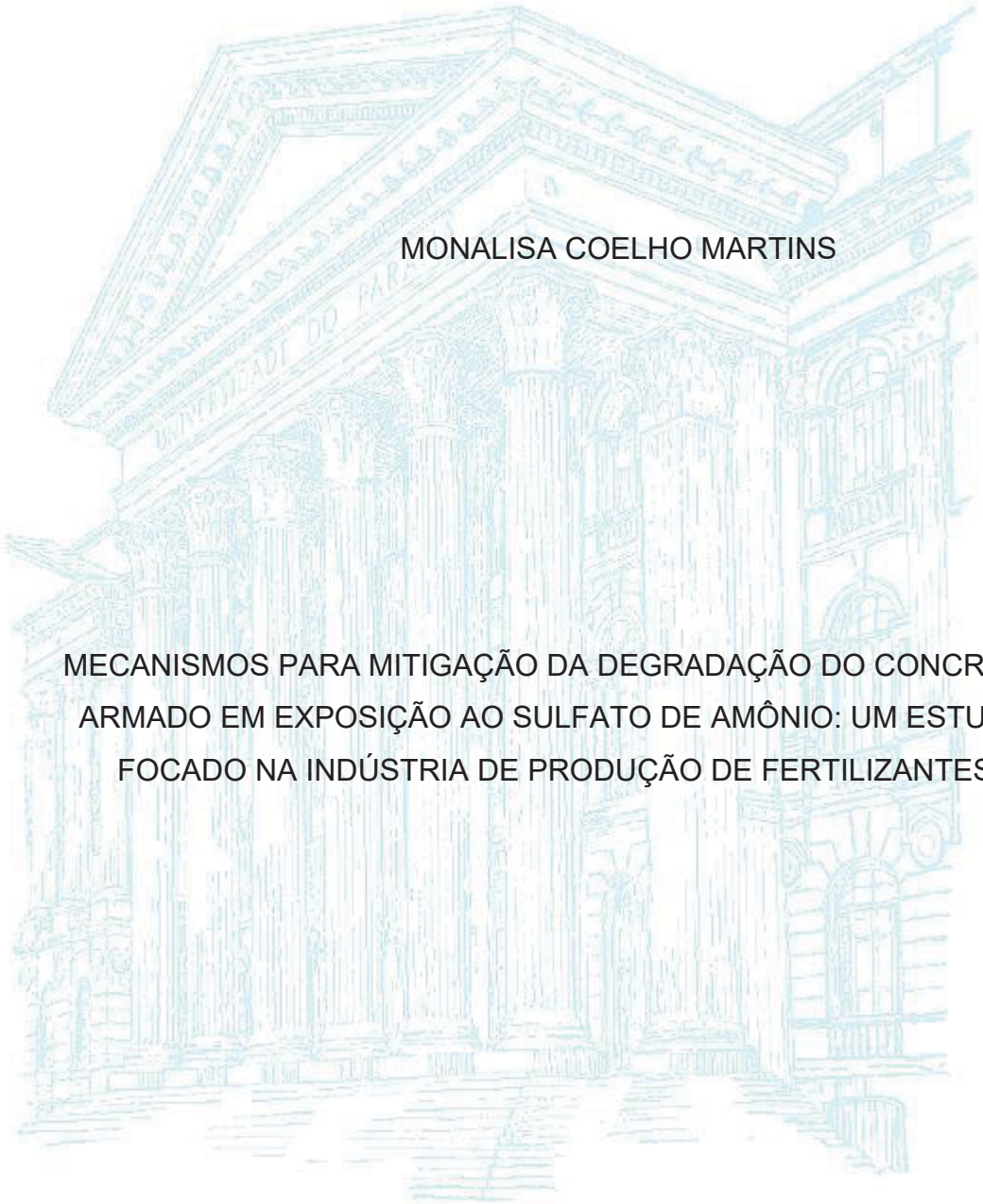
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



MONALISA COELHO MARTINS

MECANISMOS PARA MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ARMADO EM EXPOSIÇÃO AO SULFATO DE AMÔNIO: UM ESTUDO FOCADO NA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

CURITIBA

2022

MONALISA COELHO MARTINS

MECANISMOS PARA MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ARMADO EM EXPOSIÇÃO AO SULFATO DE AMÔNIO: UM ESTUDO FOCADO NA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Martins, Monalisa Coelho.
Mecanismos para mitigação da degradação do concreto armado em exposição ao sulfato de amônio : um estudo focado na indústria de produção de fertilizantes. / Monalisa Coelho Martins. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros.

1. Concreto armado. 2. Cimento. 3. Silicatos. 4. Sulfatos. I. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MONALISA COELHO MARTINS** intitulada: **MECANISMOS PARA MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ARMADO EM EXPOSIÇÃO AO SULFATO DE AMÔNIO: UM ESTUDO FOCADO NA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 20 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica
20/12/2022 17:30:13.0
MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
22/12/2022 15:04:37.0
ELIANA CRISTINA BARRETO MONTEIRO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE PERNAMBUCO)

Assinatura Eletrônica
20/12/2022 16:33:58.0
CAROLINE ANGULSKI DA LUZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
20/12/2022 16:31:38.0
DIEGO JESUS DE SOUZA
Avaliador Externo (NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente aos professores e pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil – UFPR, em especial ao professor Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros que considero um excelente orientador, sempre auxiliando com o seu conhecimento para a elaboração deste projeto e, principalmente, pela confiança depositada em todo o período do projeto.

Ao LACTEC pelo grande apoio na elaboração deste projeto e também pela infraestrutura disponibilizada dos laboratórios de Concreto e Estruturas – LAME e de Análises Químicas.

Ao meu esposo Rafael Martins, que permaneceu do meu lado sempre me incentivando e encorajando em todos os desafios, e principalmente por permitir o meu crescimento profissional.

A minha família, especialmente a minha mãe Célia, que sempre me incentivou e ajudou a continuar seguindo em frente buscando sempre o melhor para mim. Obrigada pelo carinho, amor, apoio e pelas valiosas orientações para a vida.

Agradeço a todos os amigos do LACTEC pelo apoio e carinho, em especial a Bruna e a Anelize. Nesse período percebi que o aprendizado é uma construção diária cujo ingrediente principal é o afeto.

Aos amigos e colegas do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Civil, e em especial a minha amiga Eloise, pela parceria e carinho. Lembrarei das inúmeras xícaras de café que nos acompanhou durante todo o período do doutorado.

E finalmente, gostaria de agradecer à UFPR pelo ensino gratuito de qualidade e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC por oferecer a oportunidade de cursar o Doutorado na área de Materiais e Estruturas.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo analisar a influência da substituição parcial do cimento Portland por adições minerais de alta reatividade e, também, a influência de dois tipos tratamentos de superfície à base de silicato de etila, aplicados em amostras de concreto, e pastas de cimento Portland, submetidos ao ataque por sulfato de amônio. Foi constatado através da revisão bibliográfica que não existem procedimentos com parâmetros específicos para análise do ataque de sulfato de amônio em concreto armado e que, também, há poucos trabalhos publicados que analisaram formas de mitigar a degradação do concreto, e a corrosão da armadura, frente ao ataque desse tipo de sulfato. Foi verificado também na revisão da literatura que ainda não havia sido utilizada a sílica de casca de arroz na substituição parcial de cimento Portland, nem tratamentos de superfície à base de silicatos de etila. Além disso, não foram aplicadas as técnicas eletroquímicas, OCP, RPL e EIS, em conjunto para análise das amostras de concreto armado submetidas ao ataque de sulfato de amônio e, com isso, esse foi o foco do presente trabalho. Portanto, os resultados obtidos podem contribuir para aumentar a informação sobre os efeitos do sulfato de amônio no concreto e, assim, possibilitar que trabalhos futuros sejam mais assertivos para a mitigação desse ataque. Foram desenvolvidas amostras com substituição parcial (15%) do cimento Portland por sílica ativa e cinza de casca de arroz. Também foram desenvolvidas amostras com dois tipos de tratamento à base de silicato de etila (TS28 e TS40). Nas amostras foram realizados ensaios microestruturais (DRX, TGA e MEV/EDS), ensaios de resistência mecânica, variação dimensional, absorção de água e hidrofobicidade com o objetivo de analisar a matriz cimentícia. Para analisar a corrosão da armadura foram utilizadas três técnicas eletroquímicas, OCP, RPL e EIS. Todas as amostras imersas em sulfato de amônio apresentaram degradação da matriz cimentícia e evidências de corrosão da armadura. Contudo, os resultados mostraram que, entre as duas adições pozolânicas aplicadas, a sílica ativa apresentou resultados com desempenho superior em todos os ensaios. Com relação ao tratamento de superfície, as amostras com tratamento melhoraram o desempenho das amostras frente à corrosão em comparação às amostras sem tratamento. Ao comparar os dois tratamentos, verifica-se que o TS40 formou silicato de cálcio, o que melhorou as propriedades mecânicas da matriz cimentícia.

Palavras-chave: Sulfato de amônio, Silicato de etila, TEOS, Pozolanas, Corrosão de armaduras.

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the effect of partial replacement of Portland cement by two supplementary cementitious materials and, also, the influence of two types of surface treatments based on ethyl silicate, applied in concrete samples, submitted to attack by ammonium sulfate. It was found through the literature review that there are no procedures with specific parameters for the analysis of ammonium sulfate attack on reinforced concrete and, also, there are few published works that analyzed ways to mitigate concrete degradation, and reinforcement corrosion, against attack of this type of sulfate. It was also verified in the literature review that rice husk ash had not yet been used in the partial replacement of Portland cement, nor surface treatments based on ethyl silicates. In addition, electrochemical techniques, OCP, R_{PL} and EIS, were not applied to the analysis of reinforced concrete samples subjected to ammonium sulfate attack and, therefore, this was the focus of the present work. Therefore, the results obtained can contribute to increase information about the effects of ammonium sulfate on concrete and, thus, allow future work to be more assertive in mitigating this attack. Samples with partial replacement of cement by silica fume and rice husk silica (15%) were developed. Samples with two types of treatment based on ethyl silicate (TS28 and TS40) were also evaluated. In the samples, microstructural tests (XRD, TGA and SEM/EDS), mechanical strength, dimensional variation, water absorption and hydrophobicity tests were carried out in order to analyze the cement matrix. To analyze the corrosion of the reinforcement, three electrochemical techniques were used, OCP, R_{PL} and EIS. All samples immersed in ammonium sulfate showed degradation of the cement matrix and evidence of corrosion of the reinforcement. However, the results showed that, between the two pozzolanic additions applied, silica fume presented results with superior performance in all tests. Regarding the surface treatment, the treated samples improved the performance of the samples against corrosion compared to the untreated samples. When comparing the two treatments, it appears that TS40 formed calcium silicate, which improved the mechanical properties of the cementitious matrix.

Keywords: Ammonium sulfate, Ethyl silicate, TEOS, Pozzolanas, Reinforcement corrosion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – FORNECIMENTO MUNDIAL DE FERTILIZANTES (AMÔNIA (N), ÁCIDO FOSFÓRICO (P_2O_5) E POTÁSSIO (K_2O) - 2016-2022 (MIL TONELADAS) 24

FIGURA 1.2 – CRESCIMENTO NO MUNDO DO SEGMENTO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS DE 2018 - 2028 (BILHÕES DE DÓLARES).....25

FIGURA 1.3 - HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE GRÃOS E DO CONSUMO DE FERTILIZANTES NO BRASIL (1995-2018).....26

FIGURA 1.4 - CADEIA PRODUTIVA DE FERTILIZANTES 27

FIGURA 2.1 - PUBLICAÇÕES DE ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ARMADO POR ATAQUE DE SULFATOS E AÇÕES MITIGATÓRIAS. 35

FIGURA 2.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EFEITOS DO ATAQUE POR SULFATOS SOBRE O CONCRETO. 37

FIGURA 2.3 – ATAQUE DE SULFATO DE SÓDIO EM BASE CIMENTÍCIA.....40

FIGURA 2.4 - ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO EM BASE CIMENTÍCIA.....41

FIGURA 2.5 - AMOSTRAS DE CONCRETO APÓS 365 DIAS DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO COM CONCENTRAÇÃO DE 5%. 42

FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO DE MATERIAIS COM DIFERENTES TIPOS DE POROSIDADE E PERMEABILIDADE. 46

FIGURA 2.7 –MECANISMO DE PROTEÇÃO FORNECIDO POR VÁRIOS MATERIAIS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. 53

FIGURA 2.8 - (A) ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO; (B) ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL. 62

FIGURA 2.9 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).....65

FIGURA 2.10 – ANÁLISE DE DRX EM PASTA DE CIMENTO COM 3 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO. 66

FIGURA 2.11 – ANALISADOR TÉRMICO SIMULTÂNEO STA JÚPTER F3 – NETZSCH. 67

FIGURA 2.12 - ESTUDOS DE CORROSÃO DA ARMADURA POR ATAQUE DE SULFATO.....68

FIGURA 2.13– POTENCIAL DE CORROSÃO PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS SUBMETIDAS A EXPOSIÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO. 74

FIGURA 2.14 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS MEDIÇÕES PARA CÁLCULO DE R_{PL}. 76

FIGURA 2.15 - DIAGRAMA DE ARGAND. 78

FIGURA 2.16 - DIAGRAMA DE NYQUIST E MODELO DE CIRCUITO ELÉTRICO PARA SISTEMAS ELETROQUÍMICOS. 80

FIGURA 2.17 - MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE COM R_F E C_F REPRESENTANDO A PRESENÇA DE UM FILME NA INTERFACE AÇO-CONCRETO, E SEU RESPECTIVO DIAGRAMA DE NYQUIST. 81

FIGURA 3.1 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA DOSAGEM E EXPOSIÇÃO ACELERADA 86

FIGURA 3.2 - PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS MECÂNICOS E MICROESTRUTURAL 86

FIGURA 3.3 - DIFRATOGRAMAS DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS: SA / SCA. 91

FIGURA 3.4 – (A) MOLDAGEM E DESFORMA DOS CP'S (40X40X160) MM; (B) IDENTIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA ANTES DA CURA (75X75X285) MM.....94

FIGURA 3.5 - DETALHE DA MOLDAGEM, CURA E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO POR 182 DIAS. 96

FIGURA 3.6 - DETALHE DO MONITORAMENTO DO PH DA SOLUÇÃO AGRESSIVA. 98

FIGURA 3.7 – (A) CORPOS DE PROVA ANTES DO ENSAIO; (B) RELÓGIO COMPARADOR UTILIZADO NAS LEITURAS DE EXPANSÃO 100

FIGURA 3.8 – AMOSTRAS REFERENCIA CAL E REFERENCIA SULFATO COM 7 DIAS DE EXPOSIÇÃO. 101

FIGURA 3.9 – (A) METALIZADOR; (B) AMOSTRA ANTES DA METALIZAÇÃO; (C) AMOSTRA DURANTE A METALIZAÇÃO. 103

FIGURA 3.10 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA: (A) AREIA NATURAL - NM 248 (ABNT, 2003); (B) BRITA 1 – GRANÍTICA - NM 248 (ABNT, 2003). ...106

FIGURA 3.11 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DAS AMOSTRAS DURANTE 182 DIAS DE IMERSÃO NA SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO 107

FIGURA 3.12 - VARIAÇÃO DE MASSA EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO COM E SEM ADIÇÃO MINERAL. 109

FIGURA 3.13 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 182 DIAS.....110

FIGURA 3.14 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 182 DIAS.....111

FIGURA 3.15 – (A) CORPOS DE PROVA REF-S COM 7 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (B) DETALHE DO CP REF-S COM 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (C) DEGRADAÇÃO DO CP REF-S EM COMPARAÇÃO AO CP REF CAL. 112

FIGURA 3.16 – (A) AMOSTRA COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CIMENTO POR SCA COM 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (B) DIFRATOGRAMA DAS AGULHAS DAS AMOSTRAS SCA -S. 113

FIGURA 3.17 - MEV DAS AMOSTRAS DAS AGULHAS ACICULARES COM EDS. 113

FIGURA 3.18 - (A) CORPO DE PROVA REF-S COM 182 DIAS, APRESENTANDO BORDA DE REAÇÃO; (B) DIFRATOGRAMA DA BORDA DE REAÇÃO. 115

FIGURA 3.19 - AMOSTRA REFERÊNCIA E AMOSTRAS COM POZOLANAS IMERSAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA APRESENTANDO BORDA. 115

FIGURA 3.20 - (A) AMOSTRA SCA-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA. (B) AMOSTRA SA-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE ETRINGITA SECUNDÁRIA. 116

FIGURA 3.21 - (A) AMOSTRA REF-S 7; (B) AMOSTRA REF-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE ELEVADA QUANTIDADE DE GIPSITA. 118

FIGURA 3.22 - DIFRATOGRAMAS DAS SÉRIES REF E REF-S DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA COM 7 E 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA. 119

FIGURA 3.23 - DIFRATOGRAMAS DAS SÉRIES SA-S E SCA-S DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA COM 7 E 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA. 120

FIGURA 3.24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS EM PASTA REF E REF-S AOS 7 DIAS E AOS 182 DIAS. 121

FIGURA 3.25 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS EM PASTA SCA-S E SA-S AOS 7 DIAS E AOS 182 DIAS. 122

FIGURA 4.1 – (A) PLANEJAMENTO ADOTADO PARA AMOSTRAS COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE TS28 E TS40. 128

FIGURA 4.2 – PLANEJAMENTO DE ENSAIOS PARA AS AMOSTRAS DE CONCRETO E PASTA. 128

FIGURA 4.3 – AMOSTRAS DE CONCRETO COM OS DOIS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE (TS28 E TS40). 131

FIGURA 4.4 – AMOSTRAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND (10 X 10 X 10) MM COM TRATAMENTOS TS28 E TS40, ANTES DE INICIAR OS ENSAIOS. 132

FIGURA 4.5 – PREPARO DOS CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO 134

FIGURA 4.6 - MICROSCÓPIO ÓPTICO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE UMA GOTA EM AMOSTRA DE CONCRETO COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. 135

FIGURA 4.7 – INTERAÇÃO ENTRE A ÁGUA E A SUPERFÍCIE DE CONCRETO COM E SEM HIDROFUGANTE DE SUPERFÍCIE. 136

FIGURA 4.8 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL LINEAR RESULTANTE NAS AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM SOLUÇÃO AGRESSIVA, ATÉ 365 DIAS. 138

FIGURA 4.9 - AMOSTRAS PRISMÁTICAS DURANTE O ENSAIO DE EXPANSÃO, AOS 365 DIAS, DE TODAS AS SÉRIES EM SOLUÇÃO AGRESSIVA. 139

FIGURA 4.10 – VARIAÇÃO DA MASSA RESULTANTE DAS AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM SOLUÇÃO AGRESSIVA ATÉ 365 DIAS. 140

FIGURA 4.11 – AMOSTRAS COM 7 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE APRESENTANDO DEGRADAÇÃO DA SUPERFÍCIE. 141

FIGURA 4.12 - (A) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA TODAS AS SÉRIES EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, ATÉ 365 DIAS. 142

FIGURA 4.13 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 365 DIAS. 145

FIGURA 4.14 - DETALHE DAS AMOSTRAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA, AOS 365 DIAS, ANTES E APÓS O ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO. 147

FIGURA 4.15 - ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE (G/CM²) DE TODAS AS SÉRIES EM AMOSTRAS DE CONCRETO COM SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. 148

FIGURA 4.16 - INTERAÇÃO ENTRE A ÁGUA E A SUPERFÍCIE DE CONCRETO COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA, COM 7 E 28 DIAS. 149

FIGURA 4.17 - (A) ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO (B) ÍNDICE DE VAZIOS - AMOSTRAS DE PASTA EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA ATÉ 365 DIAS. 151

FIGURA 4.18 – AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM PASTA NO ENSAIO DE ABSORÇÃO E ÍNDICE DE VAZIOS AOS 7, 182 2 365 DIAS. 152

FIGURA 4.19 - DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS SEM TRATAMENTO COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA. 153

FIGURA 4.20 – DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS COM TRATAMENTO TS28 COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA. 154

FIGURA 4.21 - DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS COM TRATAMENTO TS40 COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA. 155

FIGURA 4.22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 E 365 DIAS. 157

FIGURA 4.23 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 E 365 DIAS. 158

FIGURA 4.24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 E 365 DIAS. 159

FIGURA 4.25 – AMOSTRAS DE PASTAS EM SOLUÇÃO DE CAL - SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE (REF) - MOSTRANDO A OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 163

FIGURA 4.26 – AMOSTRAS DE PASTAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE (REF-S) - MOSTRANDO A OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 164

FIGURA 4.27 – AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE CAL - COM TRATAMENTO TS28 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 165

FIGURA 4.28 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - COM O TRATAMENTO TS28 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 166

FIGURA 4.29 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE CAL - COM O TRATAMENTO TS40 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, SILICATO DE CÁLCIO E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 167

FIGURA 4.30 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - COM O TRATAMENTO TS40 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS. 168

FIGURA 5.1 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA AS DOSAGENS DOS CORPOS DE CONCRETO ARMADO 173

FIGURA 5.2 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO ARMADO 173

FIGURA 5.3 - BARRAS DE AÇO ANTES (A) E DEPOIS (B) DA LIMPEZA. 175

FIGURA 5.4 - ESQUEMA EXPERIMENTAL DOS CORPOS DE PROVA 176

FIGURA 5.5 - DETALHE DA MOLDAGEM, CURA, TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL. 177

FIGURA 5.6– ESQUEMA ILUSTRATIVO DO ARRANJO DE ENSAIO PARA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE OCP, RPL E EIS. 178

FIGURA 5.7 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST COM FOCO NA OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGAS DA ARMADURA (R_E). 181

FIGURA 5.8 - GRÁFICO DE BODE OBTIDO A 10 mV ENTRE 10^4 E 10^{-1} Hz COM 10 PONTOS POR DÉCADA USANDO UMA CÉLULA FICTÍCIA COM PARÂMETROS 182

FIGURA 5.9 – MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CORROSÃO E_{CORR} (mV) PARA A SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 184

FIGURA 5.10 – DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO (ICORR) PARA A SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE

CAL, COM E SEM TRATAMENTO, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 185

FIGURA 5.11 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF, SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 188

FIGURA 5.12 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-TS28 E REF-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 189

FIGURA 5.13 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-S, SEM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. .191

FIGURA 5.14 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-S-TS28 E REF-S-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 193

FIGURA 5.15 – DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A SÉRIE REF, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 194

FIGURA 5.16 – SÉRIE REF EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, COM E SEM TRATAMENTO, AOS 365 DIAS. 197

FIGURA 5.17 – MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CORROSÃO E_{CORR} (mV) PARA A SÉRIE SA, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, COM MONITORAMENTO ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 198

FIGURA 5.18 – DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO (I_{CORR}) PARA A SÉRIE SA, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, COM MONITORAMENTO ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. .198

FIGURA 5.19 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA, SEM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA

AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 200

FIGURA 5.20 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-TS28, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHZ A 0,05 HZ, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 202

FIGURA 5.21 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-S, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHZ A 0,05 HZ, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. .204

FIGURA 5.22 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-S-TS28 E SA-S-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 205

FIGURA 5.23 – DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A SÉRIE (SA), COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. 207

FIGURA 5.24 – SÉRIE COM SÍLICA ATIVA (SA), EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, COM E SEM TRATAMENTO, AOS 365 DIAS. 209

FIGURA 5.25 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA (REF), SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS. 210

FIGURA 5.26 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA REF, COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS. ...210

FIGURA 5.27 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA REF, COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.....211

FIGURA 5.28 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA, SA, SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS. 211

FIGURA 5.29 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA SA, COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS. ...211

FIGURA 5.30 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA SA, COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS. ...212

FIGURA 5.31 - PERDA DE SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA AO LONGO DO TEMPO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF) E SÍLICA ATIVA (SA), SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993). 216

FIGURA 5.32 - PERDA DE SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA AO LONGO DO TEMPO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF) E SÍLICA ATIVA (SA), SEGUNDO O MODELO STEWART (1998). 217

FIGURA 5.33 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF), SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993). ..218

FIGURA 5.34 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998). 218

FIGURA 5.35 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993). 219

FIGURA 5.36 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998). 220

FIGURA 5.37 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, REF, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).....221

FIGURA 5.38 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).....222

FIGURA 5.39 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA DE 0,2 MILÍMETROS NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS REF E SA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993). 222

