos tratamentos PR e PA. Dessa forma, em materiais com elevada porosidade, a oxidação da pirita promove a densificação da matriz cimentícia. Porém, a redução da porosidade proporciona aumento na concentração da solução dos poros (WANG *et al.* 2013 e MEDEIROS-JUNIOR, 2014). Isso causa um equilíbrio no sistema, resultando em pequenas alterações na RES, tanto no tratamento PF, como no tratamento PC. Considerando que a RES é influenciada tanto pelo efeito físico (rede de poros) como efeito químico (concentração da solução nos poros), pode não ser um ensaio adequado para avaliar o ISA, devido a sobreposição dos efeitos, especialmente nas primeiras idades (presente pesquisa).

4.1 ESTUDO EM PASTA DE CIMENTO

Os resultados de absorção de água por imersão das pastas de cimento (Figura 73) foram proporcionais aos resultados das argamassas (Figura 69), com valores de absorção de água em média 236,70% maiores ao longo do tempo e qualidade “ruim”, conforme classificação de qualidade proposta pela norma CEB BULLETIN 192 (1989) (Tabela 30). Tais resultados são condizentes com os resultados de NENEVÊ *et al.* (2019) e DOBROVOLSKI *et al.* (2019). Dessa forma, as pastas de cimento foram mais sensíveis às variações microestruturais causadas pelas variáveis em estudo, em virtude do tamanho reduzido dos corpos de prova. Além disso, a ausência de agregado miúdo (areia natural média) praticamente dobrou o consumo dos demais materiais (cimento, AC, aditivo superplastificante, MF-PP e pirita) que compõem as pastas de cimento, intensificando as reações.

Figura 73 - Absorção de água por imersão das pastas de cimento



Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 32 - Comparação de médias de absorção de água por imersão de pastas de cimento

Idade (semanas)	Tratamento ¹							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
00	AB-1	A-1	B-1	B-1	A-1	A-1	A-1	A-1
08	A-2	B-2	A-2	A-2	B-2	C-2	A-2	A-2
16	A-3	AB-2	A-3	BC-3	D-3	E-3	C-3	C-3
24	B-4	C-3	A-4	B-3	D-4	E-4	B-3	B-4

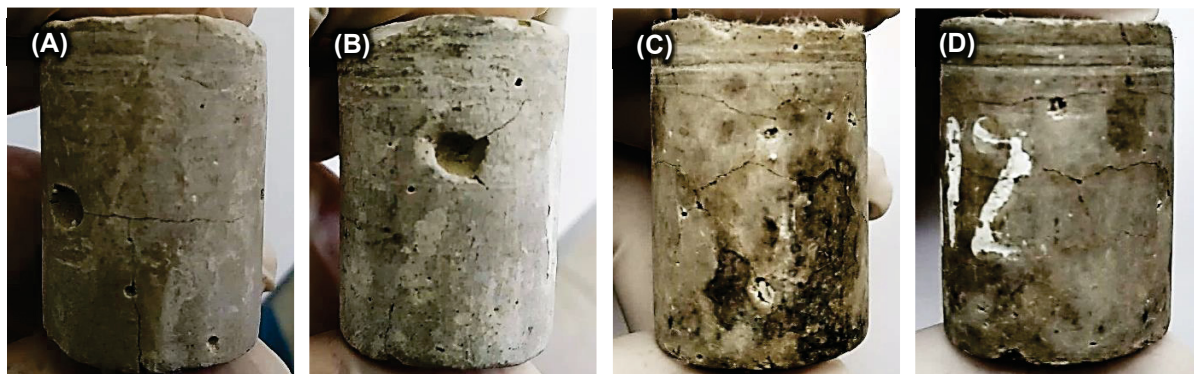
Nota 1: Tratamentos seguidos de mesma letra, em cada linha, e tratamentos seguidos de mesmo numeral, em cada coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em 5% de significância.

Fonte: AUTOR (2021).

Além do mais, o agregado atua como esqueleto resistente à deformação em compostos cimentícios, reduzindo o impacto da variação dimensional e da exsudação, interferindo diretamente nos resultados de absorção de água (CARASEK *et al.* 2001; COSTA *et al.* 2013). O aumento de 43,60% (00-24 semanas) na absorção de água do tratamento PR (Figura 69), a alteração de coloração e a presença de fissuras visíveis nas amostras de pasta de cimento a partir de 16 semanas de ensaio (Figura 74), comprovam a maior suscetibilidade do material ao ISA. Além disso, a presença de compostos expansivos (gipsita e etringita) e microfissuras, comprovam a ação da pirita nas pastas de cimento conforme resultados de MEV/EDS (Figura 75).

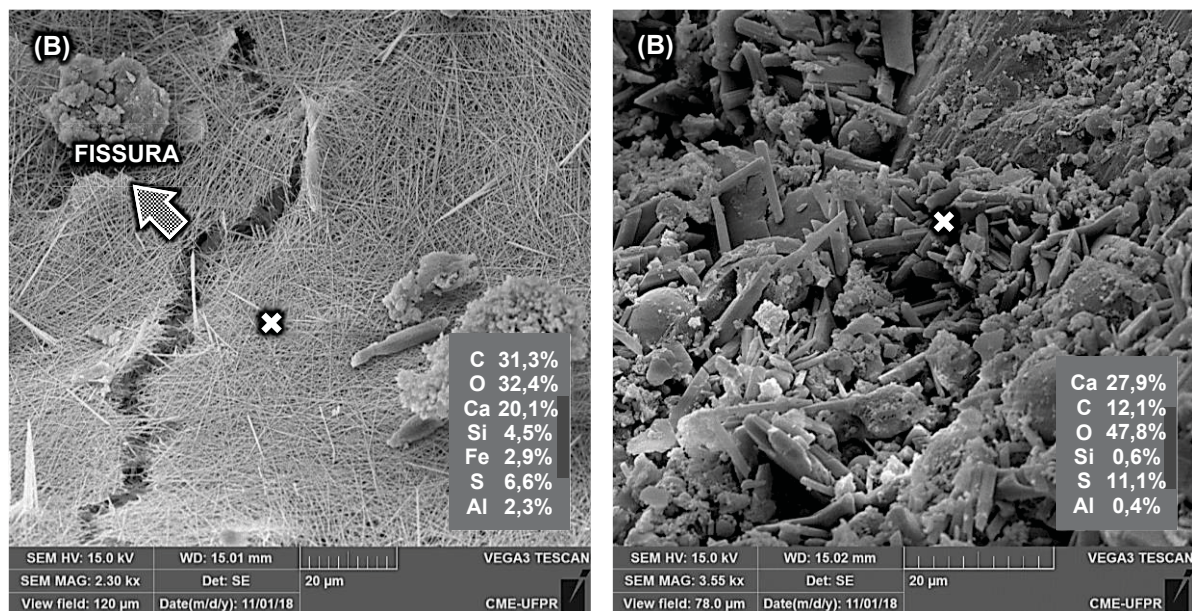
Apesar da presença de produtos expansivos (Figura 75), amostras contendo MF-PP apresentaram fissuração visível apenas ao final do experimento (24 semanas), conforme resultados de análise macroestrutural (Figura 74C e Figura 74D). Além disso, os tratamentos PF e PC tiveram redução na absorção de água após 24 semanas de ciclos de molhagem-secagem de 4,46% e 11,41%, respectivamente. Dessa forma, a MF-PP promoveu mitigação do ISA nas pastas de cimento.