FIGURA 5.40 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, REF, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).....223

FIGURA 5.41 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).....224

FIGURA 5.42 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA DE 0,2 MILÍMETROS NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS REF E SA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998). 224

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - FÓRMULA MÉDIA NPK - (%) NO BRASIL 24

TABELA 2.1 - RESUMO DE ESTUDOS RECENTES SOBRE MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO POR ATAQUE DE SULFATO DE AMÔNIO USANDO ADIÇÕES MINERAIS. 49

TABELA 2.2 – METODOLOGIA APLICADA NA PESQUISA 50

TABELA 2.3 - RESUMO DE ESTUDOS RECENTES SOBRE MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO USANDO DIVERSOS TIPOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. 55

TABELA 2.4 – TÉCNICAS DE ANÁLISE DE CORROSÃO EMPREGADAS NOS TRABALHOS EXPERIMENTAIS SOBRE ATAQUE POR SULFATOS. 69

TABELA 2.5 - RESUMO DE ESTUDOS RECENTES SOBRE MITIGAÇÃO DA CORROSÃO DA ARMADURA EM CONDIÇÕES DE ATAQUE DE SULFATO DE AMÔNIO. 70

TABELA 2.6 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO.73

TABELA 3.1– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO CPV-ARI. 88

TABELA 3.2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CIMENTO CPV - ARI, CONFORME DISPONIBILIZADO PELO FABRICANTE.....88

TABELA 3.3– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO AGREGADO. 89

TABELA 3.4– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS.90

TABELA 3.5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS 92

TABELA 3.6 – CLASSE DE AGRESSIVIDADE AMBIENTAL. 93

TABELA 3.7 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE CLASSE DE AGRESSIVIDADE, QUALIDADE DO CONCRETO E COBRIMENTO DA ARMADURA.93

TABELA 3.8 – CONSUMO DE MATERIAIS UTILIZADOS NAS MOLDAGENS DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO – (75 x 75 x 285) MM. 95

TABELA 3.9 – CONSUMO DE MATERIAIS UTILIZADOS NAS MOLDAGENS DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO - 40 MM X 40 MM X 160 MM95

TABELA 3.10 – RESUMO DAS SIGLAS UTILIZADAS NAS MOLDAGENS DAS AMOSTRAS 97

TABELA 3.11 – CARATERIZAÇÃO FÍSICA DO AGREGADO - ENSAIOS NORMATIZADOS 106

TABELA 3.12 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DOS COMPOSTOS DAS AGULHAS ACICULARES, OBTIDOS POR EDS. 114

TABELA 3.13 - PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS EM PASTA COM 7 E 182 DIAS 123

TABELA 3.14 – PERDAS DE MASSA CORRIGIDAS PARA BASE DE NÃO VOLÁTEIS. 123

TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTOS DE TRATAMENTO. 129

TABELA 4.2 - RESUMO DAS SIGLAS UTILIZADAS NAS MOLDAGENS DAS AMOSTRAS 132

TABELA 4.3 - PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS EM PASTA COM 7, 182 E 365 DIAS (TGA). 160

TABELA 4.4 - PERDA DE MASSA CORRIGIDAS PARA BASE DE NÃO VOLÁTEIS. 161

TABELA 5.1 – NOMENCLATURA DAS SÉRIES REFERENTES ÀS SUAS CARACTERÍSTICAS E SOLUÇÃO DE IMERSÃO. 174

TABELA 5.2 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O ELETRODO COBRE/SULFATO DE COBRE. 179

TABELA 5.3 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O ELETRODO CALOMELANO SATURADO-ECS. 180

TABELA 5.4 – PARÂMETROS PARA ANÁLISE DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO. 180

TABELA 5.5 - RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DAS AMOSTRAS REF, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS 195

TABELA 5.6 - RESUMO DOS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS NA SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS. 197

TABELA 5.7 - RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DAS AMOSTRAS (SA), COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS 207

TABELA 5.8 - RESUMO DOS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS NA SÉRIE SA, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS. 208

TABELA 5.9 – VALORES UTILIZADOS PARA OS CÁLCULOS DE PERDA DE SEÇÃO DA ARMADURA E TEMPO DE ABERTURA DE FISSURAS. 215

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23

1.1 CONTEXTO DA PESQUISA 30

1.2 OBJETIVO 32

1.2.1 Objetivo geral 32

1.2.2 Objetivos específicos 32

1.3 ESTRUTURA DA TESE 32

2. REVISÃO DA LITERATURA 34

2.1 ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO 34

2.1.1 Mecanismos de ataque por sulfato 36

2.1.1.1 Ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4) 39

2.1.1.2 Ataque por sulfato de magnésio (MgSO4) 40

2.1.1.3 Ataque por sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$ 41

2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A DURABILIDADE DO CONCRETO FRENTE AO ATAQUE DE SULFATO 43

2.2.1 Uso de adições em concreto para mitigação de agentes agressivos 46

2.2.2 Tratamentos de superfície 52

2.3 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DO CONCRETO FRENTE AO ATAQUE DE SULFATOS 58

2.3.1 Variação dimensional linear (expansão) 59

2.3.2 Variação de massa 60

2.3.3 Resistência à compressão e à tração na flexão 61

2.3.4.1 Absorção de água por capilaridade 63

2.3.4.2 Absorção por imersão e índice de vazios 64

2.3.4 Avaliação microestrutural 64

2.3.5 Análise da corrosão da armadura do concreto armado com técnicas eletroquímicas 67

2.3.6.1 Potencial de Corrosão (OCP) 72

2.3.6.2 Resistência de Polarização linear (R_{PL}) 74

2.3.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 77

3 USO DE ADIÇÕES MINERAIS EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO SUBMETIDOS AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO 85

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS 85
3.1.1 Caracterização dos materiais 87
3.1.1.1 Cimento Portland 87
3.1.1.2 Agregados 89
3.1.1.3 Adições minerais pozolânicas 89
3.1.2 Preparo dos corpos de prova 92
3.1.2.1 Envelhecimento artificial acelerado 97
3.1.3 Ensaios em corpos de prova de concreto 99
3.1.3.1 Análise da variação dimensional linear 99
3.1.3.2 Variação de massa 100
3.1.3.3 Resistência à compressão e à tração na flexão 101
3.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) 102
3.1.4 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland 103
3.1.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) 103
3.2.1 Difratograma de raio-X (DRX) 105
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES 106
3.2.1 Ensaios em corpos de prova de concreto 106
3.2.1.1 Caracterização dos agregados 106
3.2.1.2 Variação dimensional linear 107
3.2.1.3 Variação de massa 108
3.2.1.4 Resistência mecânica 109
3.2.1.5 Difração de Raios-X (DRX) nas agulhas da superfície e na borda 113
3.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 116
3.2.2 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland 118
3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) 121
3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS 125
4 APLICAÇÃO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO SUBMETIDOS AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO 127
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS 127
4.1.1 Caracterização dos materiais 129
4.1.1.1 Tratamento de superfície 129
4.1.2 Preparo das amostras para ensaios 130
4.1.3 Ensaios em corpos de prova de concreto 133

4.1.3.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade 133
4.1.3.2 Análise do ângulo de contato 134
4.1.4 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland 136
4.1.4.1 Porosidade e absorção de água 136
4.1.4.2 Difratograma de raio-X (DRX) e Análise termogravimétrica (TGA) .. 137
4.1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) 137
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES 137
4.2.1 Resultados dos ensaios em corpos de prova de concreto 137
4.2.1.1 Variação dimensional linear 137
4.2.1.2 Variação de massa 139
4.2.1.3 Resistência Mecânica 142
4.2.1.4 Absorção por capilaridade 147
4.2.1.5 Ângulo de contato 148
4.2.2 Ensaios em corpos de prova de pasta 150
4.2.2.1 Porosidade e absorção de água 150
4.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX) 152
4.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) 157
4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura 162
4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS 169
5 CINÉTICA DA CORROSÃO DE ARMADURAS ASSOCIADA AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO 172
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS 172
5.1.1 Parâmetros avaliados nos ensaios eletroquímicos 179
5.1.2 Ensaio com fenolftaleína (indicador de pH) 183
5.2 RESULTADOS 184
5.2.1 Ensaios de OCP, R_{PL} e EIS 184
5.2.2 Avaliação da redução da alcalinidade 209
5.3 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL 213
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS 225
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 229
6.1 CONCLUSÕES 229
6.1.1 Quanto ao efeito na matriz cimentícia devido às adições pozolânicas 229

6.1.2 Quanto ao efeito na matriz cimentícia devido aos tratamentos de superfície....230
6.1.3 Quanto ao monitoramento da corrosão do aço no concreto armado...231
6.2 ATUAÇÃO EM PUBLICAÇÕES 232
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 234
REFERÊNCIAS....235

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c - Relação água/cimento

ASTM - American Society for Testing and Materials

ACI - American Concrete Institute

β - Constante de Stearn Geary

θ - Ângulo de fase

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

CP(‘s) - Corpo(s) de prova

CA-50 - Aço carbono (específico para utilização em concreto armado) de carga de trabalho equivalente a 500 MPa

DRX - Difração de raios-X

E_{CORR} - Potencial de corrosão

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica

I_{CORR} - Densidade de orrente de corrosão

OCP - Potencial de circuito aberto

RPL - Resistência de polarização (ensaio)

Z - Impedância eletroquímica (parâmetro)

REF - Mistura de concreto de referência (sem adições)

SA - Mistura de concreto com substituição parcial de cimento por sílica ativa

SCA - Mistura de concreto com substituição parcial de cimento por sílica de casca de arroz

S - Solução de sulfato de amônio

TGA - Análise Termogravimétrica

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

C_2S - Silicato dicálcico

C_3A - Aluminato de cálcio

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos cem anos a agricultura passou por várias mudanças, com o objetivo de elevar a sua produtividade. Boa parte dessas mudanças foram possíveis devido às inúmeras inovações tecnológicas que foram embasadas em pesquisas e estudos técnicos sobre fertilidade do solo. Nos dias atuais a economia segue um padrão de crescimento exponencial, com grandes quantidades de produtos perecíveis a produzir (CHANG, 2017; CHOJNACKA *et al*., 2020). Inicialmente os produtos utilizados como fertilizantes eram adubos orgânicos, como cinza vegetal proveniente da queima de plantas, lodo de rios, excrementos animais, lagos e pântanos (DIAS e FERNANDES, 2005).

A utilização de fertilizantes químicos teve seu início com o cientista alemão Justus Von Liebig (1803 – 1873), que afirmou que o desenvolvimento das plantas é determinado pelos elementos presentes no solo em proporções adequadas. Os elementos químicos presentes nos fertilizantes podem ser divididos em três categorias (DIAS e FERNANDES, 2005):

- Macronutrientes primários: assim denominados por serem absorvidos em elevadas quantidades pelas plantas, alguns exemplos são o nitrogênio (N), responsável pela manutenção do crescimento da planta, pela formação de proteínas, aminoácidos, enzimas, DNA e RNA, clorofila entre outros; fósforo (P_2O_5), responsável por auxiliar as reações químicas que ocorrem nas plantas, interferindo nos processos de fotossíntese, respiração, armazenamento de energia, divisão celular; e, também, o potássio (K_2O), importante para a manutenção da água nas plantas, formação de frutos, resistência ao frio e às doenças. Os macronutrientes primários normalmente são fornecidos às plantas na forma de misturas ou formulações, denominados fertilizantes NPK ou N + P_2O_5 + K_2O;

- Macronutrientes secundários: são aqueles absorvidos em menores quantidades pelas plantas, como: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e enxofre (S);

- Micronutrientes: são assim chamados por serem administrados em quantidades menores do que as dos macronutrientes. Alguns exemplos são o boro (B), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), níquel (Ni). Esses nutrientes, se presentes no solo em quantidade excessiva à demanda das plantas, podem ser tóxicos às mesmas.

Ao analisar a quantidade de fertilizantes utilizados no mundo, verifica-se que a tendência é de crescimento, conforme apresentado na FIGURA 1.1 (FAO, 2022).

FIGURA 1.1 – FORNECIMENTO MUNDIAL DE FERTILIZANTES (AMÔNIA (N), ÁCIDO FOSFÓRICO (P_2O_5) e POTÁSSIO (K_2O) - 2016-2022 (MIL TONELADAS)

ANO	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Amônia, N	180496	184558	186974	189523	187354	188908	190397
Fósforo (P_2O_5)	57295	60224	62357	62612	62612	63552	63702
Potássio (K_2O)	54638	58455	62055	63467	63467	63513	64553
TOTAL (N+ P_2O_5+ K_2O)	**292492**	**303237**	**313935**	**313433**	**313433**	**315973**	**318652**

FONTE: Adaptado de FAO (2022).

Ressalta-se que as deficiências mais comuns nas plantas são de nitrogênio, fósforo e potássio, que compõem a fórmula básica dos fertilizantes NPK (FAO, 2022). A sigla NPK seguida de números indica que o produto é um fertilizante químico. O N é de nitrogênio, o P significa fósforo e o K é de potássio. Os números que vêm depois deles indicam a porcentagem de cada elemento na composição do adubo. A TABELA 1.1 demonstra as formulações mais utilizadas nas diversas regiões do Brasil.

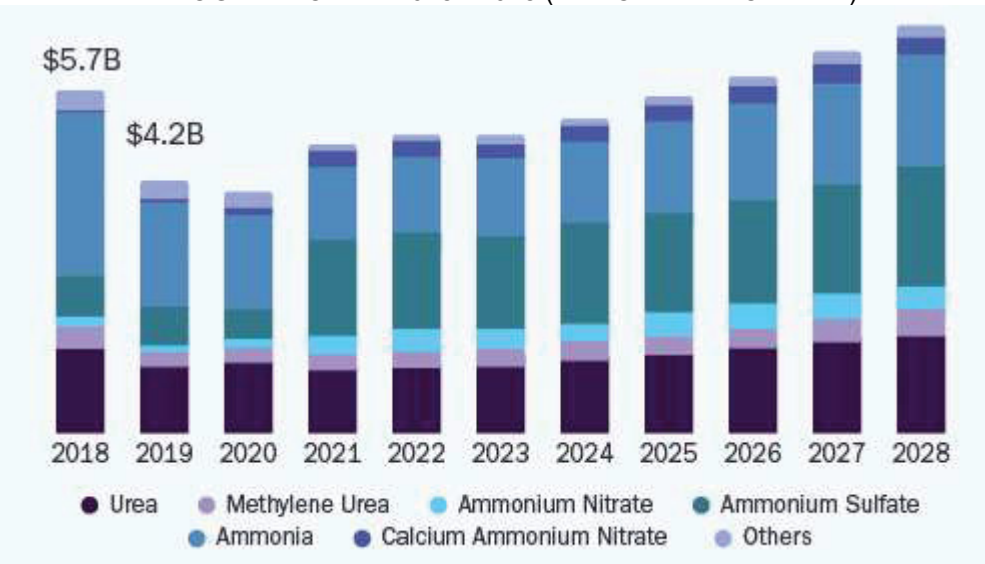
TABELA 1.1 - FÓRMULA MÉDIA NPK - (%) NO BRASIL

Região	Ano						
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Sul	13-15-15	13-16-15	13-16-15	13-16-16	12-16-17	13-16-16	13-16-17
Sudeste	16-10-15	15-11-15	16-11-15	16-11-15	16-11-15	17-10-15	17-10-15
Centro-Oeste	08-16-17	08-17-18	09-17-19	09-17-18	09-16-19	10-16-18	10-16-18
Norte/Nordeste	09-14-15	09-15-16	08-15-16	09-14-17	09-14-17	10-14-17	10-14-17
Brasil	12-14-16	12-14-16	12-15-16	12-15-17	12-15-17	12-15-17	12-15-17

FONTE: Adaptado de IPNI (2016)

Vale ressaltar que o nitrogênio é um dos nutrientes mais importantes para o desenvolvimento das plantas. O mercado mundial oferece fertilizantes nitrogenados na forma de ureia, sulfato de amônio, nitrato de cálcio e amônia entre outros, com proporções variadas do valor nutritivo (GRAND VIEW RESEARCH, 2021). Em 2022, a capacidade mundial de fabricação da amônia, por exemplo, é de aproximadamente 190 mil toneladas (FAO, 2022). Na FIGURA 1.1 é possível verificar a previsão de crescimento mundial de fertilizantes nitrogenados até 2028.

FIGURA 1.2 – CRESCIMENTO NO MUNDO DO SEGMENTO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS DE 2018 - 2028 (BILHÕES DE DÓLARES)



FONTE: (GRAND VIEW RESEARCH, 2021)

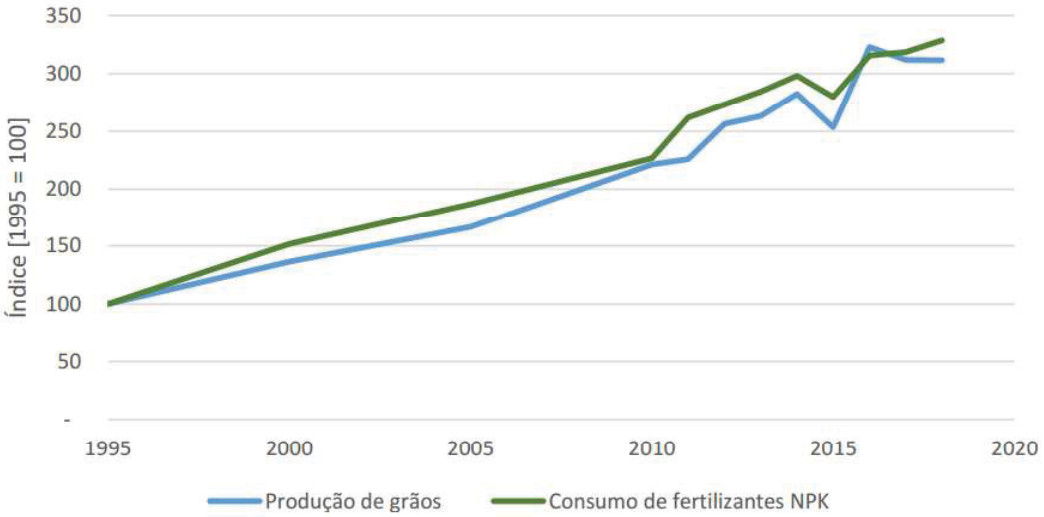
Fertilizantes nitrogenados são derivados da amônia, que é obtida a partir da transformação química do gás natural (MME, 2019). A principal produção de amônia atualmente utiliza o método de Haber-Bosch. Esse método exige altas temperaturas (500°C) e pressão (150-300 bar) na presença de um catalisador eficiente (GUHA *et al*., 2019; CHOJNACKA *et al*., 2020).

É importante ressaltar que a amônia (NH_3) desempenha um papel importante na história humana, pois quase metade do mundo passaria fome caso os fertilizantes inorgânicos à base de (NH_3) não fossem mais fornecidos (SHI *et al*., 2018).

Para o contexto brasileiro, as perspectivas para o setor agrícola são positivas, sendo os fertilizantes um dos grandes responsáveis por esse avanço nos últimos anos (MME, 2019; BERGAMIN, 2018).

No DECRETO Nº 4.954 de 2004 os fertilizantes estão definidos como "substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas". Sua principal função é devolver ao solo os elementos retirados em cada colheita, mantendo ou aumentando a sua produtividade (DIAS e FERNANDES, 2005; CHANG, 2017). A FIGURA 1.3 apresenta a tendência de crescimento e a correlação histórica entre o consumo de fertilizantes e a produção de grãos no Brasil.

FIGURA 1.3 - HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE GRÃOS E DO CONSUMO DE FERTILIZANTES NO BRASIL (1995-2018)

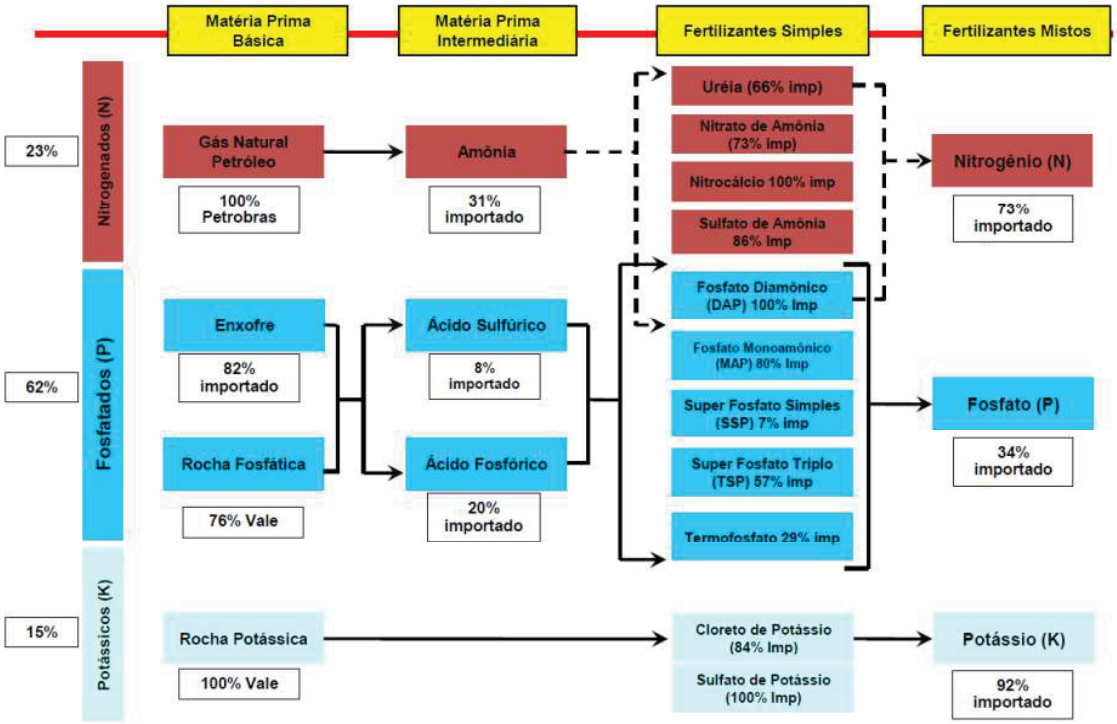


FONTE: (MME, 2019)

Contudo, mesmo com o importante papel dos fertilizantes na agricultura, há um grande déficit estrutural na oferta brasileira de fertilizantes devido às restrições da indústria, que necessita de insumos. O gás natural, as rochas fosfáticas e as rochas potássicas são as principais matérias-primas para a produção dos nutrientes vegetais: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), respectivamente (BNDS, 2017; FAO, 2022).

A cadeia de produção do NPK, com os percentuais de importação em cada etapa, é apresentada na FIGURA 1.4.

FIGURA 1.4 - CADEIA PRODUTIVA DE FERTILIZANTES



FONTE: (BNDES, 2017)

É possível perceber com as informações expostas que a indústria de fertilizantes possui um papel importante em nível global. Nesse contexto, devido à elevada quantidade de produção, é comum encontrar edificações de grande porte, para armazenamento dos diversos produtos utilizados na cadeia de produção de fertilizantes. Devido à relevância e volume de produção dessa indústria, qualquer ação que diminua os custos, ou aumentem a segurança do fornecimento, são importantes. Devido a isso, o presente trabalho tem como foco a análise do concreto exposto a ambientes análogos aos das empresas de fertilizantes, mais especificamente, expostos ao sulfato de amônio, como será detalhado ao longo deste documento. Tal estudo pode fornecer subsídios para a prevenção de manifestações patológicas e manutenção das estruturas de concreto utilizadas nessa indústria.

O concreto é um material amplamente utilizado na construção civil devido a sua elevada capacidade de resistir à ação de intemperes, abrasão e outros tipos de deterioração. O compósito cimentício possui baixa permeabilidade (em torno de 10^{-8} cm.s^{-1}), porém, permite a entrada de água e

agentes agressivos através de seus poros, afetando a sua durabilidade e sua vida útil (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

Durante muitos anos acreditava-se que o concreto não necessitava de manutenção, devido à notável durabilidade, porém, o concreto é um material vulnerável à ação de processos de deterioração. De modo geral, existem edificações que apresentam uma vida útil considerável, desde que sejam impermeáveis, contudo, o concreto é um material que possui certa porosidade e permeabilidade, que contribui para a penetração de água, afetando a durabilidade do material (PEREIRA *et al*., 2015). Segundo a NBR 6118 (ABNT 2014), durabilidade "consiste na capacidade da estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e o contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto". Conforme a concepção do *American Concrete Institute* (ACI), durabilidade representa a capacidade de resistir à ação de intempéries, reação química, abrasão ou qualquer outro tipo de deterioração, sem perder a sua funcionalidade e forma original (ACI, 2008).

De modo geral, a durabilidade é impactada através de diversas formas e normalmente são classificadas em químicas e físicas. São assim definidas para explicar de uma forma individual e criteriosa os diversos fenômenos envolvidos no processo (PEREIRA *et al*., 2015). Na prática, o que se verifica é que ambos os fenômenos interagem ou ocorrem simultaneamente, tornando difícil a identificação de um ou outro processo independente (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na produção de fertilizantes, vários insumos são deixados expostos à superfície de manejo, criando um microclima agressivo para a estrutura. Um exemplo de agente agressivo é o sulfato de amônio; classificado como um dos sais mais agressivos ao concreto, uma vez que desencadeia um ataque ácido-sulfato (DIAS *et al*., 2006; BASSUONI e NEHDI, 2012; MILETIC *et al*., 1998). Um trabalho que envolveu uma série de inspeções em uma fábrica de fertilizantes localizada em uma zona marítima demonstrou que os principais agentes agressivos presentes são os íons sulfato, os íons cloreto, o gás carbônico e as chuvas ácidas, sendo os efeitos desses agentes mais degradantes do que a presença da névoa salina (FELSKE *et al*., 2004). Ressalta-se que o sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) está bastante presente nas indústrias de fertilizantes pois é

a forma mais utilizada nas culturas vegetais como fonte de nitrogênio (N) e enxofre (S).

A proteção contra o ataque de sulfato requer o uso de materiais cimentícios apropriados visando a redução da porosidade para dificultar o ingresso desses íons no concreto. Pesquisas mostram que o uso de adições minerais na dosagem do concreto, como cinzas, escórias, metacaulim e sílica ativa, contribuem para o aumento da resistência do concreto à entrada de agentes agressivos, pela redução da permeabilidade e do coeficiente de difusão (MBESSA e PÉRA 2001; SCHNEIDER e CHEN, 2005, MILETIC *et al.*, 2009; BASSUONI e NEHDI, 2012; MEDEIROS *et al*., 2012; PEREIRA *et al.,* 2013; GHAFOORI *et al*., 2015; HOPPE FILHO *et al.*, 2015; MEDEIROS *et al*., 2017; AMIN e BASSUONI, 2017; BREKAILO *et al*., 2018; SOUZA *et al*., 2018 e MEDEIROS *et al*., 2019). Essas adições apresentam resultados satisfatórios quando adicionadas ao cimento, uma vez que agem por processos químicos e físicos dentro da matriz. As reações pozolânicas proporcionam a formação de produtos mais estáveis como C-S-H e contribuem para o refinamento dos poros, além de apresentar ainda o efeito fíler (efeito físico), o qual contribui para a redução da porosidade total da matriz cimentícia. Porém, é necessário se atentar às propriedades químicas e físicas para o tipo de adição e de cimento empregado, principalmente ao teor de C_3A do mesmo, que neste caso pode contribuir para a formação de etringita. Todos esses parâmetros possuem influência significativa na quantidade de adição a ser utilizada e nos efeitos que elas proporcionam (MILETIC *et al*., 1999; ROZIÈRE *et al.,* 2009; DAVE, 2013; GHAFOORI *et al*., 2015; HOPPE FILHO *et al*., 2015; XIONG *et al.,* 2016; AMIN, 2017).

Diante desse contexto, o presente trabalho buscou avaliar a deterioração do concreto, e da armadura, frente ao ataque externo por sulfato de amônio. Para isso, foram desenvolvidos diversos corpos de prova com características diferentes, para identificação de possíveis ações mitigadoras. Para a análise foram realizados ensaios mecânicos, microestruturais e técnicas de avaliação da corrosão da armadura, conforme detalhado mais adiante.

1.1 CONTEXTO DA PESQUISA

As fábricas de fertilizantes possuem edificações inseridas em ambientes com agressividade intensa e não existem grandes quantidades de estudos sobre a degradação do concreto nesse ambiente específico. Na maioria das vezes a detecção da degradação do concreto depende da empresa proprietária da edificação. Ainda, a carência de normas técnicas mais específicas aumentam as chances de haver uma tomada de decisão ou um diagnóstico incorreto (CARMONA, 1998). Isso tem mudado ao longo das décadas passadas após o trabalho de Carmona (1998), porém, ainda é preciso muita construção de conhecimento baseado em pesquisas para aprimorar as normas regulamentadoras no Brasil e no mundo.

Normas europeias e diretrizes britânicas, para concreto em ambientes agressivos, recomendam a utilização de concretos de alta qualidade aliada à baixa permeabilidade da matriz cimentícia. Para casos de ambientes com elevada concentração de íons de amônio, é sugerido uso de tratamento na superfície do concreto. Já nos padrões canadenses, para concreto exposto a produtos químicos industriais, resíduos agrículas, entre outros, são recomendadas a utilização de adições minerais, revestimentos e selantes com efeito penetrante (AMIN e BASSUONI, 2017).

No Brasil, a norma NBR 6118 (ABNT, 2014) cita que, para concretos inseridos em ambientes agressivos, deverão ser tomados cuidados especiais para aumentar a durabilidade da estrutura. A norma sugere a correta escolha dos materiais para a dosagem do concreto respeitando o consumo mínimo de cimento, o cobrimento da armadura e o máximo valor da relação água/cimento. Em casos de ambientes com concentração elevada de sulfato cita-se o uso de cimento resistente a sulfato. Para que o cimento seja considerado resistente ao sulfato ele deve atender aos parâmetros químicos, físicos e mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018), conforme a sua classe de cimento. A norma NBR 13583 (ABNT, 2014) mostra que a variação dimensional é o melhor parâmetro para avaliar a influência dos íons de sulfato na matriz cimentícia. Contudo, vale destacar que a norma de expansão avalia a resitência de cimentos frente ao

ataque por sulfato de sódio e não apresenta correlação ou parâmetros para os demais tipos de sulfatos.

Apesar de haver recomendações nas normas brasileiras, elas não são suficientes para prevenir a degradação do concreto. Pesquisas referentes ao ataque por sulfatos não são recentes e, ao longo dos anos, a sua natureza complexa levou à elaboração de várias teorias quanto ao seu mecanismo, sendo algumas conflitantes. Alguns estudos investigaram o desempenho de adições minerais para mitigar ou reduzir a degradação do ataque por sulfato de amônio, porém, não houve um consenso sobre a sua eficácia (MADEJ, 1992; JAUBERTHIE e RENDELL, 2003; GIRARDI e MAGGIO, 2011; BASSUONI E NEHDI, 2012).

Percebe-se que os estudos realizados nas estruturas específicas de fábricas de fertilizantes se concentram em análises de estruturas já existentes, com ações de manutenção, ou seja, não abordam possíveis ações de prevenção ainda na fase de projeto, para que os efeitos do ambiente agressivo sejam mitigados. Além disso, as análises do concreto exposto aos agentes corrosivos se basearam principalmente em testes químicos de laboratório, para determinação da presença dos agentes e, posteriormente, ensaios mecânicos, para correlacionar os efeitos.

Assim, o presente trabalho baseia sua inovação na abordagem de técnicas de monitoramento eletroquímico para acompanhamento e detecção no início da corrosão por ataque ao sulfato de amônio. Serão realizadas avaliações mecânicas e microestruturais, em corpos de prova com e sem o uso de adições minerais e com tratamento de superfície, imersos em solução de sulfato de amônio. Os ensaios a serem realizados serão: resistência à compressão e à tração na flexão, variação dimensional e de massa, absorção por capilaridade, análise do ângulo de contato, porosidade e absorção de água. Os ensaios microestruturais serão: microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). Para análise da corrosão da armadura foram aplicadas as técnicas de potencial de circuito aberto (OCP), resistência de polarização linear (RPL) e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

1.2 OBJETIVO

1.2.1 Objetivo geral

Estudar a influência da substituição parcial de cimento Portland por pozolanas de alta reatividade, associada à utilização de tratamento de superfície em corpos de prova de concreto, submetidos ao envelhecimento acelerado por imersão em solução agressiva de sulfato de amônio, para subsidiar a mitigação da degradação de estruturas de concreto submetidas à microclimas agressivos, típicos da indústria de fertilizantes.

1.2.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência do uso de substituição parcial do cimento Portland (15% de sílica ativa e sílica de casca de arroz) na durabilidade do concreto submetido ao ataque externo de sulfato de amônio;
- Avaliar o comportamento do concreto e pasta frente ao ataque por sulfato de amônio através de métodos de avaliação de microestrutura, como microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difração de Raio-X (DRX) e por análise termogravimétrica (DTA/TG);
- Estudar a eficiência de dois tipos de tratamento de superfície à base de silicato de etila, em amostras de concreto submetidas ao envelhecimento acelerado com solução agressiva de sulfato de amônio.
- Analisar a mitigação da corrosão do aço utilizando as técnicas de potencial de corrosão de circuito aberto (OCP), resistência à polarização linear (RPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em amostras de concreto submetidas ao ataque por sulfato de amônio.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está dividida em sete capítulos. No primeiro capítulo, que é o atual, foram apresentados itens tais como introdução, contexto de pesquisa

e objetivos. No segundo capítulo são apresentados conceitos através da revisão bibliográfica com base na literatura técnica disponível sobre os assuntos que serão abordados. São apresentadas também as metodologias aplicadas ao longo dos anos no que se refere aos mecanismos de degradação em estruturas de concreto armado, e diretrizes para aplicar em projetos de engenharia, visando maior durabilidade. Os capítulos de três a cinco são relativamente independentes e, em cada um deles, há introdução, programa experimental, resultados, discussão e conclusões.

O objetivo do capítulo três é avaliar a degradação em concretos de cimento Portland convencional, expostos ao ataque externo por sulfato de amônio. Para tal, foi substituído parcialmente o cimento Portland por adições minerais, e as avaliações foram acompanhadas através de ensaios mecânicos e microestruturais.

No capítulo quatro são analisados dois tipos de tratamento de superfície de concreto, sem uso de adições minerais, expostas ao ataque externo por sulfato de amônio. São considerados os mesmos parâmetros de dosagem e ensaios apresentados no capítulo três.

No capítulo cinco são demonstrados os resultados dos ensaios de monitoramento do processo de corrosão da armadura. Foram utilizadas as técnicas de potencial de corrosão de circuito aberto (OCP), resistência à polarização linear (R_{PL}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Foram ensaiadas as amostras com as características que apresentaram um maior potencial de mitigação nos ensaios descritos nos capítulos anteriores, três e quatro.

O capítulo seis apresenta as conclusões gerais do trabalho relacionando os resultados obtidos ao longo dos estudos, e no capítulo sete estão listadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração do documento da presente tese.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A seguir está descrita a revisão da literatura sobre os temas ligados ao presente trabalho. Para alguns temas específicos, tais como tratamento de superfície de concreto, adições minerais e uso de técnicas eletroquímicas para detecção de corrosão da armadura, foi realizada, e apresentada ao longo do presente capítulo, uma pesquisa estruturada detalhada do estado da arte, devido à pertinência ao tema da pesquisa. Ao final do capítulo, baseado no estado da arte, é evidenciada a inovação do presente trabalho.

2.1 ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

O ataque por sulfato é um termo comum para descrever uma série de reações químicas entre os íons sulfato presentes no meio (contaminação externa), ou em componentes do próprio concreto (contaminação interna), e os produtos de hidratação do cimento. Esse agente agressivo tem origens variadas, podendo ser advindos da água do subsolo, do mar ou efluentes industriais (CARMONA FILHO, 1998; SKALNY *et al.* 2002).

O processo químico do ataque com sulfato é complexo e envolve várias reações sobrepostas. Devido a essa complexidade, uma das lacunas encontradas na literatura sobre durabilidade do concreto é a questão da definição do tipo de ataque.

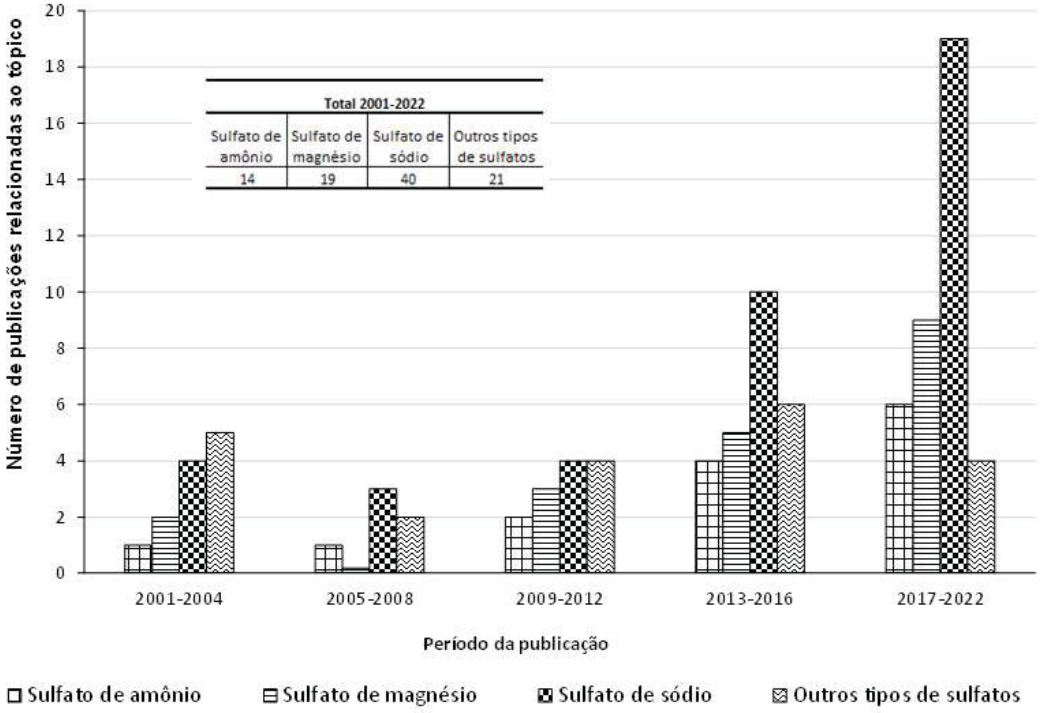
A revisão bibliográfica na área de degradação de estruturas de concreto, inseridas em ambientes com sulfato, foi realizada através de um processo estruturado. A primeira etapa consistiu em definir os eixos de pesquisa e as associações de palavras-chave para iniciar o banco de dados bruto. O primeiro eixo referiu-se ao ataque externo de sulfato no concreto, com as palavras-chave: ataque externo de sulfato, ataque de sulfato, sulfato de amônio, concreto e durabilidade. O segundo eixo referiu-se aos processos de avaliação e tipos de mitigação da degradação, nos quais as palavras-chave foram: degradação do concreto, adições minerais, materiais suplementares cimentícios, tratamento de superfície, corrosão, armadura, propriedades mecânicas e microestrutura. As

pesquisas foram realizadas no banco de dados Science Direct, associando uma palavra-chave para cada eixo, limitada aos anos de 2001 a 2022.

No primeiro filtro aplicado foram retirados documentos duplicados no banco de dados. Na sequência, foi realizada uma filtragem, a partir dos títulos dos documentos. A seleção final foi realizada após a análise dos resumos, além da leitura das introduções, métodos e conclusões dos documentos, observando sua aderência à pesquisa.

Com o resultado da pesquisa estruturada foi elaborado o gráfico apresentado na FIGURA 2.1 que mostra o perfil da evolução do número de artigos relacionados ao ataque de sulfatos, publicados em periódicos. Verifica-se que os três sulfatos mais estudados como agente de degradação do concreto são: sulfato de sódio, sulfato de magnésio e sulfato de amônio, em ordem decrescente de frequência. Com isso, esses três sulfatos serão abordados separadamente mais adiante dentro deste capítulo. Também serão detalhados os estudos referentes às adições minerais, tratamento de superfície e corrosão da armadura, obtidos na revisão estruturada.

FIGURA 2.1 - PUBLICAÇÕES DE ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ARMADO POR ATAQUE DE SULFATOS E AÇÕES MITIGATÓRIAS.



FONTE: A autora, 2022.

Ao analisar a FIGURA 2.1 evidencia-se também que, entre 2001 e 2022, o número de publicações aumentou, indicando o crescente interesse pelo assunto no ambiente científico. A seguir serão expostos os mecanismos dos ataques por sulfato, com foco nos três principais sulfatos identificados na revisão estruturada.

2.1.1 Mecanismos de ataque por sulfato

O ataque por sulfatos é um processo de deterioração química que ocorre entre os compostos hidratados do cimento, alumina e hidróxido de cálcio, e os íons sulfatos (SO^{4-}) ligados a diferentes cátions, como Ca^{+}, Mg^{+}, NH^{4-} e Na^{+} (SANTHANAM *et al*. 2001). Cada tipo de sulfato age por mecanismos diferentes, e pode desencadear diversos problemas relacionados à durabilidade do material (SAHMARAN *et al*., 2007; WANG *et al.,* 2016; AMIN *et al.,* 2017; SOUZA; MEDEIROS; HOPPE FILHO, 2018).

De maneira geral, a deterioração ocorre na reação dos produtos de hidratação do cimento com íons sulfato presentes no meio, ou com sulfatos presentes em componentes do próprio concreto. As manifestações patológicas dessas reações, quando em presença de umidade, desenvolvem a formação e o crescimento de compostos cristalinos, no interior dos poros do material. Isso contribui para o aparecimento de fissuras no concreto (COLLEPARDI, 2003; ZHANG, CHEN, LV, WANG, & YE, 2013; HIME e MATHER, 1999; FAMY e TAYLOR, 2001).

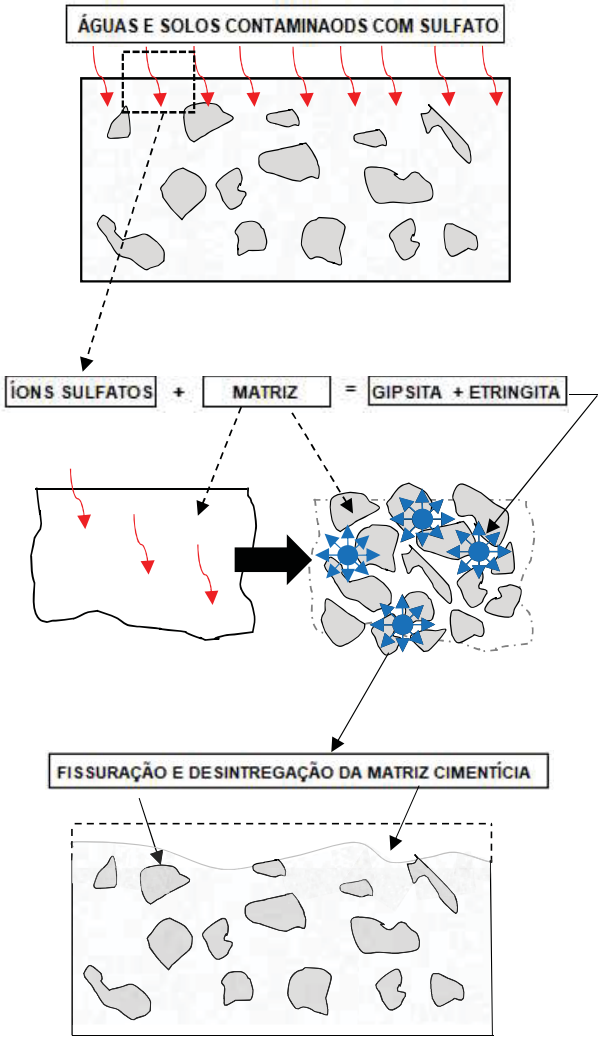
Segundo Skalny (2002) a fonte mais comum de sulfato externo no concreto é a água subterrânea pois nela estão presentes sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio. Já o sulfato de amônio está presente em regiões agrícolas devido ao uso de fertilizantes.

A forma clássica do ataque de sulfatos acontece quando o íon agressivo penetra no interior do concreto reagindo com a pasta de cimento hidratada. Os íons contaminam o interior do concreto através da rede de poros, reagindo com o cálcio para formar gipsita, e com a fonte de cálcio e alumínio para formar etringita. Esses produtos geram expansão degradando a estrutura através do

amolecimento da matriz cimentícia e fissuras, esta última facilita a entrada de mais agentes agressivos, como apresentado na FIGURA 2.2 (BERTOLINI, 2010).

De acordo com o Instituto Americano de Concreto (1992), a gipsita é adicionada ao cimento e é responsável pela manutenção das temperaturas e pelo retardamento das reações de hidratação. Esse composto reage com os aluminatos de cálcio e a água nas primeiras idades, reduzindo o calor de hidratação e, consequentemente, os efeitos decorrentes de retração térmica do concreto. Contudo, teores excessivos de gipsita no cimento, somado à presença de íons sulfato no ambiente, favorecem a formação de novos cristais de gipsita no concreto endurecido, gerando a degradação e a redução da vida útil (CARMONA FILHO, 1998).

FIGURA 2.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EFEITOS DO ATAQUE POR SULFATOS SOBRE O CONCRETO.



FONTE: Adaptado de BERTOLINI (2010).

Os produtos formados pela reação do sulfato são produtos mais volumosos, sendo a gipsita cerca de 9,11 vezes mais volumosa que a portlandita, e a etringita cerca de 2,2 vezes mais volumosa que o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (HOOTON, 1993; AL-AKHRAS, 2006). Com isso, devido ao preenchimento dos poros pelos cristais formados, no início da interação do concreto com o sulfato pode haver um aumento de resistência mecânica, porém, a formação destes cristais continua evoluindo, e acabam posteriormente causando tensões internas no elemento. Essas tensões podem levar à fissuração e outros problemas relacionados a degradação do material (HIME *et al*., 1999, SOIVE *et al*., 2016).

A fissuração aumenta a permeabilidade e, assim, a solução agressiva penetra para o interior do concreto mais facilmente, acelerando o processo de degradação. Em estágios mais graves, as estruturas de concreto podem apresentar problemas estruturais elevados, como o deslocamento de paredes da edificação, devido à pressão horizontal de uma laje em expansão. Com isso, o ataque por sulfato pode se manifestar através da redução progressiva de resistência à compressão, devido à perda de coesão dos produtos de hidratação de cimento (METHA e MONTEIRO, 2014).

No contexto das estruturas de concreto inseridas na indústria de fertilizantes, vários insumos são deixados expostos à superfície de manejo, criando um microclima agressivo à estrutura. Com isso, os silos de armazenamento que produzem fertilizantes à base de amônia são predispostos a ataques químicos (WONG *et al*., 2015; ALEXANDER *et al*., 2013). Esse agente é classificado como uns dos mais agressivos ao concreto, uma vez que desencadeia um ataque ácido-sulfato (MILETIC *et al*., 1998, DIAS *et al*., 2006; BASSUONI e NEHDI, 2012; AMIN 2017).

O efeito do sulfato de amônio é tão severo, que mesmo havendo uma gama de agentes agressivos no meio, como Na_2SO_4, $MgSO_4$, NaCl, KH_2PO_4, seu efeito é notado e predominante (GIRARDI e MAGGIO, 2011), ocorrendo desde expansão até dissolução dos compostos do cimento (MILETIC *et al*. 1998; JAUBERTHIE *et al*. 2003; XIONG *et al*. 2016; AMIN *et al*. 2017; WANG *et al*. 2017). Devido a esse comportamento agressivo, a vida útil da estrutura é consideravelmente reduzida.

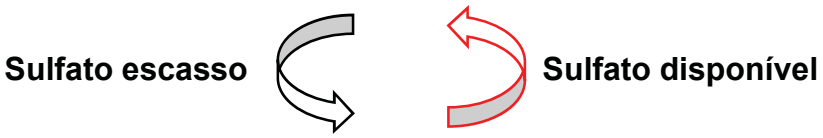
A seguir serão expostos os mecanismos de ataque externo do sulfato de sódio, de magnésio e de amônio.