Figura 74 - Fissuração das amostras de pasta de cimento sujeitas ao ataque interno por sulfatos sendo (A) PR e (B) PA, após 16 semanas; e (C) PF e (D) PC, após 24 semanas.



Fonte: AUTOR (2021).

Figura 75 - Compostos expansivos na pasta de cimento PF após 08 semanas de ciclos de molhagem-secagem, sendo (A) etringita e (B) gipsita.



Fonte: AUTOR (2021).

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a influência da adição cristalizante (AC) e da microfibras de polipropileno (MF-PP) nas propriedades de argamassas e pastas de cimento Portland sujeitas ao ataque interno por sulfatos (ISA) devido à oxidação da pirita. Após execução do programa experimental e análise dos resultados, pôde-se concluir que:

- A pirita promoveu degradação em todas as amostras ao longo do tempo. Nas primeiras idades (00-08 semanas), os produtos da oxidação do contaminante (goethita) e da reação expansiva propriamente dita promoveram a colmatação dos poros, melhorando a resistência à tração na flexão e as propriedades de transporte (absorção de água por imersão e sortividade). Porém, com o passar do tempo, o ISA promoveu a fissuração e microfissuração das amostras, por meio da formação de gipsita, etringita e sais de sulfato, prejudicando a qualidade das argamassas e pastas de cimento.
- Nas amostras sem a presença de pirita (RR, RA, RF e RC), a progressão da hidratação do cimento e as reações envolvendo a adição cristalizante promoveram a colmatação/refinamento dos poros melhorando as propriedades de transporte (absorção de água por imersão, RES, VPU e sortividade). Em um primeiro momento, a AC atuou como fíler, sendo necessário um longo período de tempo (16-24 semanas) para que o material modificasse significativamente as propriedades dos compostos cimentícios.
- Em amostras contaminadas por pirita (PR, PA, PF e PC), a AC não foi capaz de mitigar o ISA por conta de dois comportamentos: formação de aragonita (CaCO_3), a qual reduz os espaços disponíveis para consolidação de produtos expansivos devido à colmatação dos poros; e interação com o contaminante, em função da presença de compostos alcalinos solúveis na composição da AC [$\text{CaMg}(\text{OH})_4$, $\text{CaMg}(\text{OH})_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Dessa forma, as argamassas contendo 1% AC (PA-RA) obtiveram o pior desempenho quanto a VDL-R.
- A presença de MF-PP promoveu aumento na porosidade das argamassas e pastas de cimento no estado fresco. Isso ocorre por conta da característica hidrófoba da MF-PP, a qual promove retenção de água na superfície do material. Tal comportamento reflete diretamente nos resultados de resistência à tração e de propriedades de transporte: o tratamento RF obteve o pior desempenho entre as argamassas não contaminadas por pirita.

- A alta porosidade dos tratamentos contendo MF-PP (PF e PC) facilitou a atuação do contaminante, por meio da maior difusão de água e oxigênio (O₂). Tal comportamento se refletiu nos resultados de resistência à tração na flexão, absorção de água por imersão e análise microestrutura (MEV/EDS e DRX). Contudo, a maior disponibilidade de espaço para consolidação de compostos expansivos reduziu os impactos do ISA, produzindo compostos com melhor desempenho quanto à VDL-R, VPU, RES e sortividade. Cabe destacar que o alto teor de carvão no contaminante pode ter influenciado negativamente as propriedades das argamassas e pastas de cimento.

Dessa forma, fica evidente que a adição cristalizante (AC) não foi capaz de reduzir os impactos do ISA, não sendo recomendado sua utilização no combate ao ataque interno por sulfatos (ISA) em compostos cimentícios. Porém, a MF-PP obteve bom desempenho, considerando a condição extrema de ensaio empregada (alta temperatura, ciclos de molhagem-secagem e teor de sulfato (SO₄²⁻) 18 vezes maior que o máximo recomendado pela norma ABNT NBR 7211:2009). Dessa forma, a MF-PP foi capaz de mitigar os impactos do ISA devido à oxidação da pirita. Vale destacar que os custos envolvidos na utilização desses materiais não foram avaliados e os resultados foram obtidos em condições aceleradas, necessitando a validação em ensaios naturais de longa duração.

5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos na presente pesquisa e nas limitações encontradas durante execução do programa experimental, sugere-se como trabalhos futuros, de modo a promover a continuidade do estudo desenvolvido:

- Desenvolver ensaios naturais de longo duração, de modo a validar resultados da presente pesquisa.
- Desenvolver método de ensaio acelerado específico para avaliação do ataque interno por sulfatos (ISA), bem como definir limites de expansão para compostos cimentícios.
- Testar desempenho de cimento resistente à sulfatos (CP V-ARI RS).
- Testar diferentes ambientes de exposição de modo a proporcionar total oxidação do contaminante, como lâmina d'água e tanque aerado.

- Testar outras fibras e/ou microfibras poliméricas com maior polaridade, como álcool polivinílico (PVA) e poliacetato (POM).
- Testar aditivos incorporadores de ar, de modo a comparar resultados e especificar os efeitos da MF-PP no ISA.
- Monitorar o pH da solução ao longo do tempo, de modo a determinar o principal produto em cada etapa do procedimento experimental.