2.1.1.1 Ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4)

Os primeiros produtos da reação química entre o sulfato de sódio e os produtos hidratados do cimento são a etringita e a gipsita. Esses produtos se formam primeiramente nas regiões próximas à superfície e, por apresentarem características expansivas, produzem tensões internas ao concreto gerando fissuras, conforme já citado. A transformação do monossulfoaluminato em etringita ocorre devido a uma reação de reversão: a etringita, instável, é convertida em monossulfoaluminato, que é o produto final da hidratação do cimento que, em contato com íons sulfatos, altera a condição de equilíbrio. Essa reação tende a retornar ao seu estado inicial, formando novamente etringita conforme a Equação 2.1 e Equação 2.2 (SOUZA, 2006).

$$CaSO_4 + C_3A \rightarrow 6CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O \qquad \text{Equação 2.1}$$

(trissulfoaluminato de cálcio - etringita)

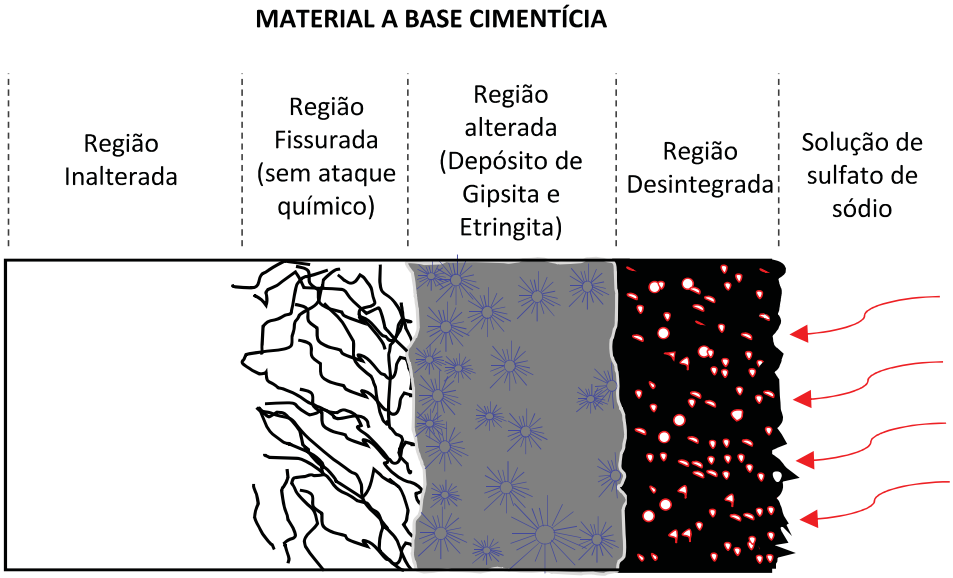


$$CaSO_4 + C_3A \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.12H_2O \qquad \text{Equação 2.2}$$

(monossulfoaluminato de cálcio)

A FIGURA 2.3 apresenta os processos de ataque gerado pelo sulfato de sódio: 1 - a solução de sulfato de sódio penetra para o interior do concreto; 2 - nos poros da matriz de cimento próximas a superfícies, inicia-se a formação de compostos expansivos, etringita e gipsita; 3 – os produtos expansivos preenchem os vazios e geram tensões internas no material, que são suportadas pela região inalterada pela pasta; 4 - os poros não suportam mais os esforços de tração e inicia-se o processo de fissuração.

FIGURA 2.3 – ATAQUE DE SULFATO DE SÓDIO EM BASE CIMENTÍCIA.



FONTE: Adaptado de SOUZA (2006).

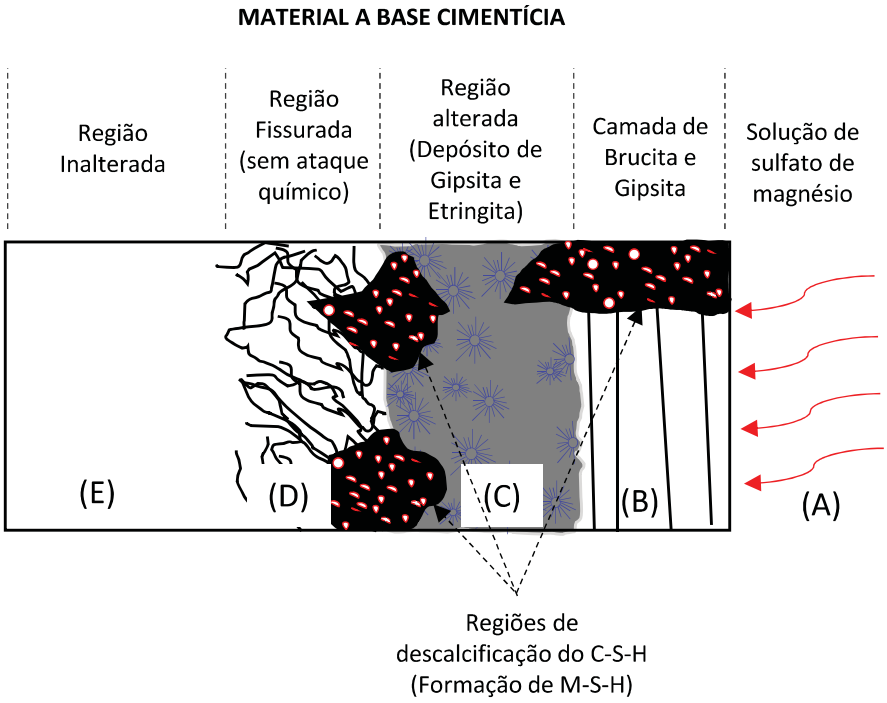
2.1.1.2 Ataque por sulfato de magnésio (MgSO4)

Devido à maior solubilidade do sulfato de magnésio, em comparação ao sulfato de sódio, o seu ataque se torna mais agressivo ao concreto. Tanto o íon SO_4^{2-} quanto o Mg^{2+} interagem rapidamente com a portlandita, formando uma camada superficial composta de brucita e gipsita, com a brucita na parte externa. O principal dano ao concreto desse ataque é a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) para silicato de magnésio hidratado (M-S-H), que é um produto de menor resistência. A degradação do C-S-H nesse ataque é mais evidente do que no ataque por sulfato de sódio, levando à completa degradação da matriz cimentícia e alterações microestruturais do concreto (SANTHANAM, 2001).

A FIGURA 2.4 apresenta os processos de ataque gerado pelo íon sulfato de magnésio: (A) - a solução de sulfato de magnésio penetra para o interior do concreto, formando uma camada de brucita na superfície do material. Forma-se também gipsita junto à camada de brucita; (B) - na formação de brucita o pH da pasta diminui, devido ao consumo de portlandita e, com isso, o C-S-H libera portlandita para elevar o pH, o que colabora para a descalcificação da matriz; (C) - a brucita forma uma barreira na superfície, por ser composta por um gel de baixa permeabilidade, o que dificulta a difusão da solução para a região não

afetada; (D) - há a formação de gipsita e etringita, compostos expansivos, sob a camada de brucita, causando tensões internas, que geram fissuras (semelhante ao ataque por sulfato de sódio); (E) - em algumas regiões há a degradação direta do C-S-H, que resulta em perda da resistência e desintegração da pasta.

FIGURA 2.4 - ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO EM BASE CIMENTÍCIA.



FONTE: Adaptado de SOUZA (2006).

2.1.1.3 Ataque por sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$

Assim como no ataque com ácido sulfúrico, a degradação do concreto pelo sulfato de amônio sofre um ataque combinado de sulfato e ácido em sua reação (Skalny *et al.,* 2002). A reação inicia-se após a difusão dos íons de fonte externa na superfície do concreto e, a partir disso, começa a interação do sulfato de amônio com os produtos hidratados da pasta de cimento. Basicamente, esse ataque atua no hidróxido de cálcio (portlandita) e forma a gipsita; e nos aluminatos, formando etringita, ambos causando expansão.

O sulfato de amônio interage com o hidróxido de cálcio (principal regulador do pH no concreto) e libera amônio gasoso. Essa reação irá permanecer ativa até que todo o hidróxido de cálcio (portlandita) seja completamente consumido, resultando na diminuição do pH existente. O consumo do hidróxido de cálcio

reduz o pH interno do concreto desestabilizando a matriz cimentícia que, por sua vez, libera íons de cálcio para aumentar o pH (SKALNY *et al*., 2002). Em paralelo à reação com o hidróxido de cálcio, o sulfato de amônio reage com a fase C-S-H, inicialmente causando a diminuição da relação Cálcio/Sílica e, eventualmente, pode ocorrer uma conversão em sílica hidratada amorfa, conforme mostrado na Equação 2.3, Equação 2.4 e Equação 2.5 (SKALNY *et al*., 2002; AMIN, 2017).

$$NH^{4+} \leftrightarrow NH_3 + H^+ \qquad \text{Equação 2.3}$$

$$Ca(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_3 \qquad \text{Equação 2.4}$$

$$xCa.SiO_2.aq + x(NH_4)_2SO_4 + xH_2O \rightarrow SiO_2.aq + xCaSO_4.\ 2H_2O + 2xNH_3 \qquad \text{Equação 2.5}$$

Devido a redução do pH, as fases AFm e AFt tornam-se instáveis e convertem-se em gipsita e sulfato de alumínio. Porém, em regiões mais internas da matriz cimentícia, nas quais o pH ainda é elevado, pode ocorrer a formação de etringita (SKALNY *et al*., 2002).

A reação descrita está associada à perda de resistência mecânica do material, desencadeada pela redução do pH da solução dos poros na matriz cimentícia (MILETIC E ILIC, 1997; SKALNY *et al*., 2002). A FIGURA 2.5 apresenta amostras de concreto com um ano de exposição em solução com concentração de 5% de sulfato de amônio.

FIGURA 2.5 - AMOSTRAS DE CONCRETO APÓS 365 DIAS DE EXPOSIÇÃO EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO COM CONCENTRAÇÃO DE 5%.

FONTE: Adaptado de AMIN (2017).

2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A DURABILIDADE DO CONCRETO FRENTE AO ATAQUE DE SULFATO

De maneira geral, o grau de severidade do ataque depende do tipo e teor de sulfatos em contato com o concreto, e das características do concreto. Assim, a agressividade do ambiente aumenta na medida em que se eleva a concentração de sulfatos e, além disso, quando dissolvidos em água, esses íons são mais agressivos. Os efeitos dos ataques podem ser influenciados também devido à presença de um ou mais agentes agressivos, temperatura do meio, ciclos de molhagem e secagem, e efeitos de tensão mecânica (RIBEIRO *et al*., 2014). A composição do concreto, a porosidade e a permeabilidade também possuem um papel importante no processo de degradação por ataque de sulfato.

Com relação à composição do concreto, estudos afirmam que cimentos com baixo teor de C_3A (menos de 8%) e cimentos que incorporam adições minerais que consomem portlandita (CH), através das reações pozolânicas, geralmente apresentam alta resistência a sulfatos, mas não são completamente imunes a esse tipo de ataque (SKALNY, 2002; METHA e MONTEIRO, 2014; BASSUONI e NEHDI, 2012; AMIN, 2017; IKUMI *et al*., 2019).

BASSUONI e NEHDI de (2012) analisaram 23 traços de concreto imersos em solução de sulfato de amônio, com 5% de concentração. Em geral, a interação do sulfato de amônio com a pasta cimentícia hidratada levou à perda de coesão, aumento de volume, fissuração e fragmentação. Nas séries com cimento que apresentavam baixo teor de C_3A, a ação dos íons foi reduzida devido à menor formação de etringita e, consequentemente, houve menor expansão. Os autores afirmam que a utilização de materiais cimentícios em algumas amostras aumentou a resistência à solução agressiva. As adições reagiram com a portlandita e água, produzindo uma matriz cimentícia (C-S-H) mais estável.

Um estudo realizado por Amin (2017) afirma que a resistência do concreto exposto à solução de sulfato de amônio, com 5% de concentração, é uma função da penetrabilidade física, quantidade de C_3A no cimento e do teor de portlandita disponível para reações químicas na pasta hidratada.

Os resultados demonstraram que o cimento sem uso de adição mineral apresentou maiores índices de penetrabilidade e de C_3A, facilitando a migração de íons sulfato em direção ao núcleo interno e, consequentemente, a formação de produtos expansivos, tal como gipsita e etringita. Já o cimento com uso de adições minerais apresentou menor penetrabilidade e teor de portlandita. A degradação dessas amostras se deu principalmente pelo amolecimento e por fissuras, ao invés de expansão. Os autores finalizam seus estudos afirmando que as amostras com 5% de sílica ativa apresentaram resistência maior, quando inseridas em solução de sulfato de amônio, devido a redução da permeabilidade e pela menor quantidade de portlandita disponível para reagir com o sulfato de amônio.

Com relação à permeabilidade do concreto, a mesma depende da facilidade de penetração de líquidos ou gases em um meio poroso submetido a uma determinada pressão (BAROGHEL-BOUNY, 2004; MEDEIROS, 2008).

Devido às propriedades microestruturais, o concreto é convencionalmente um material de baixa permeabilidade. Como exemplo, a faixa usual de permeabilidade para a água é em torno de 10^{-20} m², e valores reduzidos podem ser obtidos com uso de adições minerais (BAROGHEL-BOUNY, 2004; CYR, 2013).

A relação água/cimento e o tempo de cura influenciam na permeabilidade de materiais à base de cimento. De um modo geral, esses dois parâmetros são mais importantes em relação às variações de permeabilidade do que o efeito da substituição parcial de cimento por adição mineral (CYR, 2013).

Já com relação à permeabilidade, na pasta de cimento endurecida, em qualquer estágio durante o processo da hidratação, o tamanho e a continuidade dos poros controlarão o coeficiente de permeabilidade (METHA e MONTEIRO, 2014).

A pasta endurecida apresenta uma estrutura heterogênea composta por uma fase sólida, vazios e água. Os vazios são classificados por Mehta e Monteiro (2014) em: espaço interlamelar na matriz do C-S-H; poros pequenos e irrelevantes para o comprometimento da resistência e na permeabilidade; vazios capilares, devido ao espaço não ocupado pelo cimento; e ar aprisionado ou

incorporado, que são espaços maiores que os vazios capilares e tendem a afetar a resistência mecânica.

Com relação à estrutura porosa de uma pasta de cimento, a mesma é composta por dois tipos principais de poros (CYR, 2013):

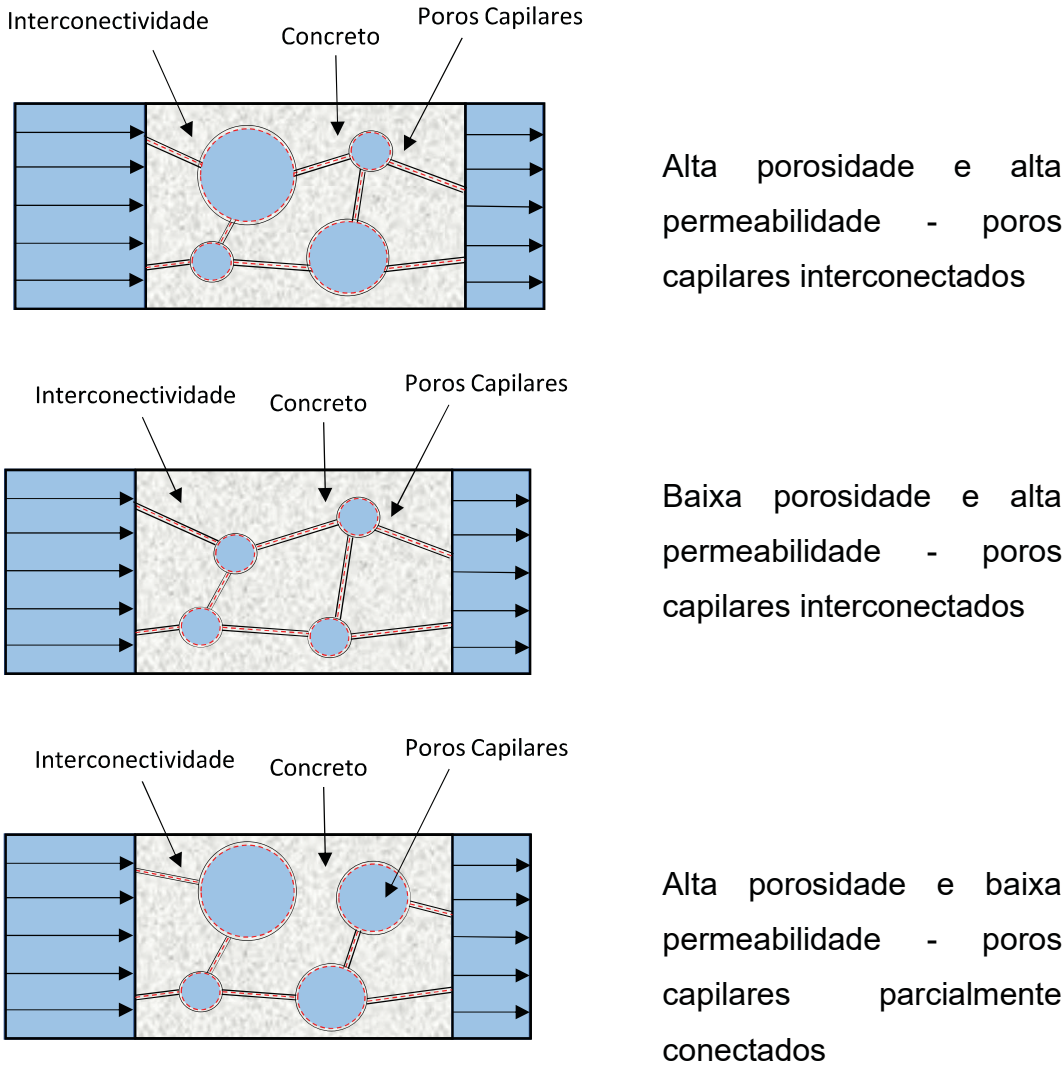
- Poros capilares – com dimensão aproximada entre 200 e 700 nm, são resultado dos espaços que não foram preenchidos pelos produtos de hidratação. A quantidade desses poros depende do grau de hidratação e da relação água/cimento (a/c) da mistura;

- Poros de gel – com dimensão aproximada entre 3 e 30 nm, são os espaços interlamelares nos hidratos.

Os poros capilares, com maior dimensão, desempenham um papel importante nas propriedades de transporte de líquidos ou gases no concreto. Com isso, o desempenho e a durabilidade, dependem da estrutura desses poros, especialmente da interconectividade da rede capilar (NEVILLE, 2016).

Pesquisas mostram que o uso de adições minerais na dosagem, como cinzas, escórias, metacaulim e sílica ativa, contribuem para o aumento da resistência do concreto à entrada de agentes agressivos, pela redução da permeabilidade e do coeficiente de difusão. A FIGURA 2.6 apresenta a relação entre a porosidade e a permeabilidade (MEDEIROS *et al.,* 2012; PEREIRA *et al.,* 2013; GHAFOORI *et al.,* 2015; MEDEIROS *et al.,* 2017).

FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO DE MATERIAIS COM DIFERENTES TIPOS DE POROSIDADE E PERMEABILIDADE.



FONTE: Adaptado de BIPARVA (2010).

2.2.1 Uso de adições em concreto para mitigação de agentes agressivos

A durabilidade dos materiais à base de cimento é influenciada pela dificuldade dos agentes agressivos penetrarem na rede de poros do concreto. A dosagem de um concreto durável requer uma redução da porosidade e da permeabilidade (NEVILLE, 2016).

A utilização de adições minerais é um alternativa para melhorar as características do concreto, tais como porosidade e permeabilidade. Os

principais impactos, em comparação com amostras de controle, ocorrem no tamanho e na distribuição dos poros, e também na redução da espessura da zona de transição (CYR, 2013).

Com isso, o uso de adições com reatividade pozolânica pode mitigar ou retardar o processo de degradação da reação por sulfatos. Os materiais pozolânicos são silicosos ou sílico-aluminosos que, quando finamente moídos, e na presença de água e $Ca(OH)_2$, reagem e formam compostos aglomerantes (MONTANHEIRO, 2003). As principais características dessa reação são os efeitos físicos e químicos. Os efeitos químicos ocorrem devido à adição pozolânica consumir a portlandita presente na pasta de cimento hidratada, e formar de uma matriz cimentícia (C-S-H) mais estável. O efeito físico ocorre devido ao tamanho das partículas das adições, pois as mesmas possuem tamanho menor que a partícula do cimento, preenchendo, com isso, os vazios.

Assim, o efeito da granulometria do cimento e da adição melhoram o empacotamento das partículas, formando uma matriz mais densa e com uma permeabilidade reduzida (MILETIC *et al.,* 1999; ROZIÈRE *et al.,* 2009; DAVE, 2013; GHAFOORI *et al.,* 2015; HOPPE FILHO *et al.,* 2015; XIONG *et al*., 2016).

Segundo Taylor (1997), o cimento Portland comum, com substituição parcial por escória, pode ter sua resistência aumentada em cerca de 65%, quando submetido ao ataque por Na_2SO_4. Isso ocorre devido à menor disponibilidade de hidróxido de cálcio (portlandita) e à formação de uma matriz cimentícia secundária mais resistente, se comparado a cimentos sem adição. Outras conclusões desse estudo indicam que o período de cura é importante para a resistência do concreto. Foi verificado também que amostras com adição de cinza volante, com um período de cura de 12 semanas, antes da transferência para a solução agressiva, retardou drasticamente o tempo para ocorrer a fissuração, contudo, em amostras com adição de cinza volante com período de cura menor (uma semana), ocorreu expansão em um período de tempo muito mais rápido do que em amostras sem o uso de adição.

HOPPE FILHO *et al*. (2015) avaliaram a possível mitigação do ataque por íons sulfato com adições minerais na composição do material. Amostras de argamassa foram moldadas utilizando cimento CPV – ARI (referência) com substituição parcial de cimento (10% em massa) por sílica ativa, metacaulim,

sílica de casca de arroz, fíler calcário e quartzoso, e resíduo de cerâmica vermelha com diferentes finuras. O desempenho foi avaliado a partir da variação dimensional de barras de argamassa, conforme descrito na NBR 13.583. Os autores afirmam que a argamassa de referência apresentou elevada expansão, bem como as que continham metacaulim, fíler calcário e resíduo de cerâmica vermelha, independentemente da distribuição granulométrica. Já a utilização de sílica ativa, sílica de casca de arroz ou fíler quartzoso, na composição do material, reduziu a expansão a valores aceitáveis, atribuindo resistência ao ataque por sulfatos às argamassas.

Outro estudo, realizado por Souza *et al.*, (2018), buscou analisar amostras de argamassas dosadas com cimento resistente ao sulfato “RS” (CP V – ARI RS) frente ao ataque por sulfatos de sódio e de magnésio. O acompanhamento da análise de desempenho das amostras foram avaliadas através da expansão linear, resistência à tração na flexão e de resistência à compressão. Os autores afirmam que o cimento RS cumpre as exigências estabelecidas por normas quanto à composição química e quanto à resistência ao sulfato de sódio, porém, para o sulfato de magnésio, o cimento RS foi prejudicial às argamassas, pincipalmente nas avaliações de resistências mecânicas. Isso indica que este cimento RS não é uma boa opção para exposição ao $MgSO_4$.

Para estudos referentes ao ataque por sulfato de amônio, a pesquisa estruturada realizada, descrita no item 2.1, resultou em quatro trabalhos, referentes à adição mineral de elevada reatividade em solução de sulfato de amônio, conforme demonstrado na TABELA 2.1. Com isso, verifica-se que não existem muitas pesquisas para mitigar a degradação do ataque de sulfato de amônio com materiais cimentícios suplementares (SCM).

Ao final da pesquisa não foi encontrado o uso de sílica da casca de arroz como possível mitigador da reação, evidenciando o ineditismo do presente trabalho sobre o tema.

Os artigos da TABELA 2.1 apresentam pesquisas com foco em diversos tipos de adições minerais para mitigar a degradação do concreto, e as mesmas utilizaram solução de sulfato de amônio com diferentes concentrações.

TABELA 2.1 - RESUMO DE ESTUDOS SOBRE MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO POR ATAQUE DE SULFATO DE AMÔNIO USANDO ADIÇÕES MINERAIS.

Referência	Sílica ativa	Cinza volante	Metacaulim	Sílica de casca de arroz	Outras adições
Mbessa, 2001	X		X		X
Bassuoni & Nehdi, 2012	X	X			X
Miletić *et al.,* 2009		X			
Amin, 2017	X	X			X
Presente trabalho	X			X	

FONTE: A autora, 2022.