5.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Como resultado dos experimentos executados durante o período de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil (PPGECC), foram publicadas os seguintes artigos científicos:

- DOBROVOLSKI, M. E. G; MUNHOZ, G. S; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Modelos de previsão de vida útil e ensaios acelerados em estruturas de concreto submetidas a ciclos de gelo-degelo e à lixiviação: uma revisão da literatura. **Revista de Engenharia da Faculdade Salesiana**. v. 1, pp. 19-26, 2019.
- DOBROVOLSKI, M. E. G; MUNHOZ, G. S; NENEVÊ, B. L; DIAS, R. L; GODINHO, J. P; MEDEIROS, M. H. F. Influência do silicato de sódio neutro na degradação de pastas de cimento Portland submetidas ao ataque por ácido sulfúrico. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed Especial, p. 1-13, 2019.
- NENEVÊ, B. L; DIAS, R. L; DOBROVOLSKI, M. E. G; MUNHOZ, G. S; GODINHO, J. P; MEDEIROS, M. H. F. Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed Especial, pp. 1-13, 2019.
- MUNHOZ, G. S; DOBROVOLSKI, M. E. G; PEREIRA, E; MEDEIROS-JUNIOR, R. A; Effect of improved autogenous mortar self-healing in the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Composites**. v. 117, 2021.

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION. **NF P18-545**: Granulats - Granulats Pour Beton Hydrauliques - Specifications. 2^{ème}. Tirage, France, 2011.

AFROUGHSABET, V; OZBAKKALOGLU, T. Mechanical and durability properties of high-strength concrete containing steel and polypropylene fibers. **Construction and Building Materials**. v. 94, pp. 73-82, 2015.

AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M. F.; SALLA, J. M. **Diagnóstico de Daños y Reparación de Obras Hidráulicas de Hormigón**. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid, 1996.

ALAMEER, S. A. A.; ALI, M. R. M.; MAJEED, R. H.; ALYHYA, W. S. Investigating the effect of polypropylene fibers on mortar mechanical properties with the aid of microwave curing. **Materials Science and Engineering**, v. 671, pp. 1-12, 2020.

AL-OBAIDY, H. K. A. Influence of Internal Sulfate Attack on Some Properties of Self Compacted Concrete. **Journal of Engineering**. v. 23(5), pp. 27-46, 2017.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 201.2R-08**: Guide to Durable Concrete. ACI Committee 201. Farmington Hills, United States, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1012/C1012M - 18b**: Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulphate Solution. West Conshohocken, United States, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1138 - 97**: Standard Test Method for Abrasion Resistance of Concrete (Underwater Method). West Conshohocken, United States, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1260 - 07**: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method). West Conshohocken, United States, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1585 - 04**: Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. West Conshohocken, United States, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1609/C1609M - 12**: Standard Test Method for Flexural Performance of Fiber-Reinforced Concrete (Using Beam with Third-Point Loading). West Conshohocken, United States, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C215 - 14**: Standard Test Method for Fundamental Transverse, Longitudinal, and Torsional Resonant Frequencies of Concrete Specimens. West Conshohocken, United States, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C67 - 06**: Standard Test Method for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile. West Conshohocken, United States, 2006.

AMORIM, F. **Durabilidade das estruturas de concreto armado aparentes**. 74 pp. Trabalho Acadêmico (Monografia) - Departamento de Engenharia de Materiais de Construção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ARAÚJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis**. 217 pp. Tese (Doutorado) - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.

ARAÚJO, G. S; CINCHÓN, S; AGUADO, A. Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sulfate attack (ISA). **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 1(1), pp. 85-114, 2008.

ARAÚJO, L; MEERT, R. L. B; LABRINCHA, J. A. SENFF, L. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de resíduo de construção como agregado. In: **8º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, Curitiba, pp. 1-8, 2017.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN. **UNE 1744-1**: Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos - Parte 1: Análisis químico. Madrid, España, 2010.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN. **UNE 83988-2**: Durabilidad del hormigón - Métodos de ensayo - Determinación de la resistividad eléctrica - Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner. Madrid, España, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15558**: Concreto - Determinação da exsudação. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Especificação. Rio de Janeiro, 2018.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7584**: Concreto endurecido - Avaliação da dureza superficial pelo esclerômetro de reflexão - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

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

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

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

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

AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenees, Spain. **Cement and Concrete Research**. v. 28(9), pp. 1223-1235, 1998.

AZARSA, P; GUPTA, R; BIPARVA, A. Assessment of self-healing and durability parameters of concretes incorporating crystalline admixtures and Portland Limestone Cement. **Cement and Concrete Composites**. v. 99, pp. 17-31, 2019.

BASSUONI, M. T; NEHDI, M. L. Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading. **Cement and Concrete**. v. 39, pp. 206-226, 2009.

BATISTA, D. G. **Investigação da deterioração de concretos de UHEs por reações com os agregados**. 310 pp. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

BEHFARNIA, K; FARSHADFAR, O. The effects of pozzolanic binders and polypropylene fibers on durability of SCC to magnesium sulfate attack. **Construction and Building Materials**. v. 38, pp. 64-71, 2013.

BELZILE, N.; CHEN, Y. W.; CAI, M. F.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. **Journal of Geochemical Exploration**. v.84, pp 65-76, 2004.

BHUTTA, A; FAROOQ, M; BANTHIA, N. Performance characteristics of micro fiber-reinforced geopolymer mortars for repair. **Construction and Building Materials**, v. 215, pp. 605-612, 2019.

BLANCO, A; PARDO-BOSCH, F; CAVALARO, S; AGUADO, A. Lessons learned about the diagnosis of pathologies in concrete dams: 30 years of research and practice; **Construction and Building Materials**, v. 197, pp. 356-368, 2019.

BOGGS, S. **Princípios de Sedimentologia e Estratigrafia**. 4^a edição, Upper Saddle River - USA: Pearson Prentice Hall, 2006. p. 662.

CALADO, C; CAMÕES, A; MONTEIRO, E; HELENE, P; BARKOKÉBAS, B. Indicadores de durabilidade de concreto auto adensável em ambiente quente e agressivo. Comparativo com concreto convencional. In: **IV Congresso Ibero-Americano sobre Betão Auto-Compactável**, Porto, Portugal, pp. 309-318, 2015.

CAMARA, L. A; WONS, M. **Análise do processo de autocicatrização de concretos com diferentes teores de adições pozolânicas através do ensaio de ultrassom**. 71 pp. Trabalho Acadêmico (TCC) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

CAMPOS, A; LÓPEZ, C. M; BLANCO, A; AGUADO, A. Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam. **Construction and Building Materials**, v. 166, pp. 668-683, 2018.

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

CAPRARO, A. P. B. **Ataque Interno de Sulfatos: Mudanças nas Propriedades de Compostos Cimentícios**. 190 pp. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CAPRARO, A. P. B. **Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos**. 177 pp. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

CAPRARO, A. P. B; MACIOSKI, G; MEDEIROS, M. H. F. Effect of aggregate contamination with pyrite on reinforcement corrosion in concrete. **Engineering Failure Analysis**. v. 120, pp. 105-116, 2021.

CAPRARO, A. P. B; MEDEIROS, M. H. F; HOPPE FILHO, J; BRAGANÇA, M. O. G. P; PORTELLA, K. F; OLIVEIRA, I. C. Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato. **Revista ALCONPAT**. v. 7(2), pp. 119-134, 2017.

CARASEK, H; CASCUDO, O; SCARTEZINI, L. M. Importância dos Materiais na Aderência dos Revestimentos de Argamassa. In: **IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas - SBTA**, Brasília, pp. 43-67, 2001.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - I. Reactions system and rate model. **Cement and Concrete Research**. v. 26(7), pp. 993-998, 1996.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - II. Physic-chemical modeling of sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 27(11), pp. 1627-1632, 1997.

CASTELLOTE, M; ALONSO, C; ANDRADE, C; TURRILAS, X; CAMPO, J. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**. v. 34, pp. 1633-1644, 2004.

CASTOLDI, R. S; SOUZA, L. M. S; SILVA, F. A; Comparative study on the mechanical behavior and durability of polypropylene and sisal fiber reinforced concretes; **Construction and Building Materials**; v. 211; pp. 617-628; 2019.

CASTRO, A. L; TIBA, P. R. T; PANDOLFELLI, V. C. Fibras de polipropileno e sua influência no comportamento de concretos expostos a altas temperaturas: Revisão. **Cerâmica**. v. 57, pp. 22-31, 2011.

CHANDRA, A. P; GERSON, A. R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. **Surface Science Reports**. v. 65, pp. 293-315, 2010.

CHEN, W; HUANG, B; YUAN, Y; DENG, M; Deterioration Process of Concrete Exposed to Internal Sulfate Attack. **Materials**. v. 1336(13), pp. 1-13, 2020.

CHIES, J. A. **Ensaio não destrutivo em concreto: detecção de falhas no interior de estruturas de concreto com o uso de ultrassom**. 133 pp. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

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

CHIRITĂ, P; SCHELEGEL, M. L. Pyrite oxidation in air-equilibrated solutions: An electrochemical study. **Chemical Geology**. v. 470, pp 67-74, 2017.

CHOI, H.; INOUE, M.; KWON, S.; CHOI, H. LIM, M. Effective Crack Control of Concrete by Self-Healing of Cementitious Composites Using Synthetic Fiber. **Materials**, v. 9(248), pp. 1-4, 2016.

COLLEPARDI, M. A State-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p.401-407, 2003.

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

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON; **CEB BULLETIN 192**: Diagnosis and assessment of concrete structures - State of the art report. Lausanne, Switzerland, 1989.

COSTA, M. R. M. M.; PEREIRA, E.; PILEGGI, R. G.; CONCOTTO, M. A. Study of the Influential Factors on the Rheological Behavior of Adhesive Mortar Available in the Market. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 6(3), pp. 399-413, 2013.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK; **Cement and Concrete Composites**. v. 25, pp. 809-818, 2003.

CRUSSELS-GIRONA, M. **Diagnóstico y análisis estructural de patologías en presas de hormigón - Aplicación a la presa de Mequinenza**. 105 pp. Tese (Doutorado) - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2010.

CUENCA, E.; TEJEDOR, A.; FERRARA, L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles. **Construction and Building Materials**. v. 179, pp. 619-632, 2018.

ÇULLU, M.; ARSLAN, M. The effects of chemical attacks on physical and mechanical properties of concrete produced under cold weather conditions. **Construction and Building Materials**, v. 57, pp. 53-60, 2014.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C.; DUFFELL, C. G.; REID, J. M. The distribution and evaluation of sulfur species in geological materials and manmade fills. **Cement and Concrete Composites**, v.25, pp.1025-1034, 2003.

DE WEERDT, K.; BEN HAHHA, M.; LE SAOUT, G.; KJELLEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**. vol. 41, pp. 279-291, 2011.

DOBROVOLSKI, M. E. G.; MUNHOZ, G. S.; NENEVÊ, B. L.; DIAS, R. L.; GODINHO, J. P.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do silicato de sódio neutro na degradação de pastas de cimento Portland submetidas ao ataque por ácido sulfúrico. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed Especial, p. 1-13, 2019.

DRAKE, H.; ÅSTRÖMA, M. E.; TULLBORG, E. L.; WHITEHOUSE; FALLICK, A. E. Variability of Sulphur isotope ratios in pyrite and dissolved sulphate in granitoid fractures down to 1km depth - Evidence for widespread activity of Sulphur reducing bacteria; **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 102, pp. 143-161, 2013.

DUARTE, M. G. **Ensaio laboratoriais para avaliação de drenagem ácida na barragem da UHE Irapé**. 135 pp. Dissertação (Mestrado) - Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. **Journal of Civil Engineering and Architecture**. v. 7(8), pp. 922-931, 2013.

EL-NEWIHY, A.; AZARSA, P.; GUPTA, R.; BIPARVA, A. Effect of Polypropylene Fibers on Self-Healing and Dynamic Modulus of Elasticity Recovery of Fiber Reinforced Concrete. **Fibers**, v. 6(9), pp. 1-17, 2018.

ESCOFFRES, P; DESMETTRE, C; CARRON, J. P. Effect of a crystalline admixture on the self-healing capability of high-performance fiber reinforced concretes in service conditions. **Construction and Building Materials**, v. 173, pp. 763-774, 2018.

EUROPEAN ACCREDITATION. **EA-S/02 M**: Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration. Paris, França, 2013.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN EN 12390-8**: Testing Concrete - Part 8: Depth of penetration of water under pressure. Brussels, Belgium, 2009.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN EN 12504-4**: Testing Concrete - Part 4: Determination of ultrasonic pulse velocity. Brussels, Belgium, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN EN 14630**: Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of carbonation depth in hardened concrete by phenolphthalein method. Brussels, Belgium, 2006.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN EN 14651**: Test method for metallic fibered concrete - Measuring the flexural tensile strength (limit of proportionality (LOP) residual). Brussels, Belgium, 2005.

FALLAH, S; NEMATZADEH, M. Mechanical properties and durability of high-strength concrete containing macro-polymeric and polypropylene fibers with nano-silica and silica fume. **Construction and Building Materials**. v. 132, p. 170-187, 2017.

FERRARA, L; KRELANI, V; CARSANA, M. A “fracture testing” based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. **Construction and Building Materials**. v. 68, pp. 535-551, 2014.