Com relaçao aos trabalhos citados na TABELA 2.1, Mbessa e Péra (2001) analisaram os mecanismos de degradação de amostras de concreto de alta resistência (100 MPa). As amostras foram inseridas em solução de sulfato de amônio com concentração de 20%. Como substituição parcial do cimento (10%) estes autores utilizaram metacaulim, sílica ativa e escória granulada do setor da indústria de ligas de ferro. O processo de deterioração foi monitorado através de ensaios mecânicos (resistência à compressão), ensaios dimensionais (expansão) e de perda de massa, antes e após o ataque com sulfato de amônio. A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O ensaio acelerado consistiu em submeter as amostras a ciclos de molhagem e secagem. Segundo os autores, não foi observado expansão após seis ciclos de degradação, e o ataque químico foi limitado a uma zona superficial de 5 mm de espessura. O ataque com sulfato de amônio permaneceu muito superficial. Produtos expansivos, como a gipsita, não foram encontrados no núcleo das amostras. Os autores concluem que o concreto de alta resistência (classe 100) é durável em uma solução de sulfato de amônio a 20% devido à sua baixa porosidade e permeabilidade.

No trabalho de Bassuoni e Nehdi (2012) foram avalidos 23 traços de concreto imersos em solução de sulfato de amônio, com 5% de concentração. As amostras foram imersas em solução agressiva por até 54 semanas. As amostras foram divididas em três grupos, conforme a TABELA 2.2.

TABELA 2.2 – METODOLOGIA APLICADA NA PESQUISA

Séries	Cimento resistente a sulfato	Cimento CPV-ARI	Uso de adições	Uso de incorporador de ar	Uso de fibras
GRUPO A	x	x	x		
GRUPO B	x	x	x	x	
GRUPO C	x	x	x	x	x

FONTE: Adaptado de Bassuoni e Nehdi (2012).

Nas séries com uso do cimento CPV-ARI, a substituição parcial de cimento foi dividida em 4 combinações. Na primeira foi utilizada, a proporção de 92% de CPV-ARI e 8% de sílica ativa. Na segunda foi utilizada 50% de CPV-ARI, 5% de sílica ativa e 45% escória. Na terceira foi utilizada 50% de CPV-ARI, 15% de fíler calcário, 20% de escória e 15% de cinza volante. Por fim, na quarta combinação foi utilizada 50% de CPV-ARI, 5% de sílica ativa, 25% de escória e 20% de cinza volante. Também foi moldado uma série com 100% do cimento CPV-ARI. O estudo destaca que as substituições utilizando 3 e 4 combinações de adições melhoraram a resistência ao ataque de sulfato de amônio. Os autores afirmam que o sulfato de amônio causa um ataque combinado ácido-sulfato, caracterizado por decomposição/amolecimento associado à expansão, rachaduras e fissuras. A incorporação de ar mitigou a expansão das amostras na maioria dos casos. O cimento resistente ao sulfato reduziu a expansão das amostras em comparação ao CPV-ARI, porém, ambos foram vulneráveis à degradação pela solução de sulfato de amônio. A incorporação de fibras melhorou a integridade geral das amostras na solução de sulfato de amônio. Contudo, a partir do início da primeira fissura, a resistência à flexão diminuiu significativamente após a exposição na solução agressiva. Os autores finalizam afirmando a necessidade de trabalhos futuros devido ao comportamento distinto dos cimentos em solução de sulfato de amônio. Com isso seria possível uma melhor compreensão da velocidade entre os processos degradação.

No estudo de Miletić *et al.*, (2009) foi realizada uma análise crítica da equação que estima o progresso da degradação de vários materiais de construção. O artigo sugere um modelo matemático mais aprimorado, particularmente para a modelagem com sulfato. Para isso, foram realizadas modelagens computacionais com duas amostras de cimento Portland, e duas

amostras de cimento Portland com 30% de cinza volante. As amostras foram imersas em uma solução com 10% de sulfato de amônio. O trabalho conclui que as amostras com adição de cinzas volantes são mais resistentes à corrosão por sulfato de amônio.

Já Amin (2017) investigou as características físico-mecânicas, e microestruturais, de amostras de concreto com várias combinações de adições minerais. Os cimentos utilizados foram o de uso geral (GU) e o cimento calcário (PLC). As adições utilizadas foram cinzas volantes, sílica ativa e nanossílica. As amostras ficaram imersas em solução de 5% de sulfato de amônio por um período de 12 meses. Os resultados revelaram que a escolha do cimento e o uso de adições minerais no traço podem mitigar a deterioração da matriz cimentícia. Porém, ainda foi verificado degradação nas séries, com diferentes velocidades de propagação. As séries com substituição parcial de cimento foram as que mais apresentaram resistência frente ao ataque de sulfato de amônio. As combinações com duas adições compreendendo 5% de sílica ativa, 5% de nanossílica ou 30% de cinza volante, melhoraram particularmente a resistência do concreto a esse tipo de ataque químico. O autor afirma que as manifestações patológicas predominantes podem ser caracterizadas por composição, expansão, fissuração e fragmentação. A gravidade irá depender do tipo de composição entre o cimento e as adições minerais. De modo geral, os resultados indicam que a resistência do concreto exposto ao sulfato de amônio é uma função da penetrabilidade física, quantidade de C_3A no cimento e teor de portlandita disponível para reações químicas na pasta hidratada. Também depende do volume de C-S-H vulnerável a decomposições/descalcificação pelos íons NH_4^+. O autor finaliza afirmando que as amostras referências com 100% de cimento GU mostraram expansão e perdas significativas das propriedades mecânicas, após 12 meses de exposição. O cimento PLC com uso de adições apresentaram desempenho semelhante ou ligeiramente melhor do que as amostras com cimento GU.

Diante desse contexto apresentados nos trabalhos realizados relacionados ao sulfato de amônio, o presente trabalho investigou o efeito da substituição parcial do cimento Portland, por duas adições pozolânicas, para mitigar ataques externos de sulfato de amônio. A relevância desta pesquisa é

reforçada pelo fato de atualmente não existir na literatura um modelo aplicado para minimizar o ataque de sulfato de amônio, e o seu mecanismo de deterioração. Além disso, o uso de materiais suplementares para mitigar os efeitos deletérios do sulfato de amônio no concreto ainda é um elemento de dúvida e contradição nos estudos (BASSUONI e NEHDI, 2012; MILETIC *et al*., 2009; AMIN, 2017)

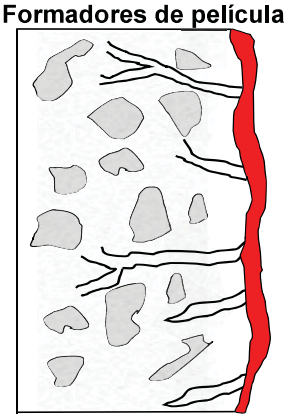
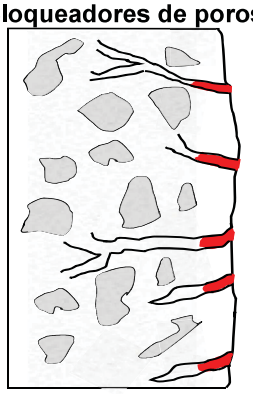
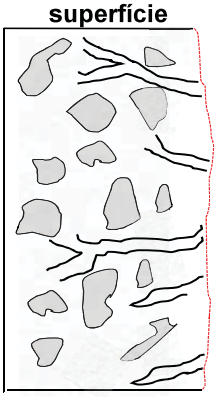
Devido à natureza complexa dos mecanismos de degradação do ataque de sulfato de amônio ao concreto se faz necessário o levantamento de uma quantidade maior de dados experimentais. A modelagem das funções interrelacionadas pode ser importante para uma compreensão dos mecanismos de degradação. Outro ponto importante é que não existem padrões específicos para cada tipo de sulfato e, na maioria dos casos, os padrões são apenas para o sulfato de sódio.

2.2.2 Tratamentos de superfície

Com relação aos materiais utilizados na proteção de superfície, os mesmos podem ser classificados em três grupos: hidrofugantes de superfície, bloqueador de poros e formadores de películas. A FIGURA 2.7 apresenta a superfície do concreto e os mecanismos de proteção fornecido por vários materiais de tratamento de superfície, segundo essa classificação.

Os tratamentos de superfície de concreto tem como principal objetivo formar uma barreira e impedir que agentes agressivos penetrem para o interior do concreto, aumentando assim a durabilidade e vida útil das estruturas (GARBACZ *et al*., 2013; SHEN *et al., 2019*). Os autores (AGUIAR *et al*., 2008; SONG *et al*., 2008; SULEIMAN *et al*., 2014; PAN *et al*., 2017) afirmam que determinados materiais utilizados como barreira de superfície no concreto podem reduzir a porosidade, a absorção capilar e aumentar a resistência do concreto em ambientes agressivos.

FIGURA 2.7 –MECANISMO DE PROTEÇÃO FORNECIDO POR VÁRIOS MATERIAIS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.

Categoria	Descrição	Características
Formadores de película 	Formam um filme contínuo na superfície do concreto. Exemplo: Tintas e vernizes	▪ Redução da carbonatação; ▪ Redução da lixiviação; ▪ Redução da permeabilidade e difusividade a sais solúveis; ▪ Redução do surgimento de mofo e inibição do crescimento de fungos e bactérias. ▪ Não permitem a secagem do concreto úmido; ▪ Alteração da estética original do concreto, conferindo brilho ou cor a superfície; ▪ Requerem superfície uniforme e homogênea,
Bloqueadores de poros 	Reage com certos constituintes solúveis do concreto e forma produtos insolúveis. Exemplo: Silicatos	▪ Precipitação de SiO_2 nos poros; ▪ Formação de um gel expansivo; ▪ Reação dos silicatos com o hidróxido de cálcio presente nos poros formando silicato de cálcio hidratado.
Hidrofugantes de superfície 	(Camada hidrofóbica que reveste os poros e a superfície) Repele a água do concreto. Exemplo: Silanos (penetram facilmente mesmo em substratos pouco permeáveis); Siloxanos (Menor poder de penetração - em relação ao silano)	▪ Dependendo do tipo de substrato, os hidrofugantes podem penetrar a profundidades superiores a 10 mm ▪ Repelem água pela transformação das forças capilares dos poros superficiais, de positivas (sucção) para negativas (repelência).

FONTE: Adaptado de MEDEIROS e HELENE (2009).

Existe uma grande variedade de produtos de tratamento de superfície disponíveis no mercado, entretanto, poucos estudos referenciando a aplicação dos mesmos como proteção no concreto. Isto torna difícil a correta seleção de um material adequado para o uso em superfície cimentícia em ambientes agressivos. Particularmente ao concreto exposto ao ataque de sulfato a literatura apresenta poucos estudos referenciando o tema (LIU & VIPULANANDAN, 2001;

VIPULANANDAN, C., 2002; SONG *et al.*, 2008; SULEIMAN *et al.*, 2014; *PAN et al.,* 2017; SHEN *et al.*, 2019).

Em ambientes com contaminação de sulfatos e cloretos, os silanos e siloxanos estão sendo estudados com o objetivo de aumentar a durabilidade dos elementos de concreto. Outro tipo de produto de proteção de superfície, os silicatos, também estão em estudo, porém, o número de publicações é menor, devido a não possuir a propriedade hidrofóbica que os silanos e siloxanos apresentam (MEDEIROS *et al.,* 2012; SULEIMAN; SOLIMAN; NEHDI, 2014; CAI *et al.,* 2016).

Pesquisas (PIGINO *et al*., 2012; SANDROLINI *et al*., 2012; HOU *et al.,* 2016; GUO *et al.,* 2018) mostram que um tipo de silicato de etila, também denominado tetraetilortossilicato (TEOS), tem sido aplicado em materiais de construção porosos (antigos) devido a formação de sílica no interior dos poros. Com isso, o TEOS tem o efeito de restaurar parcialmente a matriz cimentícia natural perdida durante os processos de intemperismo aumentando a resistência mecânica. Esse tipo de silicato possui a capacidade de penetrar facilmente na superfície devido a sua baixa viscosidade (ZÁRRAGA *et al.,* 2010*;* SANDROLINI *et al.*, 2012; PIGINO, *et al.*, 2012). Além disso, têm mostrado certa propriedade hidrofóbica, além da capacidade de bloquear os poros e de formar C-S-H (SANDROLINI *et al*., 2012; GUO *et al.,* 2018).

Após a aplicação do TEOS na superfície do concreto ocorrem duas reações a hidrólise e a polimerização, que ocorrem simultaneamente. A primeira reação envolve a hidrólise (pela água nos poros e pelo vapor de água da atmosfera) para formar silanol e etanol. Em seguida, ocorre um processo de desidratação/condensação na qual a sílica hidratada sofre polimerização para formar o gel de sílica, que por sua vez precipita nos poros do material reduzindo a porosidade do concreto (SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al*. 2015). Com isso, a sílica reage com o hidróxido de cálcio, no concreto, formando C-S-H, que é responsável pelas propriedades mecânicas do material (MOSQUERA *et al.,* 2008; SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al*., 2015, GUO *et al*., 2018).

Com relação ao ataque por sulfato, a pesquisa estruturada realizada, citada no item 2.1, não encontrou estudos que analisaram o desempenho de amostras de concreto, imersas especificamente em solução de sulfato de amônio com uso de tratamento de superfície. Essa é uma evidência de que se trata de um item de inovação do presente trabalho.

Os estudos encontrados são baseados em tratamentos de superfície como agente de mitigação do concreto em ambientes agressivos de sulfato de sódio. Os tratamentos são a base de silicatos, TEOS, silanos e siloxanos, e formadores de película.

A TABELA 2.3 apresenta os estudos encontrados na pesquisa estruturada e os principais tipos de tratamento de superfície para amostras de concreto inseridas em ambiente agressivo de sulfato de sódio.

TABELA 2.3 - RESUMO DE ESTUDOS SOBRE MITIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO USANDO DIVERSOS TIPOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.

Referências	**Bloqueadores de poros**	**TEOS**	**Hidrofugantes de superfície**	**Formadores de película**
Song *et al*., (2008)				♣
Aguiar *et al*., (2008)			♣	♣
Suleiman *et al*., (2014)			♣	♣
Hou *et al*., (2016)		♣		
Guo *et al., (*2018)	♣	♣	♣	
Shen *et al*., (2019)			♣	
Presente Estudo		☆	☆	

Legenda

♣	Sulfato de sódio	☆	Sulfato de amônio

FONTE: A autora, 2022.

Quanto ao teor dos trabalhos, foram encontrados artigos com foco em diversos tratamentos de superfície que buscam o aumento da durabilidade de elementos de concreto em ambientes agressivos. Em um desses trabalhos Song *et al*., em 2008, apresentaram um novo método para melhorar a resistência do concreto ao sulfato através do tratamento de superfície com uma resina super absorvente sintetizada. A solução é embebida nos poros capilares do concreto

endurecido e através de uma reação o material absorve água e expande. Após, os poros capilares são preenchidos e isso reduz a sua conectividade, reduzindo a penetração de sulfato. A solução agressiva utilizada foi de sulfato de sódio com concentração de 5%. As amostras foram comparadas antes e depois de serem tratadas. As características de degradação provocada pelo sulfato nas amostras foram confirmadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os resultados dos testes de laboratório indicam que o tratamento apresenta uma alta taxa de aumento de volume e isso indica que a resina aderiu aos poros capilares da amostra reduzindo a penetração do SO_4^{2-}.

No estudo publicado por Aguiar *et al*., (2008), foram avaliados agentes hidrofóbicos de superfície (silicone) e formadores de película (acrílicos e epóxi). Os resultados obtidos indicam que o desempenho geral da resina epóxi foi melhor do que os outros tipos de materiais de proteção em amostras submetidas ao ataque por sulfato de sódio e cloreto.

Suleiman *et al., (*2014) apresentaram um estudo com concreto convencional, com a/c de 0,45 e 0,60, utilizando adições minerais com a substituição parcial de cimento (cinza volante) com exposição acelerada em sulfato de sódio (concentração de 5%). Foram utilizados quatro tipos de tratamento de superfície: silano (repelente à água), solução acrílica (selador acrílico) e epóxi (membrana). Após realizado o revestimento, as amostras permaneceram imersas por seis meses com 40% da altura em contato com a solução agressiva. Os autores concluíram que a redução da relação a/c melhorou o desempenho dos concretos expostos no ambiente agressivo. Independentemente do tipo da cura, dois tratamentos de superfícies foram adequados para a proteção das amostras expostos ao ambiente agressivo: epóxi e o silano.

Hou *et al*., (2016) analisaram amostras de argamassa de cimento Portland, em especial a um constituinte crítico que influencia na durabilidade de estruturas a base de cimento, a portlandita. Aproveitando as vantagens da hidrólise in situ do tetraetoxissilano, TEOS, e o consumo in situ de CH na superfície do material à base de cimento endurecido, esse trabalho avaliou os efeitos do tratamento com TEOS na durabilidade relacionada ao CH, ou seja, a resistência de lixiviação de cálcio e de ataque de nitrato de amônio e sulfato de

sódio. Os resultados sugerem que o TEOS pode penetrar em material à base de cimento mais facilmente do que a água. A análise termogravimétrica mostrou que o TEOS consumiu a portlandita da superfície da amostra, o que resultou em um material mais resistente. Os resultados de DRX mostraram que a formação de gipsita na superfície de material à base de cimento, imerso em solução de Na_2SO_4, poderia ser reduzida pelo consumo de portlandita com o uso do TEOS. O autor conclui que o consumo da portlandita com o uso do TEOS, na superfície das amostras, aumentou a resistência à compressão das amostras mostrando seu potencial para tratamento de superfície de material à base de cimento endurecido.

Já GUO *et al.,* (2018) aplicaram três tipos de tratamentos de superfície (TEOS, Na_2SiO_3 e silano) para avaliar os efeitos sobre a durabilidade de amostras de concreto. O desempenho das amostras foi analisado investigando a resistência à compressão, a taxa de absorção de água, a carbonatação, a penetração de cloretos e o ataque por sulfato de amostras de concreto. Os resultados indicaram que o uso do TEOS diminuiu a degradação do concreto, com redução de 49,0% da taxa de absorção de água, 28,5% na profundidade de penetração do íon cloreto e 20% do grau de carbonatação, em relação à amostra controle. Enquanto os valores correspondentes de 42%/80%, 39%/71% e 23%/10% de amostras tratadas com Na_2SiO_3/silano. A resistência à compressão e a observação visual mostraram que as amostras tratadas por TEOS exibiram o melhor desempenho para exposição ao longo prazo em de solução de sulfato de sódio (concentração de 5%) quando comparada com amostras tratadas com silano e Na_2SiO3. Os autores concluem que o TEOS reduz a deterioração da superfície dos materiais à base de cimento em um ambiente de sulfato, bem como, reduz o grau de carbonatação das amostras. Já o Silano é o mais benéfico na redução da água taxa de absorção de água.

Shen *et al*., (2019) avaliaram amostras de concreto com tratamento de superfície a base de silano em ambiente com sulfato de sódio. Foram analisados três tipos de produtos comerciais a base de silano. Os parâmetros analisados foram: alterações de aparência, ângulos de contato, resistência à compressão, profundidade de penetração e distribuições de tamanho de poros. Foi realizado um envelhecimento acelerado para obter uma compreensão abrangente do

desempenho das amostras. Os resultados sugeriram que os três produtos comerciais apresentaram características protetoras com pouca alteração na aparência.

Conforme já citado, atualmente não existe um procedimento adequado utilizando um tratamento de superfície específico para ataques por sulfato de amônio (AGUIAR *et al.,* 2008; SONG *et al.,* em 2008; SULEIMAN *et al.,* 2014; HOU *et al.,* de 2016; GUO *et al.,* de 2018; IKUMI *et al.,* 2019). Os resultados obtidos em novos estudos podem orientar estratégias alternativas para os projetos futuros de materiais cimentícios mais duráveis submetidos ao ataque externo por sulfato de amônio.

2.3 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DO CONCRETO FRENTE AO ATAQUE DE SULFATOS

Existem vários parâmetros que podem ser monitorados para estudar a evolução da degradação do concreto frente ao ataque por sulfatos. Os mais utilizados, segundo a literatura, são o acompanhamento da variação dimensional e a variação da resistência mecânica (AZIZ *et al*., 2013; SOUZA, 2016; AMIN e MASSUONI, 2017; TENNICH *et al.,* 2017). Também é possível o acompanhamento da redução ou aumento de massa do concreto, devido às reações químicas do material, contudo, essa investigação só é perceptível em idades mais avançadas, quando o concreto apresenta elevada degradação.

As avaliações microestruturais também são realizadas, cujo objetivo é avaliar a morfologia e a microtextura das amostras de concreto e, em especial, caracterizar a ocorrência da formação de produtos expansivos, entre outras reações químicas deletérias ao concreto. Já para a análise da corrosão das armaduras é possível aplicar técnicas eletroquímicas para o diagnóstico do concreto armado. A seguir serão apresentados os principais métodos de ensaios em amostras de concreto frente ao ataque por sulfatos.

2.3.1 Variação dimensional linear (expansão)

No processo de ataque por sulfatos ocorrem reações com os produtos hidratados do cimento, formando produtos que tendem a ocupar volumes maiores do que os compostos originais, podendo levar à expansão e até ruptura do material.

A avaliação da variação dimensional linear é determinada com o procedimento indicado na NBR 13583 (ABNT, 2014). Para tal, a norma determina que se deve elaborar argamassas com proporção de materiais secos de 1:3,2 (em massa de cimento/agregado miúdo), sendo a areia, necessariamente, areia normal brasileira conforme a NBR 7212 (ABNT, 2015), dividida em ¼ para cada fração granulométrica. A relação água/cimento deve ser igual a 0,60. A dimensão dos corpos de prova prismáticos de argamassa deve ser de 25 x 25 x 185 mm e, após a moldagem, devem ser mantidos em câmara úmida com temperatura de 23 ºC por um período de 40 a 48 horas. Após esta primeira etapa, os corpos de prova devem ser mantidos em cura submersa em água saturada com cal por 12 dias. Ao final desta etapa, deve-se medir o comprimento inicial dos corpos de prova, com auxílio de um pórtico padrão com extensômetro. Após isso, as amostras são imersas e mantidas em solução de sulfato de sódio na concentração de 100 g/L de solução durante 42 dias na temperatura de 40 °C.

As medições devem ser realizadas no 14°, 28° e 42° dia de exposição. A variação dimensional direta para cada idade e para cada série é calculada conforme a Equação 2.6.

$$\Delta L = \frac{L_x - L_i}{L_g} \text{ x } 100 \qquad \text{Equação 2.6}$$

Onde:

- ∆L = variação do comprimento na idade de avaliação (%);
- Lx = média das leituras na idade de avaliação (%);
- Li = leitura inicial antes da exposição à solução agressiva (%);

- Lg = comprimento da barra padrão do aparato (mm).

Nas idades de ensaio, devem ser realizadas avaliações visuais nas amostras e devem ser registrados quaisquer anomalias apresentadas pelas amostras, tais como:

- Fissuração;
- Desagregação parcial, total ou empenamento das barras;
- Evaporação da água das soluções, com necessidade de complementação.

Atualmente, a NBR 13583 não estabelece parâmetros de expansão máxima para diferentes situações, tais como utilização de diferentes tipos de materiais, inseridos em diversos meios. Contudo, a NBR 16697 (ABNT, 2018), que especifica os requisitos para o recebimento de cimentos Portland, cita que o cimento resistente a sulfatos deve atender aos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos conforme sua classe, e apresentar expansão menor ou igual a 0,03% aos 56 dias de idade, quando ensaiado pela NBR 13583.

2.3.2 Variação de massa

O ensaio de variação de massa é realizado para obter uma análise conjunta, de correlação, aos ensaios mecânicos.

Os resultados oferecem suporte para as explicações quanto às possíveis formações de novos produtos nos poros dos corpos de prova, ou à degradação física de sólidos devido à desintegração da matriz cimentícia.

As leituras são executadas normalmente nos mesmos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos e nas mesmas idades. Antes dos ensaios, as amostras são pesadas, obtendo-se a massa inicial do ensaio.

Os resultados são representados pela média aritmética de cada série para cada idade de avaliação. A variação de massa para cada idade e para cada série é calculada conforme a Equação 2.7.

$$\Delta_m = \frac{média\ da\ massa\ final - média\ da\ massa\ inicial}{média\ da\ massa\ inicial} \text{ x } 100 \qquad \text{Equação 2.7}$$

Os resultados são apresentados comparando as séries em solução referência com as séries em solução agressiva, nas idades de avaliação, assim como feito no ensaio de variação dimensional linear.