FERRARA, L; KRELANI, V; MORETTI, F. On the use of crystalline admixtures in cement-based construction materials: from porosity reducers to promoters of self-healing. **Smart Materials and Structures**. v. 25, pp. 1-17, 2016.

FONSECA, D. S., BACIC, I. R. **Enxofre**. In: Sumário Mineral 2014. pp. 577-590, 2014. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br>, acessado em Julho de 2019.

FORADADA, J. S. **Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón**. Dissertação (Mestrado) - Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports, Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2005.

GAWWAD, H. A. A; EL-ALEEM, S. A; FARIED, A. S. Effect of internal sulfate attack on the properties of sulfate-resisting cement and alkali-activated slag. **Geosystem Engineering**, v. 20(4), pp. 195-206, 2017.

GENOVÉS, V; VARGAS, F; GOSÁLBEZ, J; CARRIÓN, A; BORRACHERO, M. V; PAYÁ, J. Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulphate attack of cement-based materials. **Materials and Design**, v. 125, pp. 46-54, 2017.

GOBBI, A. **Reacciones expansivas internas: estudio de los áridos y hormigón de presas**. 181 pp. Tese (Doutorado) - Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, 2019.

GOLFETTO, J. M; PADILHA, F; SCHIMELFENIG, B; SILVA, C. V. Estudo experimental da influência da adição de microfibras de polipropileno e da cura na dureza superficial de pisos de concreto. **Revista Matéria**. v. 24(3), pp. 2-7, 2019.

GOMIDES, M. J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. 281 pp. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. In: **XXVI Seminário Nacional de Grandes Barragens**, Goiânia, pp. 1-17, 2005.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. In: **IV Citenel - Congresso de Inovação Tecnológica em Engenharia Elétrica**, Florianópolis, pp. 1-8, 2007.

GOTO, H; BRAGA, V. S; CAPRARO, A. P. B; MEDEIROS, M. H. F; BRAGANÇA, M. O. G. P; PORTELLA, K. F; OLIVEIRA, I. C. Physicochemical evaluation of oxidation of diabase aggregates with sulfide minerals: influence of particle size, pH of the medium and pyrite concentration. **Journal of Building Rehabilitation**. v. 1(8), pp. 1-10, 2016.

GUIRGUIS, B; SHEHATA, M. H; DUCHESNE, J; FOURNIER, B; DURAND, B; RIVARD, P. The application of a new oxidation mortar bar test to mixtures containing different cementing systems. **Construction and Building Materials**. v. 173, pp. 775-785, 2018.

GUTIÉRREZ-PADILLA, M. G. D; BIELEFELDT, A; OVTCHINNIKOV, S; HERNANDEZ, M; SILVERSTEIN, J. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. **Cement and Concrete Research**. v. 40, pp. 293-301, 2010.

HERNANDEZ-CRUZ, D; HARGIS, C. W; DOMINOWSKI, J; RADLER, M. J; MONTEIRO, P. J. M. Fiber reinforced mortar affected by alkali-silica reaction: A study by synchrotron microtomography. **Cement and Concrete Composites**. v. 68, pp. 123-130, 2016.

HOLMES, P. R; CRUNDWELL, F. K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 64(2), pp. 263-274, 2000.

HOMMA, D; MIHASHI, H; NISHIWAKI, T. Self-healing capability of fiber reinforced cementitious composites. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 7, pp. 217-228, 2009.

HOPPE FILHO, J; GOBBI, A; PEREIRA, E; TANAKA, R. S; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22(3), pp. 1-19, 2017.

HOPPE FILHO, J; RHEINHEIMER, B; KHOE, S. S; ARTIGAS, L. V; SABBAG, A. F; MEDEIROS, M. H. F. Degradação do concreto de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) por ácido sulfúrico biogênico. **Revista ALCONPAT**, Yucatán, México, v. 4(2), pp. 84-96, 2014.

HOPPE FILHO, J; SOUZA, D. J; MEDEIROS, M. H. F; PEREIRA, E; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, p. 168-177, 2015.

HOSSACK, A. M; THOMAS, M. D. A. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na₂SO₄ solution. **Cement and Concrete Research**. v. 73, pp. 136-142, 2015.

HUBERT, M; DESMETTRE, C; CHARRON, J. P; Influence of fiber content and reinforcement ratio on the water permeability of reinforced concrete. **Materials and Structures**. v. 48, pp. 2795-2807, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF LABORATORIES AND EXPERTS IN CONSTRUCTION MATERIALS; **RILEM CPC-18**: Measurement of hardened concrete carbonation depth. Materials and Structures, London, 1988.

JACOBS, E. **Development and application of an innovative method for studying the diffusion of dissolved gases in porous saturated media**. Tese (Doutorado) - Arenberg Doctoral School, Faculty of Science RWTH Aachen University, Munich, 2018.

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

JIANG, Z; LI, W; YUAN, Z. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**. v. 57, p. 116-127, 2015.

KIFFURI, M. V. A recuperação da barragem do Rio Descoberto. **Revista RECUPERAR**. v. 53, pp. 4-10, 2003.

KIM, J. H; QUDOOS, A; JAKHRANI, S. H; REHMAN, A. U; LEE, J. B; KIM, S. S; RYOU, J. S; Mechanical Properties and Sulfate Resistance of High-Volume Fly Ash Cement Mortars with Air-Cooled Slag as Fine Aggregate and Polypropylene Fibers. **Materials**. v. 469(12), pp. 1-15, 2019.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23^a Edição, Porto Alegre: Bookman, 2012, 724 pp.

LEE, H.; CODY, R. D.; CODY, A. M.; SPRY, P. G. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. **Cement and Concrete Research**. v. 35, pp. 332-343, 2005.

LI, L. G.; ZHUO, H. X.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H. Packing density of mortar containing polypropylene, carbon or basalt fibers under dry and wet conditions. **Powder Technology**. v. 342, p. 433-440, 2019.

LUGG, A.; PROBERT, D. "Mundic" - type problems: a building material catastrophe. **Construction and Building Material**. v. 10(6), pp. 467-474, 1996.

MAHONEY, C; MARZ, C; BUCKMAN, J; WAGNER, T; BLANCO-VELANDIA, V. O. Pyrite oxidation in shales: Implications for palaeo-redox proxies based on geochemical and SEM-EDX evidence. **Sedimentary Geology**. v. 389, pp. 186-199, 2019.

MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 202 pp. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

MEDEIROS, M. H. F; ANDRADE, J. J. O; HELENE, P. Durabilidade e vida útil de estruturas de concreto. In: ISAIA, G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, pp. 773-808, 2011.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A. **Estudo da resistividade do concreto para proposta de modelagem de vida útil - Corrosão das armaduras devido à penetração de cloretos**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 2ª Edição, São Paulo: IBRACON, 2014. 674 pp.

MOURA, A. C. **Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas**. 307 pp. Tese (Doutorado) - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2012.

NAIK, T. R; MALHOTRA, V. M; POPOVICS, J. S. The Ultrasonic Pulse Velocity Method. In: MAHOTRA, V. M; CARINO, N. J. **CRC Handbook of Nondestructive Testing of Concrete**. Boca Raton: CRC Press LLC, pp. 1-19, 2004.

NAVARRO, G. R. B; ZANARDO, A; MONTIBELLER, C. C; LEME, T. G. **Livro de referência de minerais comuns e economicamente relevantes: Sulfetos**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert", 2017, 3 pp.

NENEVÊ, B. L; DIAS, R. L; DOBROVOLSKI, M. E. G; MUNHOZ, G. S; GODINHO, J. P; MEDEIROS, M. H. F. Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed Especial, pp. 1-13, 2019.

NEPOMUCENO, A. A; Mecanismo de Transporte de Fluidos no Concreto. In: ISAIA, G; **Concreto: Ensino, Pesquisas e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. 1600 pp.

NISHIWAKI, T; KODA, M; YAMADA, M; MIHASHI, H; KIKUTA, T. Experimental study on self-healing capability of FRCC using different types of synthetic fibers. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, pp. 195-206, 2012.

OHDAIRA, E; MASUZAWA, N. Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete - the possibility of NDE. **Ultrasonics**, v. 38, pp. 546-552, 2000.

OLIVEIRA, E. C. Comparação das Diferentes Técnicas para a Exclusão de "Outliers". In: **Congresso da Qualidade em Metrologia - ENQUALAB**, São Paulo, pp. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A. Evolution of pyrrhotite oxidation in aggregates for concrete. **Materiales de Construcción**. Madrid, Spain, v. 64(316), pp. 1-9, 2014.

OLIVEIRA, I; CAVALARO, S. H. P; AGUADO, A. New Unreacted-Core Model to Predict Pyrrhotite Oxidation in Concrete Dams. **Journal of Material in Civil Engineering**. v. 25(3), pp. 372-381, 2013.

OLIVEIRA, T. A; PINKOSKI, I. M; BRAGANÇA, M. O. G P; ASSMANN, A; OLIVEIRA, I. C; PEREIRA, E. Use of Raman spectroscopy to characterize the effect of nanomagnetita as an addition to Portland cement paste on mitigating internal sulfate attack. **Construction and Building Materials**. v. 262, p. 1-10, 2020.

PEREIRA, B. C. G; NASCIMENTO, R. S; JOFFILY, I. A. L. Os efeitos de diferentes aditivos cristalizantes nas propriedades do concreto nas primeiras idades: abatimento do tronco de cone, tempo de início de pega, teor de ar no estado fresco. In: **59º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC2017**, Bento Gonçalves, pp. 1-15, 2017.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 209 pp. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. 142 pp. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREIRA, E; BRAGANÇA, M. O. G. P; OLIVEIRA, I. C; GODKE, B; PORTELLA, K. F. Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: uma revisão da literatura. In: **1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções**, Foz do Iguaçu, pp. 1-17, 2014.

PEREIRA, E; PORTELLA, K. F; BRAGANÇA, M. 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 Matéria**, v. 21(2), pp. 342-354, 2016.

PINKOSKI, I. M; OLIVEIRA, T. A. **Efeito da adição de pirita e nano Fe_3O_4 em pasta de cimento Portland**. 109 pp. Trabalho Acadêmico (TCC) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

PINKOSKI, I. M; OLIVEIRA, T. A; BRAGANÇA, M. O. G. P; PORTELLA, K. F; OLIVEIRA, I. C; GODKE, B; PEREIRA, E. 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**. Ed Especial - II SPPC, pp. 1-13, 2017.

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

PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 23, pp. 365-381, 1990.

QIAN, C. X; STROEVEN, P. Development of hybrid polypropylene-steel fiber-reinforced concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, pp. 63-69, 2000.

QUEIROZ-FILHO, A. A; NETO, A. A. A. **Sumário Mineral Brasileiro - Cimento**. Agência Nacional de Mineração, Brasília, 2019.

RAJAK, M; RAI, B. Effect of Micro Polypropylene Fiber on the Performance of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. **Journal of Applied Engineering Sciences**. v. 9(22), pp. 97-108, 2019.

RAMACHANDRAN, V. S; **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**. 2nd edition, USA: William Andrew, 1996. 1183 pp.

RAMEZANIANPOUR, A. A; ESMAEILI, M; GHAHARI, S. A; NAJAFI, M. H; Laboratory study on the effect of polypropylene fiber on durability, and physical and mechanical characteristic of concrete for application in sleepers. **Construction and Building Materials**. v. 44, pp. 411-418, 2013.

REDDY, T. C. S; RAVITHEJA, A. Macro mechanical properties of self-healing concrete with crystalline admixture under different environments. **Ain Shams Engineering Journal**. v. 10, pp. 23-32, 2019.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 96-110, 2015.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; DURANT, B.; RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 42, pp. 1336-1347, 2012.

ROIG-FLORES, M; PIRRITANO, F; SERNA, P; FERRARA, L; Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests. **Construction and Building Materials**, v. 114, pp. 447-457, 2016.

SANSANA, F; DOTTI, R. A; FARIAS, M. M; PEREIRA, E; Ensaio de expansão acelerada em barras de argamassa sujeitas ao ataque interno por sulfatos devido à presença de pirita. In: **II Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, Curitiba, pp. 371-379, 2017.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**. v. 33, pp. 341-346, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research - whither now? **Cement and Concrete Research**. v. 31, pp. 845-851, 2001.

SANTOS, E. C. **Mecanismo de oxidação da pirita: Uma abordagem através de cálculos DFT**. 107 pp. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SARZALEJO, A. G; ROSSI, B; PERRI, G; WINTERBERG; ARISTEGUIETA, R. E. P. **Fibras como Elemento Estrutural para Reforço de Concreto - Manual Técnico**. Jundiaí: Maccaferri América Latina, 2017. 238 pp.

SCRIVENER, K. L; JUILLAND, P; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**. v. 78, pp. 38-56, 2015.