2.3.3 Resistência à compressão e à tração na flexão

O monitoramento da resistência à compressão axial de concreto, pastas ou argamassas submetidas ao ataque por sulfato é um caminho de avaliação bastante utilizado. As análises desse estudo seguem as diretrizes da NBR 13279 (ABNT, 2005), que possui como objetivo determinar a resistência à compressão de argamassas para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos, no estado endurecido.

A preparação da argamassa deve seguir as diretrizes da NBR 13276 (ABNT, 2002) e devem ser utilizados três corpos de prova prismáticos por idade com dimensão de 40 x 40 x 160 mm.

Para o ensaio de resistência à tração na flexão, deve-se posicionar o corpo de prova nos dispositivos de apoio do equipamento de modo que a face rasada não fique em contato com os dispositivos de apoio nem com o dispositivo de carga (FIGURA 2.8A). Aplica-se então uma carga de (50±10) N/s até a ruptura do corpo de prova, para cada idade de ensaio. Então a resistência à tração na flexão é calculada conforme a Equação 2.8.

$$\mathbf{R_f = \frac{1,5\ .\ F_f\ .\ L}{40^3}} \qquad \text{Equação 2.8}$$

Onde,

- R_f = Resistência à tração na flexão, (MPa);
- F_f = Carga aplicada verticalmente no centro do prisma, (N);

- L = Distância entre os suportes, (mm).

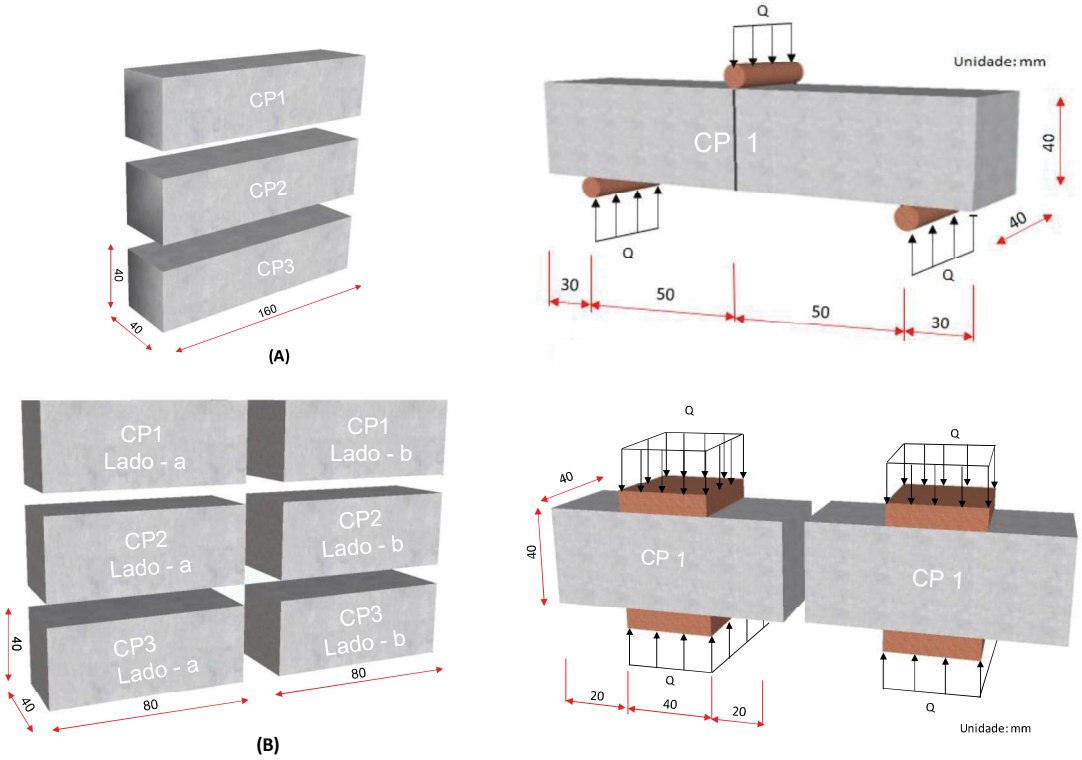
Para o ensaio de resistência à compressão axial deve-se utilizar a metade de cada um dos três corpos de prova do ensaio de flexão, tomando os cuidados no posicionamento do equipamento, de modo que a face rasada não fique em contato com o dispositivo de apoio nem com o dispositivo de carga (FIGURA 2.8B). Aplicar então uma carga de (50±10) N/s até a ruptura do corpo de prova, para cada idade de ensaio. A resistência à compressão é calculada conforme a Equação 2.9.

$$\mathbf{R_c} = \frac{\boldsymbol{F_c}}{\mathbf{1600}} \qquad \text{Equação 2.9}$$

Onde:

- R_c = Resistência à compressão, (MPa);
- F_c = Carga máxima aplicada, (N);
- 1600 = é a área da seção considerada quadrada no dispositivo de carga 40 mm x 40 mm.

FIGURA 2.8 - (A) ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO; (B) ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL.



Os resultados são apresentados comparando as séries em solução referência com as séries em solução agressiva, nas idades de avaliações.

2.3.4.1 Absorção de água por capilaridade

A determinação da absorção de água por capilaridade desse estudo seguiu as diretrizes da NBR 9779 (ABNT, 2012). Essa norma prescreve o método para determinação da absorção de água, através da ascensão capilar em amostras de argamassa ou concreto.

Os resultados podem auxiliar a analisar o comportamento das amostras e em ambientes submetidos a elevada agressividade

Os corpos de prova de argamassa devem ser moldados conforme NBR 7215 (ABNT, 2019) e os corpos de prova de concreto devem ser moldados conforme a NBR 5738 (ABNT, 2016). O conjunto de amostras para o ensaio deve ser constituída de no mínimo três corpos de prova. A determinação da massa dos corpos de prova deve ser realizada em 3h, 6h, 24h, 48h e 72h, contadas a partir da colocação destes em contato com a água.

A absorção de água é calculada de acordo com a Equação 2.10.

$$C = \frac{m_{um} - m_s}{S} \qquad \text{Equação 2.10}$$

Onde;

- C = absorção de água por capilaridade (g/cm²);
- M_{um}= massa úmida do corpo de prova que permanece com uma das fases em contato com água durante um período de tempo especificado (g);
- m_s = massa do corpo de prova seco (g);
- S = área da seção transversal (cm²).

2.3.4.2 Absorção por imersão e índice de vazios

O monitoramento da variação de absorção de água e da porosidade aparente de amostras de concreto foi realizada conforme procedimento publicado por Hoppe Filho *et al.,* (2021). Esse ensaio teve como objetivo avaliar o comportamento das amostras submetidas ao ambiente com sulfato. Nas idades de avaliação, é necessário determinar a massa saturada superfície seca (M_{SSS}), massa submersa (M_{SUB}) e massa seca (M_{SECA}).

Com isso, a porosidade aparente é calculada por meio da Equação 2.11 e a absorção de água por meio da Equação 2.12.

$$Porosidade\ (\%) = \frac{M_{SSS} - M_{SECA}}{M_{SSS} - M_{SUB}} \times 100 \qquad \text{Equação 2.11}$$

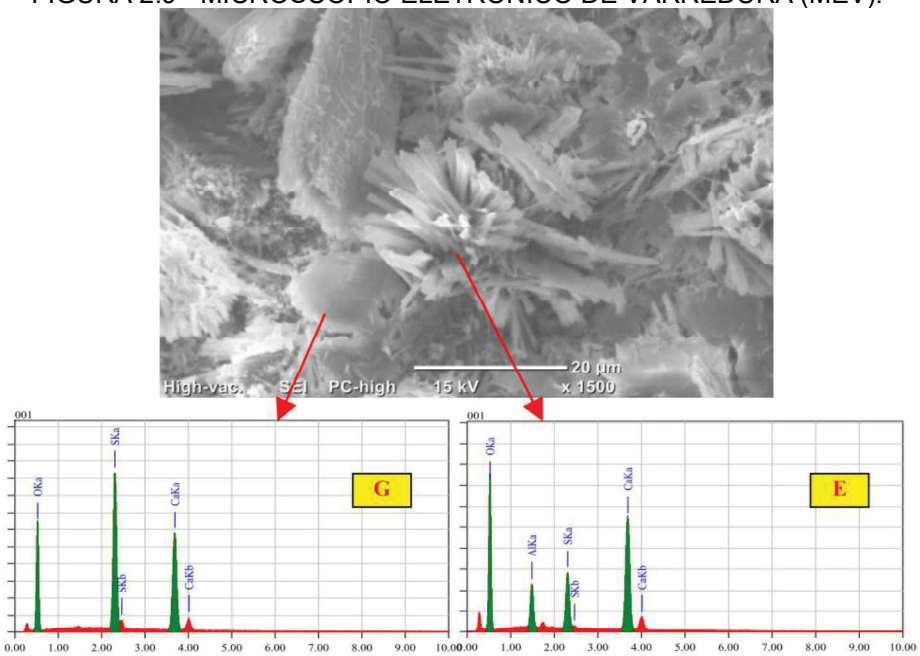
$$Absorção\ (\%) = \frac{M_{SSS} - M_{SECA}}{M_{SECA}} \times 100 \qquad \text{Equação 2.12}$$

2.3.4 Avaliação microestrutural

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) tem como objetivo avaliar a morfologia e a microtextura de amostras de concreto, pasta, argamassa, entre outros. Esse método caracteriza a ocorrência da formação de produtos expansivos (gipsita, etringita) entre outras reações que podem prejudicar o desempenho de estruturas de concreto armado.

A FIGURA 2.9 mostra a morfologia com análise química da etringita e gipsita, em solução de sulfato de amônio, analisada pela técnica de micrografia eletrônica de varredura (MEV/EDS) (AMIN, 2017).

FIGURA 2.9 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).

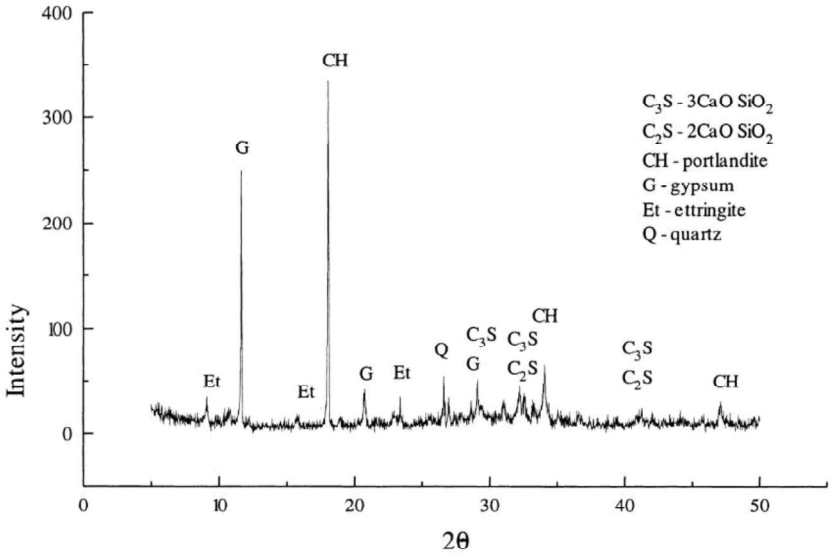


FONTE: AMIN (2017).

Já a técnica de difração de raios-X é uma ferramenta que permite a identificação de fases químicas de uma amostra. Para isso, é utilizado um banco de dados com informações das caraterísticas do arranjo atômico dos diferentes materiais. O ensaio apresenta a caracterização da estrutura cristalina de um material, por meio de um difratograma. Com isso, são identificadas as intensidades características de cada estrutura cristalina da amostra. A análise dos compostos mineralógicos é realizada em um difratômetro de raios X. A análise dos resultados é realizada com auxílio do software, com banco de dados cristalográficos.

A FIGURA 2.10 mostra os picos de C_3A, C_2S, portlandita, gipsita, etringita e quartzo identificados pela técnica de DRX (MILETIC *et al.*, 1999).

FIGURA 2.10 – ANÁLISE DE DRX EM PASTA DE CIMENTO COM 3 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO.



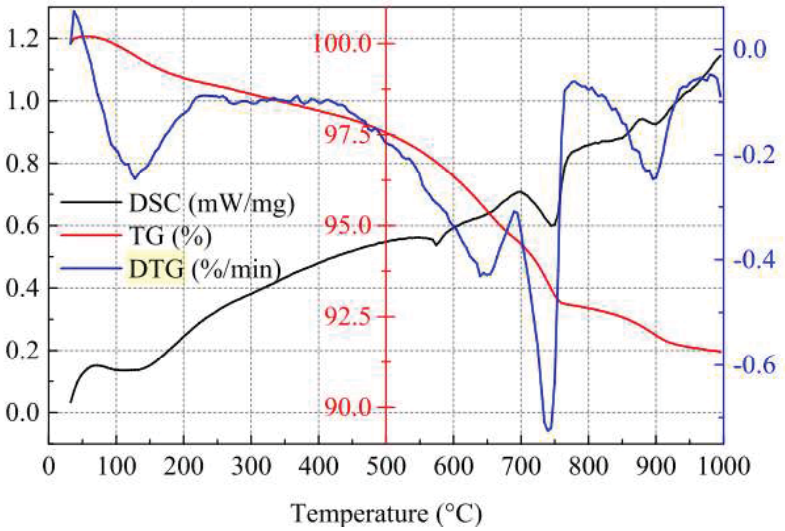
FONTE: MILETIC *et al.,* (1999).

A análise termogravimétrica TG determina a perda de massa da amostra em função da temperatura. As perdas de massa são analisadas conforme a faixa de temperatura correspondente, atribuídos à decomposição térmica dos hidratos. Essa técnica possibilita acompanhar a evolução da hidratação da matriz cimentícia em função do tempo, através da determinação das perdas de massa decorrentes dessas reações térmicas.

Para a avaliação do resultado destaca-se três faixas de perda de massa. A primeira (30°C a 450°C), representa a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), das fases aluminato e dos compostos de magnésio. A segunda faixa (450ºC a 605ºC) representa a decomposição do hidróxido de cálcio e, a terceira, (605ºC a 1.000ºC), a decomposição do carbonato de cálcio (TAYLOR, 1997; HOPPE FILHO, 2008).

Para a avaliação das mudanças na microestrutura é realizada uma análise termogravimétrica derivada (DTG) em um analisador térmico. Para isso são moldadas amostras de pasta de cimento Portland. A FIGURA 2.11 mostra as perdas de massa de amostra de pasta em solução de sulfato de sódio (ZHAO *et al.*, 2018).

FIGURA 2.11 – ANALISADOR TÉRMICO SIMULTÂNEO STA JÚPTER F3 – NETZSCH.



FONTE: ZHAO *et al.* (2018).

2.3.5 Análise da corrosão da armadura do concreto armado com técnicas eletroquímicas

Para a análise da corrosão das armaduras é possível aplicar técnicas eletroquímicas para diagnóstico do concreto armado.

Com relação ao concreto armado, pode-se considerar como um sistema composto por um metal imerso em um eletrólito, que é o meio poroso (concreto) com a sua solução de poro. Nesse sistema pode surgir uma diferença de potencial elétrico na interface entre o metal e o meio. A intensidade da diferença de potencial pode fornecer informações sobre as reações que estão ocorrendo no sistema, bem como a transferência de cargas (AHMAD, 2003).

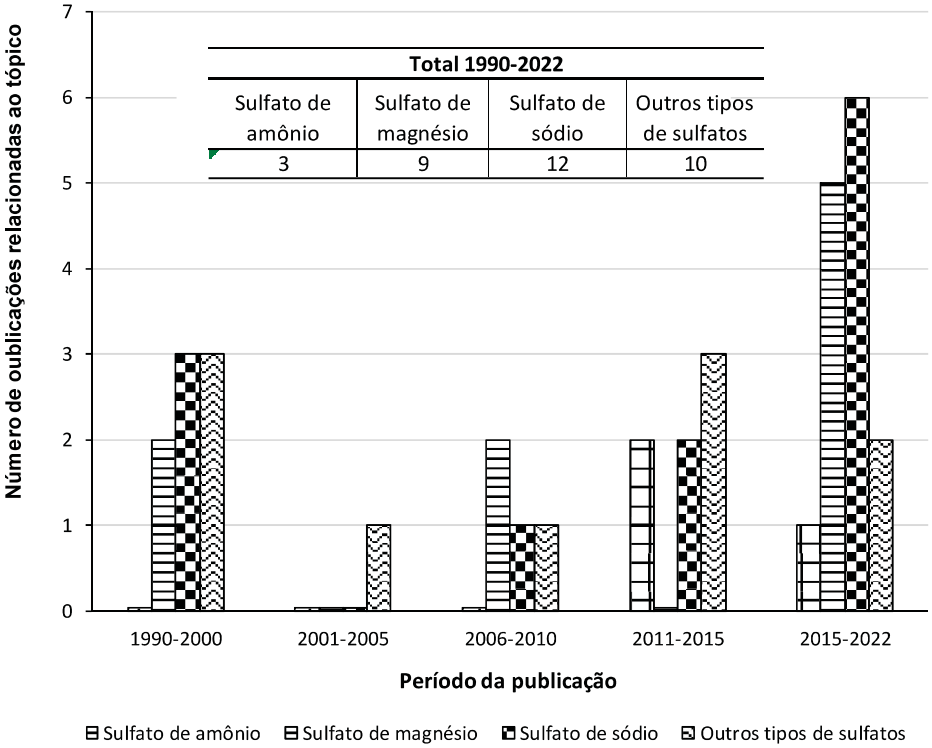
Devido à existência desses fenômenos, diversas abordagens são realizadas para o monitoramento das grandezas envolvidas nesses processos, com o objetivo de diagnóstico do estado do concreto armado e da sua vida útil.

Técnicas não invasivas são importantes porque são bastante úteis em estruturas existentes e, assim, é possível utilizá-las em campo, sem danificar tais estruturas. Um dos fenômenos mais importantes abordados nesse contexto é a corrente de corrosão, pois com ela é possível estimar a taxa de corrosão da armadura. Assim, os fenômenos eletroquímicos possibilitam o desenvolvimento de técnicas úteis para o diagnóstico do concreto armado. Entre as técnicas

estão: o potencial de corrosão, a resistência de polarização linear e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Ao longo do tempo, essas técnicas vêm sendo melhoradas para a obtenção de dados mais representativos nos estudos de diagnóstico de concreto armado (AHMAD, 2003; FELIU, GONZÁLEZ, MIRANDA, & FELIU, 2005; POURSAEE, 2010).

A seguir, é apresentado o resultado de uma revisão bibliográfica estruturada realizada, e descrita no item 2.1, especificamente para estudos de corrosão da armadura. O objetivo foi obter os principais estudos realizados de corrosão em armaduras de concreto armado, em ambientes de elevada agressividade. As pesquisas foram realizadas no banco de dados Science Direct, limitada aos anos de 1990 a 2022. A FIGURA 2.12 mostra um perfil da evolução do número de artigos, focados em estudos de corrosão da armadura por ataque de sulfatos, publicados em periódicos.

FIGURA 2.12 - ESTUDOS DE CORROSÃO DA ARMADURA POR ATAQUE DE SULFATO.



FONTE: A autora, 2022.

Esta imagem indica que os sulfatos mais estudados como agente de degradação da armadura são: sulfato de sódio, sulfato de magnésio, sulfato de cálcio e sulfato de amônio, em ordem decrescente de frequência. É possível analisar que entre 1990 e 2022, o número de publicações aumentou.

Também foram levantadas as técnicas de análise de corrosão utilizadas por cada autor em trabalhos experimentais sobre ataque por sulfatos em compósitos de cimento Portland. As mesmas estão demonstradas na TABELA 2.4.

TABELA 2.4 – TÉCNICAS DE ANÁLISE DE CORROSÃO EMPREGADAS NOS TRABALHOS EXPERIMENTAIS SOBRE ATAQUE POR SULFATOS.

Referências	MICROESTRUTURA				ANÁLISE ELETROQUÍMICA			
	DRX	**MEV**	**EDS**	**microscópio óptico**	RPL	**OCP**	**EIS**	**outros**
(Cheng *et al.,* 1990)							♣	
(Al-Tayyib e Khan, 1991)					♣	♣		
(Mansfeld; Little,1991)		♦	♦			♦	♦	♦
(Hachani *et al.*,,1992)							□	□
(Al-Amoudi, 1995)					♣ □	♣ □		
(Ibrahim *et al.,* 1997)					♦			
(Basheer *et al.,* 1997)					♦			
(Cairns e Melville, 2003)					♦	♦		
(Hossain e Lachemi, 2006)					♣ □	♣ □		
(Ghods *et al.,* 2009)						▲	▲	
(Vera *et al.,* 2009)	♦	♦	♦		♦			
(Kaid *et al.,* 2009)	□	□	□					
(Parande *et al.,* 2011)					♦	♦		
(El-Aziz e Sufe, 2013)					✯			
(Haleem *et al.,* 2013)		♣✯	♣✯			♣✯		
(Sivasankar *et al.,* 2013)					♦			
(Okeniyi *et al.,* 2014)						♦		♦
(Shaheen; Pradhan, 2015)	♣♦				♣♦			
(Diab *et al.,* 2016)	□				□			
(Shaheen e Pradhan, 2016)	□♣				□♣			
(Ahmed *et al.,* 2016)	□					□	□	
(Liu et al., 2016)					□	□	□	
(Kwon *et al.,* 2017)	♦	♦			♦		♦	
(Abdalkader *et al.,* 2017)	□	□	□		□			
(Chen *et al.,* 2019)					♣		♣	
(Ogunsanya e Hansson, 2019)					♣▲		♣▲	
(Xu *et al.,* 2019)	♣♦					♣♦	♣♦	
(Xu *et al.,* (2019)	♣ ✯ ▲□			♣ ✯▲□		♣ ✯ ▲□	♣ ✯ ▲□	♣ ✯▲ □
Presente Estudo		✯	✯		✯	✯	✯	

Legenda

♦	Outros	♣	Sulfato de sódio	✯	Sulfato de amônio	▲	Sulfato de cálcio	□	Sulfato de magnésio

FONTE: A autora, 2022.

Percebe-se ao analisar a TABELA 2.4 que as análises eletroquímicas através de OCP, RPL e EIS são muito utilizadas nos estudos de corrosão de armaduras. Esse fato corrobora o uso dessas técnicas no presente trabalho pois, com isso, as vantagens e as limitações de cada técnica estão relativamente bem exploradas. Ainda se verifica que os uso das três técnicas não foram utilizadas em conjunto no mesmo estudo. A TABELA 2.5 apresenta os estudos sobre as avaliações da corrosão da armadura por ataque de sulfato de amônio.

TABELA 2.5 - RESUMO DE ESTUDOS RECENTES SOBRE MITIGAÇÃO DA CORROSÃO DA ARMADURA EM CONDIÇÕES DE ATAQUE DE SULFATO DE AMÔNIO.

REFERÊNCIAS	AMOSTRA DE AÇO EM SOLUÇÃO	AMOSTRA DE CONCRETO	USO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	USO DE ADIÇÃO MINERAL
El-Aziz e Sufe, (2013)				
Haleem *et al.,* (2013)	✯			
Xu *et al.,* (2019)	✯			
Presente Estudo		✯	✯	✯

FONTE: A autora, 2022.

Os estudos levantados não utilizaram amostras de concreto, visto que El-Aziz e Sufe (2013) analisaram a degradação de armadura em amostras de argamassa e Haleem *et al*., (2013) e Xu, P. *et al*., (2019) analisam amostras de aço em solução saturada de $Ca(OH)_2$. Isso evidencia mais um ponto de inovação do presente trabalho, o desenvolvimento do experimento efetivamente em peças de concreto armado. A seguir serão descritos o que foi realizado nesses estudos específicos citados.

El-Aziz e Sufe (2013) analisaram o efeito de diferentes concentrações de amônia em amostras com diferentes tipos de cimento, sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os cimentos avaliados foram: cimento Portland comum (OPC); cimento resistente a sulfato (SRC) e cimento com escória (HSC). As amostras (argamassa e pasta) foram curadas por 28 dias e, após, imersas em solução com 5% sulfato de amônio, durante um ano. As análises das amostras envolveram principalmente ensaios de resistência à compressão e espectroscopia de infravermelho. Para o estudo da corrosão da armadura foi utilizada a análise de resistência de polarização linear (RPL). Os resultados

demonstraram que as argamassas com OPC e SRC degradaram mais do que a argamassa de cimento com escória (HSC) na exposição ao sulfato de amônio.