SILVA, R. P; **Argamassas com adição de fibras de polipropileno - Estudo do comportamento reológico e mecânico**. 2006. 191 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SISOMPHON, K; COPOROGLU, O; KOENDERS, E. A. B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive. **Cement and Concrete Composites**. v. 33, p. 566-574, 2012.

SKARAPOULOU, A; KAKALI, G; TSIVILIS, S. Thaumosite form of sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and exposure temperature. **Construction and Building Materials**. v. 36, pp. 527-533, 2012.

SOLIMAN, M. F; EL GORESY, A. Framboidal and idiomorphic pyrite in the upper Maastrichtian sedimentary rocks at Gabal Oweina, Nile Valley, Egypt: Formation processes, oxidation products and genetic implications to the origin of framboidal pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 90, pp. 195-220, 2012.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado**. 131 pp. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TAKAGI, E. M; LIMA, M. G; HELENE, P; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Concreto autocicatrizante 'engenheirado' com cimento de escória de alto forno ativado por aditivo cristalino (PRAH 4G). **Revista Estrutura**, v. 5(2), pp. 39-45, 2018B.

TAKAGI, E. M; LIMA, M. G; HELENE, P; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Self-healing of self-compacting concretes made with blast furnace slag cements activated by crystalline admixture. **International Journal Materials and Product Technology**, v. 56, pp. 169-186, 2018A.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997. 470 pp.

UWASU, M. HARA, K. e YABAR, H. World cement production and environmental implications. **Environmental Development**, v. 10, p. 36-47, 2014.

WAKIZAKA, Y; ICHIKAWA, K; NAKAMURA, Y; ANAN, S. Deterioration of concrete due to specific minerals. **Environment and Economy**. v. 2, p. 331-338, 2005.

WANG, D.; JU, Y.; SHEN, H.; XU, L. Mechanical properties of high-performance concrete reinforced with basalt fiber and polypropylene fiber. **Construction and Building Materials**. v. 197, p. 464-473, 2019B.

WANG, H; DOWD, P. A; XU, C. A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature. **Minerals Engineering**. v. 134, pp. 345-355, 2019A.

WANG, Z; ZENG, Q; WANG, L; YAO, Y; LI, K. Characterizing blended cement pastes under cyclic freeze-thaw actions by electrical resistivity. **Construction and Building Materials**. v. 44, pp. 477-486, 2013.

WERITZ, F.; TAFFE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. **Construction and Building Materials**. v. 23, pp. 275-283, 2009.

WONGPRACHUM, W; SAPPAKITTIPAKORN, P; CHINDAPRASIRT, P; BANTHIA, N. Resistance to sulfate attack and underwater abrasion of fiber reinforced cement mortar. **Construction and Building Materials**. v. 189, pp. 686-694, 2018.

ZIZKOVA, N; NEVRIVOVA, L; LEDL, M; KEPRDOVA, S. Mortars with crystalline additive in aggressive environments. **Materials Science and Engineering**. v. 385, pp. 1-7, 2018.

APÊNDICE A - CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS E DOSAGEM DE MATERIAIS

Considerando que o cimento CP-II F 32 não possui adições ativas, como pozolanas ou escória de alto forno, foi possível determinar os teores de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e filer calcário (CaCO_3) adicionado ao clínquer, por meio de cálculos estequiométricos. Para isso, utilizou-se das equações de Bogue (Tabela 1). Dessa forma, determinou-se também os teores dos compostos anidros do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF). Primeiramente, foi realizado a caracterização do cimento CP-II F por FRX (Tabela 2). Em seguida, determinou-se os teores de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adicionado ao clínquer e de CaO combinado como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por meio da Equação 1, considerando que 100% do SO_3 é componente do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para tanto, foi necessário definir a massa molecular dos componentes do cimento CP-II F, conforme Tabela 3.

Tabela 1 - Compostos do cimento Portland CP-II F anidro, em porcentagem (%).

Teor de gipsita ¹ Teor de filer calcário	$\text{CaO} + \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
EQUAÇÕES DE BOGUE	$\text{C}_3\text{S} = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C}_2\text{S} = 8,6024 \text{ SiO}_2 + 5,0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 3,0710 \text{ CaO}$ $\text{C}_3\text{A} = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C}_4\text{AF} = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Nota 1: Equações utilizadas também para determinar teor de CaO (cal) e H_2O (água) combinadas como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsita) e CaCO_3 (calcita).

Fonte: TAYLOR (1997).

Tabela 2 - Composição química do cimento Portland CP-II F, em porcentagem (%).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Outros ¹	Perda Fogo	CaO Livre	Resíduo Insolúvel
3,73	16,15	2,81	59,34	2,98	2,99	1,64	10,10	0,76	1,82

Nota 1: K_2O , Na_2O , SrO e P_2O_5 .

Fonte: FABRICANTE (2019).

Posteriormente, definiu-se o teor de CaCO_3 adicionado ao clínquer, considerando que a perda ao fogo de 10,10% corresponde ao teor de CO_2 presente no material e de H_2O combinada como gipsita. Além disso, foi calculado o teor de CaO combinado como CaCO_3 . Dessa forma, foi determinado o teor de CaO remanescente para composição da alita (C_3S) e belita (C_2S), sendo este teor 46,09%. Assim, foi possível determinar a proporção teórica dos compostos do clínquer, por meio das equações de Bogue (Tabela 1) e da composição química do material (Tabela 2). A Tabela 4 apresenta a composição teórica do cimento CP-II F 32, em porcentagem.

Tabela 3 - Composição química do cimento Portland CP-II F anidro por FRX, em porcentagem (%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O	CO ₂	CaCO ₃	CaSO ₄ .2H ₂ O
56,08	60,08	101,96	159,69	80,06	18,01	44,01	100,09	172,17

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 4 - Compostos do cimento Portland CP-II F anidro, em porcentagem (%).

Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)	Filer Calcário (CaCO ₃)	C ₃ S (3CaO.SiO ₂)	C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	C ₃ A (3CaO.Al ₂ O ₃)	C ₄ AF (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)
6,42	19,91	35,84	19,26	5,13	8,54

Fonte: AUTOR (2021).

Após a definição da massa específica de todos os materiais (Tabela 5), foi possível realizar os cálculos de consumo de materiais (C) para as argamassas e pastas de cimento. Primeiramente, definiu-se o consumo de cimento (C_{CP}) em cada argamassa, conforme Equação 1, relacionando a proporção (PP) e a massa específica (γ) dos materiais em cada tratamento. Além disso, a Equação 1 permite transformas as unidades utilizadas (g/cm³ para kg/m³). Cabe salientar que nos tratamentos contendo MF-PP (dosada em 1% em relação ao volume de argamassa), o consumo de cimento foi multiplicado por 0,99.

Tabela 5 - Massa específica (dos materiais utilizados, em g/cm³).

Material	Cimento (CP)	Areia (A)	Pirita (P)	Água (AG)	Adição Cristalizante (AC)	Microfibra PP (MF)	Aditivo (SP)
Massa específica	3,09	2,66	2,43	1,00	1,45	0,91	1,20

Fonte: AUTOR (2021).

Posteriormente, multiplicou-se o consumo de cimento obtido pela respectiva proporção dos demais componentes, de modo a determinar o consumo específico de cada material, conforme apresentado na Tabela 6. Cabe destacar que cada tratamento possui um consumo de materiais característico, por conta da diferença de massa específica (γ) e proporção dos materiais (PP) empregados.

$$C_{CP} = 1000 \left/ \sum \frac{PP_x}{\gamma_x} \right. = 1000 \left/ \left(\frac{PP_{CP}}{\gamma_{CP}} + \frac{PP_A}{\gamma_A} + \frac{PP_P}{\gamma_P} + \frac{PP_{AC}}{\gamma_{AC}} + \frac{PP_{AG}}{\gamma_{AG}} + \frac{PP_{ME}}{\gamma_{MF}} + \frac{PP_{SP}}{\gamma_{SP}} \right) \right. \quad (1)$$

O consumo de materiais (C) das pastas de cimento é determinado de forma semelhante, por meio da Equação 1. Contudo, foi necessário definir os teores de MF-PP a serem utilizados nas pastas de cimento, de modo a tornar os compostos cimentícios comparáveis entre si, uma vez que a MF-PP foi dosada em relação ao

volume de argamassa (V_{ARG}). Para tanto, definiu-se o volume percentual de pasta de cimento (V_{PT}) em cada argamassa, considerando os materiais que a compõem (CP+AC+MF+P+AG+SP), conforme Equação 2. Foi necessário definir o volume de cada um dos materiais que compõem as argamassas, dividindo-se o consumo de materiais (Tabela 6) pela massa específica (Tabela 5). Em seguida, o volume de MF-PP (%) utilizado em cada pasta de cimento foi determinado dividindo-se o volume de argamassa ($V_{ARG} = 100\%$) pelo volume de pasta de cimento [$V_{PT} (\%)$]. Os resultados de volume de pasta de cimento nas argamassas e teor de MF-PP nas pastas de cimento é apresentado na Tabela 7. Assim, foi possível determinar o consumo de materiais nas pastas de cimento, conforme Tabela 8.

$$V_{PT(\%)} = \left(\frac{V_{PT}}{V_{ARG}} \right) \cdot 100 = \left[\frac{\left(\frac{C_{CP}}{Y_{CP}} + \frac{C_P}{Y_P} + \frac{C_{AC}}{Y_{AC}} + \frac{C_{AG}}{Y_{AG}} + \frac{C_{MF}}{Y_{MF}} + \frac{C_{SP}}{Y_{SP}} \right)}{\left(V_{PT} + \frac{C_A}{Y_A} \right)} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Tabela 6 - Consumo dos materiais (C) das argamassas, em kg/m³.

Material (kg/m ³)	Argamassa							
	RR	PR	RA	PA	RF	PF	RC	PC
Cimento CP-II F	471,2	464,1	469,6	462,5	465,5	458,0	463,9	456,2
Areia média	1507,9	1336,6	1502,7	1331,8	1489,6	1319,2	1484,5	1314,0
Pirita	---	148,5	---	148,0	---	146,6	---	146,0
Água	282,7	278,5	281,8	277,5	279,3	274,8	278,4	274,8
Cristalizante	---	---	4,7	4,6	---	---	4,6	4,6
Microfibra de PP	---	---	---	---	9,1	9,1	9,1	9,1
Superplastificante	0,0	9,3	0,2	9,7	2,6	12,8	2,8	13,7

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 7 - Volume percentual de pasta de cimento nas argamassa e de microfibra de polipropileno (MF-PP) nas pastas de cimento.

Tratamento	RF	PF	RC	PC
Volume de pasta (% do volume de argamassa)	44,25	50,51	44,44	50,76
Teor de microfibra (% do volume de pasta)	2,26	1,98	2,25	1,97

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 8 - Consumo de materiais (C) das pastas de cimento, em kg/m³.

Material (kg/m ³)	Pasta de cimento							
	RR	RA	RF	RC	PR	PA	PF	PC
Cimento CP-II F	1082,7	932,9	1074,2	926,2	1053,00	908,7	1041,9	901,6
Pirita	---	298,5	---	296,4	---	290,8	---	288,5
Água	649,6	559,7	644,5	555,7	631,8	545,2	644,5	541,0
Cristalizante	---	---	10,7	9,3	---	---	10,4	9,0
Microfibra de PP	---	---	---	---	20,6	18,1	20,5	18,0
Superplastificante	0,0	18,7	0,5	19,5	5,8	25,4	6,3	27,0

Fonte: AUTOR (2021).

Considerando os resultados de FRX do contaminante (Tabela 9), é possível determinar a composição do material (pirita, gipsita, calcita e carvão) por meio de cálculos estequiométricos. Levando em conta que todo o ferro (Fe) no contaminante faz parte da composição da pirita (FeS_2), foi possível determinar o teor de ferro (Fe) combinado como Fe_2O_3 e, conseqüentemente, o teor de FeS_2 e de SO_3 combinado como FeS_2 . Utilizando-se as equações de Bogue (Tabela 1) foi possível determinar (resultados finais são apresentados na Tabela 10):

- Teor de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de CaO e H_2O combinados como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, considerando o teor de SO_3 remanescente;
- Teor de calcita (CaCO_3) e de CO_2 combinado como CaCO_3 , de acordo com o teor de CaO remanescente;
- Teor de carvão (C), considerando que a perda ao fogo (PF) é resultado da evaporação/calcinação de H_2O , CO_2 e carvão.

Tabela 9 - Fluorescência de raios-x (FRX) da pirita, em porcentagem (%).

	Al_2O_3	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ZnO	PF
Pirita	0,50	46,80	3,40	22,80	1,50	0,10	0,10	0,10	0,10	40,00

Fonte: AUTOR (2021).

Tabela 10 - Composição aproximada do contaminante, em porcentagem (%).

Composto	Pirita (FeS_2)	Calcita (CaCO_3)	Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Carvão (C)	Quartzo (SiO_2)
Teor (%)	34,26	1,69	2,31	39,01	3,40

Fonte: AUTOR (2021).