No estudo desenvolvido por Haleem *et al*., (2013) foi analisada a corrosão da armadura por ataque de cloreto de sódio, cloreto de amônio, sulfato de sódio e sulfato de amônio imersas nas soluções agressivas. As medições foram realizadas a uma temperatura constante de 25 ± 1°C. A técnica utilizada foi a de potencial de circuito aberto, OCP. As superfícies de aço atacadas e não atacadas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com EDS. Os resultados da análise demonstraram que os íons sulfatos são mais corrosivos que os íons cloretos. Também foi constatado que o sulfato de amônio é mais corrosivo que o sulfato sódio, devido à diminuição da alcalinidade do meio.

Xu *et al*., (2019) afirmam em seu trabalho que há pouco conhecimento sobre a corrosão do aço de concreto armado por ataque de sulfato. Foram investigados nos seus estudos os efeitos de quatro sais de sulfato (sulfato de magnésio, sulfato de amônio, sulfato de sódio e sulfato de cálcio) imersas nas soluções agressivas. O aço utilizado foi coberto com resina epóxi, deixando uma área exposta para o teste de 0,785 cm². Os métodos utilizados para a análise da corrosão foram: potencial de circuito aberto, polarização cíclica e EIS. Os resultados mostraram que diferentes tipos de sulfatos exerceram efeitos distintos. O sulfato de magnésio e o sulfato de amônio danificaram seriamente o filme passivo do aço. O sulfato de sódio também foi prejudicial à estabilidade do filme passivo. Em contraste, o sulfato de cálcio teve uma influência desprezível no filme passivo.

É possível perceber que, segundo os estudos realizados, é consenso que o sulfato de amônio é altamente prejudicial para o aço do concreto armado. Contudo, os trabalhos encontrados não propuseram formas de mitigação da corrosão e, portanto, essa é uma das evidências do caráter inovador do presente trabalho, pois serão utilizadas as técnicas de análise mais difundidas, e bem estabelecidas, para verificar uma possível forma de diminuição dos efeitos corrosivos da armadura, bem como, também, da deterioração do concreto. A seguir está descrita a teoria das técnicas de OCP, RPL e EIS citadas.

2.3.6.1 Potencial de Corrosão (OCP)

A norma americana ASTM C 876 (ASTM, 2015) estabelece os critérios para a execução do ensaio de potencial de corrosão, E_{CORR} ou OCP. Basicamente consiste na medição da diferença de potencial entre a armadura do concreto e um eletrodo de referência que se situa na superfície do concreto. Este é um ensaio relativamente simples, que necessita de um voltímetro de alta impedância, conectado na armadura e no eletrodo de referência. É comum usar um eletrodo de cobre/sulfato de cobre. Entre as principais vantagens da técnica de potencial de corrosão pode-se citar (CASCUDO, 1997):

- É um método não destrutivo e pode ser utilizado em campo.
- Apresenta rapidez e facilidade na execução das medidas, além de necessitar de equipamentos de baixo custo.
- É útil para delimitar áreas comprometidas e as áreas passivadas no concreto.
- É possível, através do monitoramento ao longo do tempo, observar como as áreas de corrosão mudam.
- Possibilidade de detectar a mudança do estado da armadura do passivo para o ativo de corrosão pela súbita mudança dos valores de potencial.

Com relação às desvantagens é possível citar as seguintes:

- Há dificuldade em obter informações da cinética dos processos eletroquímicos, pois não fornece dados da taxa de corrosão.
- Há limitações quando a camada superficial do concreto é de alta resistividade elétrica ou isolante, tais como superfícies muito secas ou carbonatadas.
- As leituras podem ser bastante distorcidas com espessuras de cobrimento grandes e heterogêneas.
- A umidade afeta as medidas sendo que pontos mais úmidos apresentam valores mais negativos de potencial.

A ASTM C876 (ASTM, 2015) indica o critério da TABELA 2.6 para avaliação da probabilidade de corrosão.

TABELA 2.6 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO.

Potencial de corrosão (mV) relativo ao eletrodo de referência de **cobre/sulfato de cobre**	Probabilidade de corrosão
> -200	<10%
-200 > E_{corr} > -350	± 50%
< -350	>90%

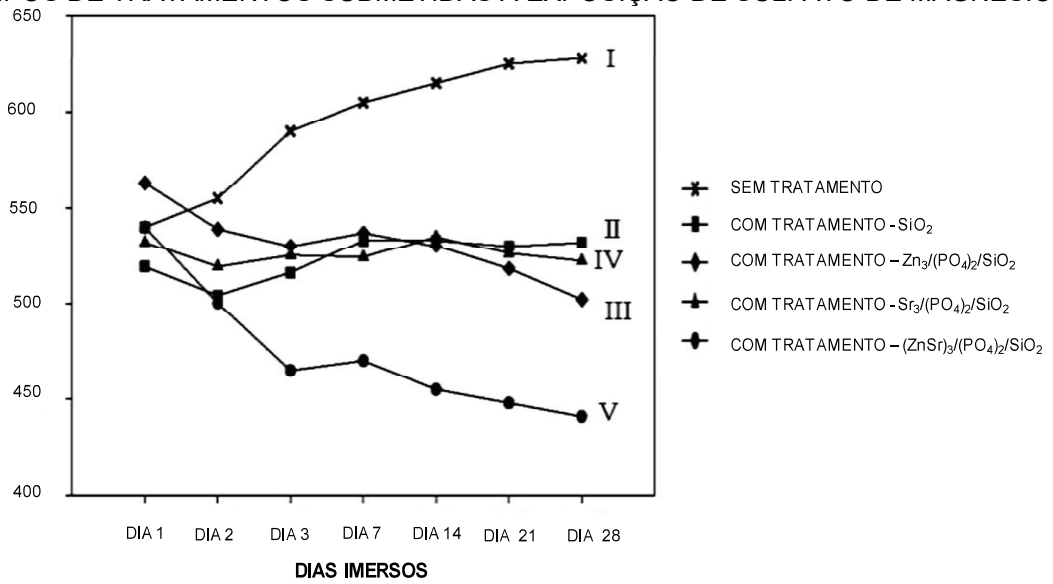
FONTE: ASTM C876 (2015).

Contudo, é importante destacar que esses valores da TABELA 2.6 foram desenvolvidos para ataques de cloreto conforme descrito na própria norma ASTM C876 (ASTM, 2015). Ainda, devido aos diversos fatores que influenciam as medições, é necessária uma interpretação cuidadosa dos resultados. Esse fato também evidencia a importância de serem aplicadas outras técnicas de análise em conjunto. Meira e Ferreira (2019) realizou um estudo do ataque por cloretos e demontrou que a análise dos resultados do ensaio de OCP pode não estar coerente com outros ensaios, tal como o de Resistência de Polarização linear (R_{PL}), que será detalhado mais adiante. No seu exemplo Meira e Ferreira (2019) demostraram uma situação em que a despassivação da armadura ocorreu em tempos diferentes para o ensaio de OCP (92 dias) e R_{PL} (141 dias). No seu trabalho os autores sugerem que devem ser considerados os “saltos” nos valores ao longo do tempo e, com isso, concluem que o tempo a ser considerado para o exemplo, para a despassivação, é de 141 dias, visto que nessa idade houve um salto nos valores dos dois ensaios, sendo que no ensaio de R_{PL} o valor indicou despassivação.

Uma aplicação interessante da técnica pode ser realizada quando são efetivadas comparações entre diferentes tipos de amostras, pois se pode ter uma análise qualitativa da corrosão, comparando o comportamento de diferentes amostras. A FIGURA 2.13 ilustra um exemplo de aplicação da técnica de análise de OCP realizada por AHMED *et al.,* (2016). A FIGURA 2.13 demonstra o comportamento ao longo do tempo de cinco tipos de amostras distintas, imersas em solução com sulfato de magnésio, sendo quatro das amostras tratadas para evitar a corrosão, e uma delas sem tratamento (amostra I). Percebe-se que a

curva de potencial da amostra não tratada fica mais negativa, partido de -540 mV até -628 mV, indicando um comportamento mais corrosivo da armadura, em relação às demais amostras, evidenciando que as ações de proteção nas demais amostras apresentaram resultados favoráveis. Esse tipo de análise será realizada no presente trabalho, associado a outras técnicas.

FIGURA 2.13– POTENCIAL DE CORROSÃO PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS SUBMETIDAS A EXPOSIÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO.



FONTE: Adaptado de AHMED *et al*., (2016).

2.3.6.2 Resistência de Polarização linear (R_{PL})

Segundo Ghanei *et al.,* (2020) que utilizou diversas técnicas eletroquímicas (OCP, R_{PL} e EIS) para análise da corrosão de amostras de concreto com micro sílica, um dos fatores de durabilidade mais significativos do concreto armado é a resistência à corrosão, que geralmente é medida usando dois grupos gerais de métodos. O primeiro grupo inclui o potencial de circuito aberto (Potencial de) explicando a probabilidade de corrosão. A segunda categoria inclui técnicas mais eficientes, como a resistência de polarização linear (R_{PL}), e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) que será descrita mais adiante. Berrami *et al.*, (2021) usou as técnicas eletroquímicas de OCP, R_{PL} e EIS para avaliar revestimentos de argamassa com adições minerais, para aplicação em tubos de concreto, em solos corrosivos. É citado que a técnica EIS não foi suficiente em amostras com alta resistividade elétrica. Por esta razão, a

técnica R_{PL} foi realizada em combinação com as medições de EIS para obter resultados mais precisos para a evolução corrosiva do aço da armadura do concreto.

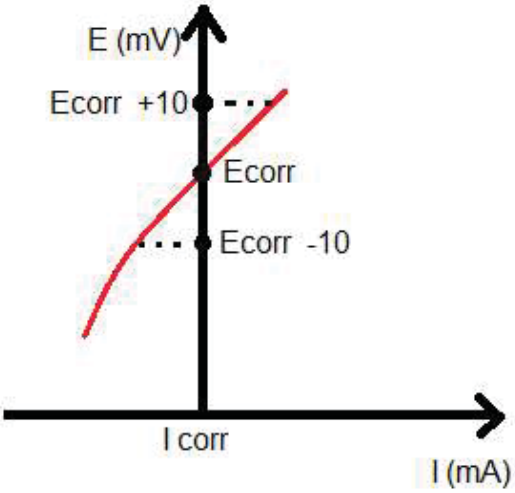
A resistência de polarização linear, R_{PL}, representa a inércia que o sistema possui em desenvolver o processo de transferência de carga elétrica (processo eletroquímico de corrosão). Portanto, um sistema passivado de aço-concreto apresenta um valor de RPL elevado em relação àquele que apresenta corrosão (CASCUDO, 1997).

A técnica de resistência de polarização é baseada na teoria de Stern e Geary e envolve a medição da resistência de polarização. Para obter essa grandeza são aplicados diversos incrementos de potencial elétrico entre a armadura e um contraeletrodo, monitorando o incremento de corrente gerado. Aplicando a lei de ohm, tem-se que a resistência de polarização será a razão entre a variação de potencial e a variação de corrente obtida, conforme a Equação 2.13 (CASCUDO, 1997).

$$\mathrm{R}_{PL} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \qquad \text{Equação 2.13}$$

É importante notar que os valores são obtidos para diversos incrementos de potencial e a razão ΔE/ΔI deve ser constante, devido à lei de ohm, por isso o gráfico tensão versus corrente deve ser linear. Diversos estudos sugerem manter as medições entre ± 10 mV em torno do potencial de corrosão livre (E_{corr}), conforme FIGURA 2.14 (DEXTER, 1989).

FIGURA 2.14 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS MEDIÇÕES PARA CÁLCULO DE R_{PL}.



FONTE: Adaptado de CASCUDO (1997).

Com o valor de R_{PL}, a corrente de corrosão I_{CORR} da armadura pode ser obtida conforme a Equação 2.14. O parâmetro β é a constante de Stern e Geary, e varia entre 26 e 52 mV. O primeiro valor é utilizado para condições de corrosão da armadura e o segundo para a passivação do aço.

$$R_{PL} = \frac{\beta}{I_{corr}} \qquad \text{Equação 2.14}$$

Através da corrente I_{corr} é possível estimar a velocidade de corrosão e a diminuição da secção do aço, conforme demonstrado no capítulo cinco, que trata dos materiais, métodos e resultados dos ensaios eletroquímicos.

Há diversas vantagens para a aplicação da técnica R_{PL} e a principal delas é a determinação quantitativa da corrosão. Além disso, há facilidade de aplicação da técnica com o uso de equipamentos comerciais, e a possibilidade de repetição do teste, pois não é destrutivo (POURSAEE, 2010). Uma consideração importante realizada por Meira e Ferreira (2019) é que a conclusão da despassivação da armadura deve ser pautada na indicação simultânea dos ensaios de OCP e R_{PL}, quando ambos os ensaios forem realizados nas amostras.

2.3.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Entre as técnicas eletroquímicas mais utilizadas para a avaliação e estudo da corrosão em concreto armado está a impedância eletroquímica (EIS). A EIS é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas (RIBEIRO e ABRANTES, 2016).

A impedância de um circuito elétrico é a medida da dificuldade de um sinal elétrico percorrer tal circuito. Ela é o resultado da combinação de resistências elétricas, capacitâncias e indutâncias do circuito. A impedância é o termo genérico utilizado para designar a soma da reatância resistiva, reatância capacitiva e reatância indutiva. Assim tem-se a Equação 2.15.

$$Z = X_R + jX_c + jX_L \qquad \text{Equação 2.15}$$

Onde:

- Z é a impedância elétrica (Ω);
- X_R é a reatância resistiva (Ω);
- X_c é a reatância capacitiva (Ω);
- X_L é a reatância indutiva (Ω);
- j é o número imaginário ($\sqrt{-1}$).

Por sua vez as reatâncias são definidas pela Equação 2.16 até a Equação 2.19.

$$X_R = R \qquad \text{Equação 2.16}$$

$$X_c = \frac{1}{\mathrm{j}\omega \mathrm{C}} \qquad \text{Equação 2.17}$$

$$X_L = j\omega L \qquad \text{Equação 2.18}$$

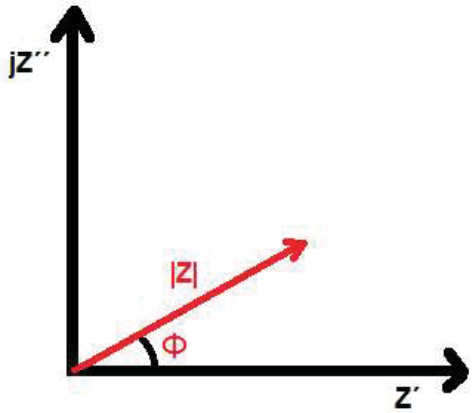
$$\omega = 2\pi f \qquad \text{Equação 2.19}$$

Onde:

- R é a resistência elétrica em ohms (Ω);
- C é a capacitância elétrica em faraday (F);
- L é a indutância elétrica em henry (H);
- ω é a frequência angular do sistema elétrico em radianos por segundo (rad/s);
- f é a frequência do sistema em hertz (Hz)

Percebe-se que a impedância possui uma parte real e uma imaginária, assim é possível representar a impedância através de vetores, segundo o diagrama de Argand, FIGURA 2.15 (CASCUDO, 1997).

FIGURA 2.15 - DIAGRAMA DE ARGAND.



FONTE: Adaptado de CASCUDO (1997).

Onde,

- Z´´ é a parte imaginária da impedância e representa a soma das reatâncias capacitivas e indutivas, em ohms (Ω);
- Z´ é a parte real da impedância e representa a reatância resistiva, em ohms(Ω);
- |Z| é o módulo do vetor da reatância total, em ohms (Ω);
- Φ é o ângulo do vetor da reatância total, em graus (°).

A lei de ohm, que relaciona a corrente, a tensão e a resistência elétrica, foi elaborada inicialmente para circuitos DC, ou seja, circuitos que não possuem variação no sinal de tensão, ou corrente. Em regime permanente, era considerada apenas a resistência elétrica na lei, contudo, para circuitos com tensão ou corrente alternados, verifica-se a influência das reatâncias capacitivas e indutivas, devido à frequência do sinal de corrente ou tensão. Assim, considerando esses efeitos, a forma mais geral da lei de ohm considera a impedância no lugar da resistência, pois a impedância engloba fenômenos que dependem da frequência (ALEXANDER e SADIKU, 2013). Assim, a lei de ohm na forma mais geral está descrita na Equação 2.20.

$$V(t) = Z\, I(t)$$ Equação 2.20

Onde,

- V(t) é a tensão elétrica em volts (V);
- I (t) é a corrente elétrica em ampères (A).

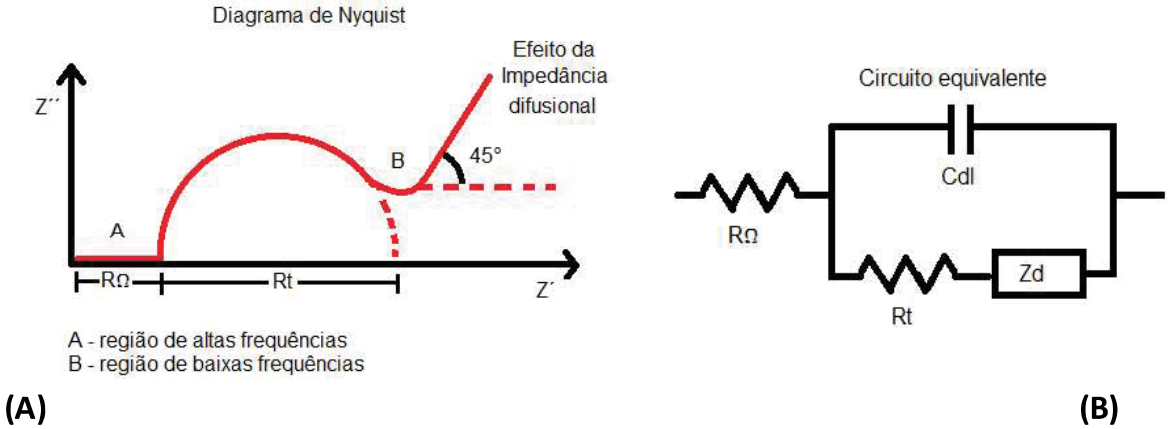
Percebe-se, ao analisar as equações, que a impedância depende da frequência da fonte, ou seja, impondo, por exemplo, sinais de tensão com diferentes valores de frequência, serão obtidos diferentes valores de impedância. Em uma situação na qual não se conhece o circuito estudado, é possível obter o circuito equivalente dele ao analisar o comportamento da variação da impedância, com relação à variação da frequência. Essa análise pode ser feita através do diagrama de Nyquist, que é basicamente o diagrama de Argand, no qual são inseridos todos os valores de impedância obtidos para cada valor de frequência da fonte (tensão ou corrente), e também através do diagrama de Bode que relaciona o módulo e o ângulo da impedância com a frequência.

Com isso, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) baseia-se na análise da resposta de um material diante da aplicação de um sinal de corrente ou tensão alternada, para uma varredura de frequências. Esta resposta dos sistemas eletroquímicos é dependente da frequência aplicada e possibilita a obtenção de informações sobre os processos cinéticos ocorridos na interface

eletrodo/eletrólito (BONDARENKO, 2012). Assim, pode-se realizar a análise através do levantamento dos diagramas de Nyquist e de Bode para obter informações do material. Ressalta-se que quanto maior a impedância de um sistema, tanto mais passivo será o mesmo, pois alta impedância significa maior dificuldade para movimento de cargas e, assim, a corrente de corrosão não ocorrerá com facilidade. O contrário é verdadeiro, pois, se a impedância for baixa, será mais fácil a circulação de cargas, o que facilita a presença da corrente de corrosão (CASCUDO, 1997). Na FIGURA 2.16A é possível verificar um exemplo do diagrama de Nyquist, para o circuito equivalente segundo o modelo de Randles, com a adição da impedância difusional Z_d, que é um modelo de circuito elétrico utilizado em sistemas eletroquímicos.

Ressalta-se que Rengaraju *et al.*, (2019) realizou um estudo da aplicação do circuito de Randles em concreto com alta resistência elétrica e concluiu que o circuito não é adequado para aço embutido em sistemas de concreto altamente resistivos.

FIGURA 2.16 - DIAGRAMA DE NYQUIST E MODELO DE CIRCUITO ELÉTRICO PARA SISTEMAS ELETROQUÍMICOS.



FONTE: Adaptado de CASCUDO (1997).

No circuito equivalente da FIGURA 2.16B, R_Ω representa a resistência da solução e do filme do produto de corrosão, que também é conhecido como a resistência ôhmica do eletrólito entre o ponto positivo de tensão do eletrodo de referência e a interfacedo. R_t e C_{dl} representam a interface de corrosão, sendo C_{dl} a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre eletrodo de corrosão e a

solução (ou eletrólito), e R_t é a resistência à transferência de carga, que determina a taxa da reação de corrosão, e é uma medida da transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo e é equivalente à resistência R_{PL}. A impedância difusional Z_d também conhecida como impedância de Warburg, descreve a impedância da concentração e dos processos relacionados com difusão, ou seja, ela é resultante das limitações do transporte de massa (CASCUDO, 1997). A impedância difusional é dada na Equação 2.21.

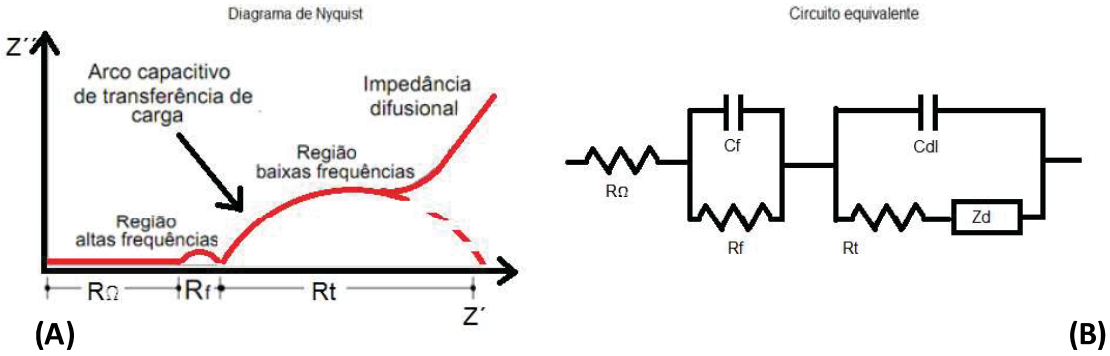
$$Z_d = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \qquad \text{Equação 2.21}$$

Onde,

- σ é o coeficiente de Warburg.

Para o modelo eletroquímico do concreto há outros modelos propostos por pesquisadores, tal como apresentado na FIGURA 2.17., que representa também os efeitos de um filme na interface aço concreto (C_f e R_f).

FIGURA 2.17 - MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE COM Rf E Cf REPRESENTANDO A PRESENÇA DE UM FILME NA INTERFACE AÇO-CONCRETO, E SEU RESPECTIVO DIAGRAMA DE NYQUIST.



FONTE: Adaptado de CASCUDO (1997).

Uma das dificuldades encontradas pela técnica de impedância está relacionada com a medida da interface da corrosão, representada por R_t e C_{dl}. Quando a armadura está passivada a impedância é muito grande, caracterizando uma armadura sem corrosão, e isso resulta em um gráfico que não possui um arco bem definido no diagrama de Nyquist, com isso, fica difícil determinar os valores das resistências e capacitâncias (MCKENZIE, 1987).

Contudo, através do monitoramento da impedância ao longo do tempo, é possível identificar se está havendo corrosão, pois a mudança abrupta da impedância, apresentando valores menores, caracteriza a despassivação da armadura, com fortes indícios de uma corrosão localizada e a diminuição gradual caracteriza uma corrosão generalizada (DAWSON, 1989).

A técnica de análise do concreto por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) tem sido utilizada principalmente em laboratório, e diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de caracterizar o estado da amostra de concreto armado (XU, *et al.*, 2019; BRAGANÇA *et al.*, 2021; GHANEI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.,* 2021; RODRIGUES *et al.,* 2021; RODRIGUES *et al.*, (2021).

Um estudo foi realizado no qual os corpos de prova, feitos com cimento Portland e armaduras de aço carbono, foram submetidas ao envelhecimento acelerado por 180 dias, em água do mar sintética, e também em solução concentrada de sulfato. Foram realizadas análises de OCP e espectrometria por impedância eletroquímica (EIS). Os resultados sugeriram que a exposição aos íons sulfato promoveu a formação de uma camada mais espessa de produtos de corrosão na superfície do aço, o que indicou uma deterioração mais severa neste meio. Gerengi *et al.,* (2013) analisaram três traços de concretos diferentes, os quais foram expostos ao ácido sulfúrico (0,5 M, por 160 dias). Foram realizadas análises por EIS e os resultados indicaram a diminuição em uma ordem de grandeza das resistências elétricas do concreto, de 10^4 para 10^3 $\Omega.cm^2$, e de transferência de carga, R_t, de 10^6 para 10^5 $\Omega.cm^2$, com o tempo de envelhecimento, o que foi relacionado à ocorrência do processo corrosivo na armadura. Foi evidenciado que a chuva ácida, caracterizada pelo ácido sulfúrico utilizado no trabalho, é uma das principais causas de corrosão da armadura.

É importante salientar que para a aplicação da técnica de EIS em campo há diversos desafios. Entre os principais estão a dificuldade de acesso à armadura e a não uniformidade da corrosão da armadura o que dificulta a interpretação dos dados (MEHTA & MONTEIRO, 2014). Contudo, a técnica possui diversas vantagens, principalmente se for possível o monitoramento ao longo do tempo, pois os dados obtidos podem trazer diversas informações sobre a cinética que ocorre no concreto armado. Obviamente outras técnicas de

monitoramento podem ser importantes em uma análise conjunta para o diagnóstico mais preciso da amostra.

No capítulo cinco, que trata da corrosão da armadura, serão abordadas as formas de interpretação dos gráficos. Haverá também explicações de formas de interpretação dos dados, através do diagrama de bode do módulo e do ângulo de fase, bem como os critério de análise, segundo as publicações mais utilizadas e recentes.

2.4 INOVAÇÃO DO TRABALHO

Conforme citado ao longo deste capítulo, atualmente não existe um procedimento específico para avaliar ataques em estruturas de concreto armado em ambientes contaminados com sulfato de amônio. Este sulfato é classificado como um dos sais mais agressivos ao concreto devido ao mecanismo de ataque ácido-sulfático (MILETIC *et al.*, 1998; DIAS *et al.,* 2006; BASSUONI e NEHDI, 2012). Foi constado, através das revisões bibliográficas que existem poucas pesquisas utilizando a solução de sulfato de amônio em amostras de concreto.

Para a avaliação da resistência de cimentos frente ao ataque por sulfatos a norma técnica brasileira NBR 13.583 (ABNT, 2014) apresenta um método de avaliação em barras de argamassa submetidas ao ataque por sulfato de sódio. O ensaio consiste na determinação da variação dimensional dessas barras, porém, a norma não apresenta soluções ou parâmetros para outros tipos de sulfatos como o sulfato de potássio, magnésio, amônio, entre outros. Para a análise da corrosão da armadura utiliza-se como base a ASTM C876 (ASTM, 2015). Porém, os critérios de avaliação de corrosão do concreto foram desenvolvidos por meio de estudos experimentais de corrosão por ataques de cloretos.

Com isso, é possível identificar uma lacuna na normatização no campo por ataque por sulfatos em estruturas de concreto armado. É importante que existam procedimentos padronizados para realizar ensaios que avaliem os diferentes mecanismos de ataques dos sulfatos mais agressivos, que é o caso do sulfato amônio. É preciso também que os ensaios normatizados representem

melhor a realidade quando analisados em ambientes de elevada agressividade, deixando de ser inconclusivos, quando aplicados isoladamente. Com isso, seria possível tomar decisões quanto à especificação de cimentos para compor estruturas de concreto que serão expostas a esses agentes agressores.

Baseado nesse contexto, e na revisão bibliográfica que apresentou o estado da arte sobre estudos de ataque de sulfato de amônio, em concreto armado, incluindo uso de ações mitigatórias e análise da corrosão da armadura, através de técnicas eletroquímicas, três inovações neste trabalho foram encontradas.

A primeira inovação se refere ao método de análise quando se utiliza adições minerais (sílica de casca de arroz) no traço de concreto, para estudos em amostras imersas em solução de sulfato de amônio. A segunda inovação está baseada na utilização de dois tipos de silicatos de etila (TEOS), TS28 e TS40, como tratamento de superfície em corpos de prova de concreto imersos em solução de sulfato de amônio. E, por fim, a terceira inovação se baseia na aplicação de técnicas de ensaio eletroquímico, para análise da corrosão da armadura, de amostras de concreto armado imersas em solução de sulfato de amônio utilizando sílica ativa e os dois tratamentos de superfície.

3 USO DE ADIÇÕES MINERAIS EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO SUBMETIDOS AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO

Conforme exposto no capítulo dois, verifica-se que é possível mitigar a degradação do concreto através da substituição parcial de cimento por adições minerais. Além disso, foi constatado, através do levantamento do estado da arte, que não foi explorado o uso de sílica de casca de arroz como adição em concreto exposto ao sulfato de amônio. Com isso, a seguir serão descritos os materiais, métodos experimentais e os resultados da substituição parcial de cimento por sílica ativa e sílica de casca de arroz em corpos de prova imersos em solução de sulfato de amônio e, ao final deste capítulo, será apresentada a discussão e as conclusões baseadas nos resultados obtidos.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O planejamento experimental foi desenvolvido com o objetivo de avaliar duas adições minerais, sílica ativa e a sílica de casca de arroz. O principal objetivo foi de acompanhar o desempenho do ponto de vista químico e físico, advindas do ataque por sulfato de amônio. O fluxograma da FIGURA 3.1 apresenta de forma esquemática os materiais, traço do concreto e exposição acelerada das séries analisadas nessa etapa.

Após a dosagem e cura, foram realizados os ensaios apresentados na FIGURA 3.2. Os ensaios foram divididos em avaliações do desempenho mecânico, variação dimensional e microestrutural em corpos de prova de concreto e pasta de cimento Portland. Para tal, foram desenvolvidos quatro traços de concreto e pasta, com e sem adições minerais, submetidos às mesmas condições de agressividade.

FIGURA 3.1 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA DOSAGEM E EXPOSIÇÃO ACELERADA

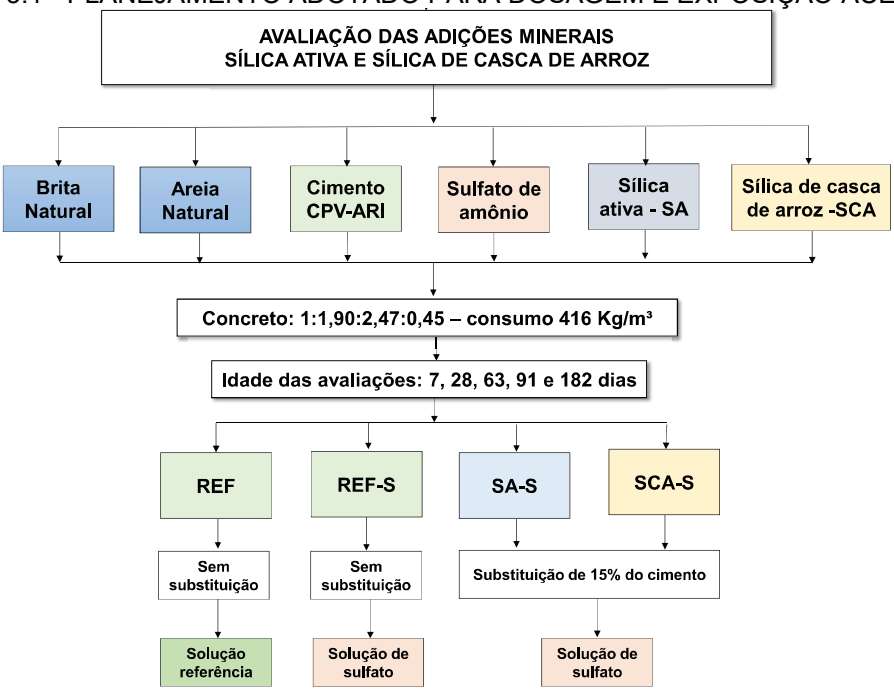
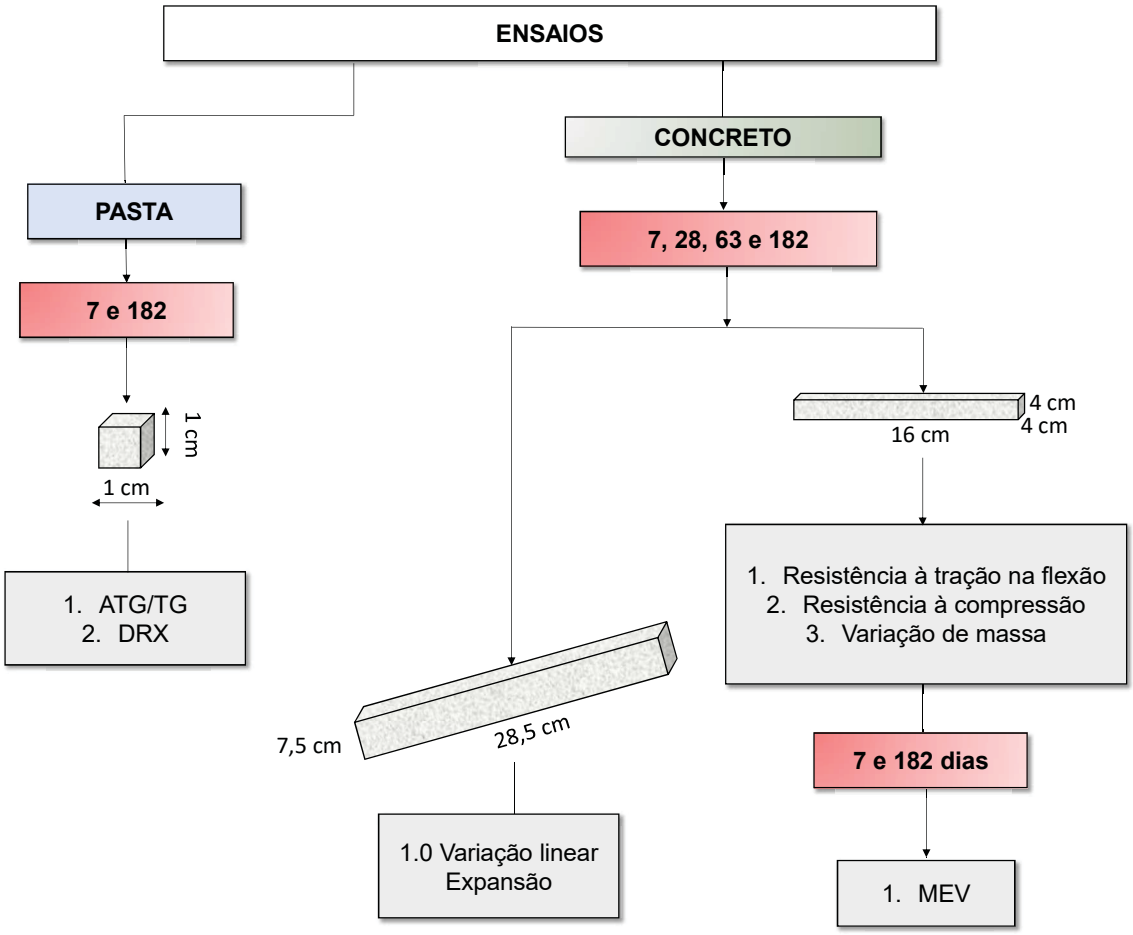


FIGURA 3.2 - PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS MECÂNICOS E MICROESTRUTURAL AGRESSIVA



3.1.1 Caracterização dos materiais

Para a realização dessa etapa da pesquisa, foram utilizados o cimento CPV-ARI, duas adições minerais pozolânicas (sílica ativa e sílica de casca de arroz), aditivo plastificante polifuncional de elevada redução de água e agregados graúdos e miúdos de origem naturais.

A caracterização dos materiais seguiu as características técnicas, conforme detalhado a seguir.

3.1.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado nas dosagens foi o CPV-ARI (Cimento Portland de alta resistência inicial), que na sua composição possui basicamente clínquer, gipsita e material carbonático. A escolha do cimento foi baseada em dois fatores: primeiro devido à ausência de qualquer adição mineral ativa extra em sua combinação. O segundo fator importante foi a aplicação desse cimento em grande escala em obras de engenharia de grande porte, e em indústrias de pré-moldado, devido ao ganho de resistência nas primeiras idades.

Para a utilização do cimento CPV – ARI em ambiente com sulfato levou-se em consideração os requisitos da NBR 16697 (ABNT, 2018), além de cimentos com baixo teor de C_3A.

As metodologias aplicadas para a caracterização do cimento, do ponto de vista físico-químico, foram determinadas através das recomendações das normas brasileiras relacionadas na TABELA 3.1.

As propriedades físico-químicas do cimento CPV-ARI estão descritas na TABELA 3.2. Os resultados foram disponibilizados pelo fabricante do cimento.

TABELA 3.1– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO CPV-ARI.

Ensaios	Procedimentos normativos
Perda ao fogo	NM 18 (ABNT, 2001)
Teor de CaO livre (%)	NBR NM 12 (ABNT, 2012)
Resíduo na peneira	# 200 – NBR 11579 (ABNT, 2013)
	# 350 – NBR 12826 (ABNT, 2014)
Resíduo Insolúvel	NBR NM 15 (ABNT, 2012)
Equivalente alcalino	NBR 14656 (ABNT, 2001)
Teor de óxidos (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3)	NBR 14656 (ABNT, 2001)
Expansibilidade a quente	NBR 11585 (ABNT, 1991)
Tempos de pega	NBR 65 (ABNT, 2003)
Consistência Normal	NBR 16606 (ABNT, 2017)
Finura Blaine	NBR 16372 (ABNT, 2015)
Resistência à compressão	NBR NBR 5733 (ABNT, 2014)
Massa específica (g/cm³)	NM 23 (ABNT, 2001)
Superfície específica BET (m²/g)	-

TABELA 3.2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CIMENTO CPV - ARI, CONFORME DISPONIBILIZADO PELO FABRICANTE

Ensaios Químicos									
Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Perda ao Fogo (%)	CaO Livre (%)	Resíduo Insolúvel (%)	Equivalente Alcalino (%)
4,3	18,7	2,9	60,9	3,5	3,1	3,5	0,9	0,7	0,6

Ensaios Físicos										
Exp. à Quente (mm)	Massa Espec. (g/cm³)	Superfície específica BET (m²/g)	Consis. Normal (%)	Finura Blaine (cm²/g)	# 200 (%)	# 350 (%)	Resistência à compressão (MPA)			
							1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
0,30	3,13	1,070	29,9	4,4	0,0	0,4	24,3	39,2	45,7	54,1

FONTE: Adaptado de ITAMBÉ CIMENTOS, 2018.

A partir da análise química do cimento Portland (CPV-ARI), é possível verificar que o teor de SiO_2 é de 18,7% e a relação Ca/Si é de 3,25. Esta relação é de extrema importância, pois quanto menor o teor de C_3S, menor será a

formação de portlandita e, consequentemente, haverá uma menor disponibilidade de $Ca(OH)_2$, após a hidratação do cimento (BELLMANN E STARK, 2007; LOTHENBACH *et al.*, 2011).

3.1.1.2 Agregados

O agregado utilizado nas dosagens de concreto foi de origem natural (granítico), caracterizado previamente, do ponto de vista físico, conforme diretrizes da normatização técnica brasileira. Os procedimentos adotados estão relacionados na TABELA 3.3.

Para a realização dos ensaios em laboratório foram seguidas as recomendações de redução de amostra, e amostragem de agregados, conforme as diretrizes das normas NBR NM 26 (ABNT, 2001) e NBR NM 27 (ABNT, 2001).

TABELA 3.3– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO AGREGADO.

Ensaios	Procedimentos normativos
Agregados - Amostragem	NBR NM 26 (ABNT, 2009)
Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório	NBR NM 27 (ABNT, 2001)
Agregados para concreto - Especificação	NBR 7211:2009
Massa específica (g/cm³)	NM 52 (ABNT, 2009)
	NM 53 (ABNT, 2009)
Absorção (%)	NBR NM 30 (ABNT, 2001)
DMC (mm)	NBR 248 (ABNT, 2009)
Módulo de finura	NBR 248 (ABNT, 2009)
Teor de material pulverulento (%)	NBR 248 (ABNT, 2009)

3.1.1.3 Adições minerais pozolânicas

Neste trabalho, as adições minerais pozolânicas utilizadas foram a sílica ativa - (S.A) e a sílica de casca de arroz - (S.C.A). A caracterização da composição química das adições seguiu as diretrizes das normas brasileiras, apresentadas na TABELA 3.4. Em conjunto, foram realizadas as análises mineralógicas pela técnica de difração de raios-X em Difratômetro de Raio-X, modelo D8 Advanced Eco da marca Bruker, com um alvo de tubo de raio-X de

cobre, com comprimento de onda λ=1,54 Å, operando com a tensão de 40 kV e corrente elétrica de 25 mA. Os parâmetros das análises foram: ângulo de 5° a 70°, passo de 0,02° a cada 0,1 s. A análise dos resultados foi realizada com auxílio do software EVA, da marca Bruker, com banco de dados cristalográficos COD (crystallograp hy open dat). A composição química foi determinada pela análise semi quantitativa de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando espectrômetro modelo Axios Max.

TABELA 3.4– MÉTODOS NORMATIVOS ADOTADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS.

Ensaios	Procedimentos normativos
Perda ao fogo	NM 18 (ABNT, 2001)
Teor de óxidos (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, CaO, SO_3)	NBR 14656 (ABNT, 2001)
Massa específica (g/cm³)	NM 23 (ABNT, 2001)
Superfície específica BET (m²/g)	-

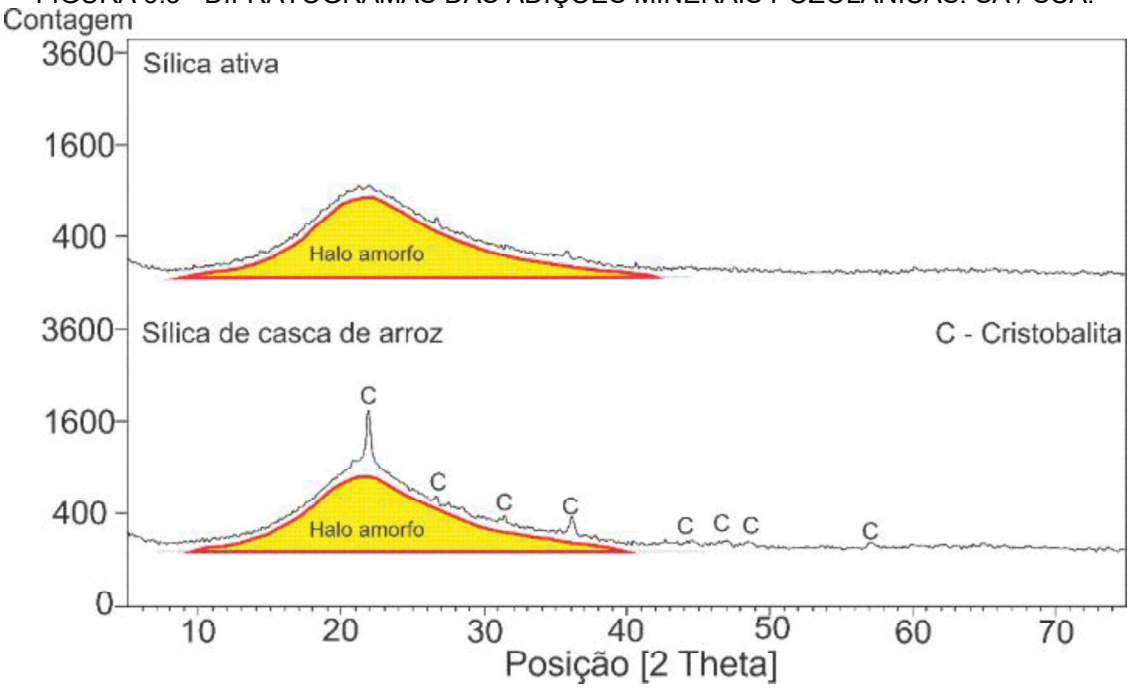
A partir dos ensaios, pode-se verificar que ambas as adições contêm elevada quantidade de sílica (SiO_2) em suas composições, conforme exposto na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS.

	Composição Química								
	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Perda ao Fogo (%)	CaO Livre (%)	Resíduo Insolúvel (%)
Sílica Ativa (SA)	2,21	92,35	0,05	0,19	-	1,52	2,70	-	-
Sílica de casca de arroz (SCA)	2,72	88,47	0,05	0,43	-	1,55	4,84	-	-

É possível verificar que a sílica ativa apresentou um halo amorfo devido a sua alta reatividade química, com ausência de cristalinidade (FIGURA 3.3). Contudo, a sílica de casca de arroz apresenta picos característicos de cristobalita em sua estrutura, o que se deve ao seu processo de produção.

FIGURA 3.3 - DIFRATOGRAMAS DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS: SA / SCA.



Ambas as adições, sílica ativa e sílica de casca de arroz, foram submetidas ao ensaio de pozolanicidade com o método Chapelle modificado, conduzido em conformidade com a NBR 15895 (ABNT, 2010). Esta norma visa determinar a reatividade pozolânica para o metacaulim, fixado um valor referência de 700 mg de $Ca(OH)_2$ consumido por grama de material. No entanto, para os demais materiais pozolânicos não há especificação de um valor mínimo de fixação (ou consumo) de hidróxido de cálcio, dentre as normas brasileiras, para que o material possa ser considerado pozolânico. Contudo, com base na publicação feita por Raverdy *et al.*, (1980), o valor equivalente mínimo para a classificação de materiais como reativo com o hidróxido de cálcio é de 436 mg $Ca(OH)_2$/g. A sílica de casca de arroz e a sílica ativa apresentaram resultados de 1336 e 1542mg $Ca(OH)_2$/g de pozolana, respectivamente, confirmando a elevada capacidade de reação de ambas as adições.

A TABELA 3.5 apresenta as características físicas das adições pozolânicas.

TABELA 3.5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS

Ensaios Físicos		
	Superfície específica BET (m^2/g)	**Massa Específica (g/cm^3)**
Sílica Ativa (SA)	20,238	2,18
Sílica de casca de arroz (SCA)	14,692	2,12

3.1.2 Preparo dos corpos de prova

Para a análise macroestrutural e microestrutural, os corpos de prova foram divididos em três grupos, sendo eles:

- 15 corpos de provas prismáticos de concreto com dimensões de (75 x 75 x 285) mm para a avaliação da variação dimensional linear (expansão) – foram moldadas séries referências e séries com substituição parcial do cimento imersos em duas soluções: referência e agressiva.
- 60 corpos de provas prismáticos de concreto com dimensões de (40 x 40 x 160) mm para avaliações de desempenho mecânico (resistência a tração na flexão e compressão), variação dimensional – foram moldadas séries referências e séries com substituição parcial do cimento imersos em duas soluções: referência e agressiva.
- 10 corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento Portland com dimensões de (10 x 20) mm para análise microestrutural foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TGA) e difração de raios-X (DRX), e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, foram utilizados fragmentos das amostras de concreto da avaliação mecânica, armazenadas nas mesmas condições de exposição.

Segundo as diretrizes da norma NBR 6118 (ABNT, 2014), o ambiente industrial das fábricas de fertilizantes é classificado como de forte agressividade ambiental para as estruturas de concreto armado e, diante disso, são estabelecidos alguns parâmetros para garantir a durabilidade da peça estrutural,

tal como a qualidade do concreto a ser empregado, e a espessura do cobrimento da armadura.

As fábricas de fertilizantes estão enquadradas na classe de agressividade ambiental IV, que apresenta uma agressividade muito forte e com elevado risco de deterioração da estrutura. Esta classificação também é compatível ao microclima agressivo que as fábricas de fertilizantes apresentam por armazenar grandes quantidades produtos altamente corrosivos no concreto armado, como por exemplo os galpões de fertilizantes. A TABELA 3.6 apresenta as classes de agressividade ambiental conforme a norma brasileira.

TABELA 3.6 – CLASSE DE AGRESSIVIDADE AMBIENTAL.

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

FONTE: Adaptado de NBR 6118 (2014).

A partir da classificação ambiental, a qualidade do concreto armado seguiu a recomendação da NBR 6118 (ABNT, 2014). Com isso, foi aplicada a relação água/cimento em massa igual a 0,45, e a classe do concreto para uma resistência à compressão axial maior ou igual a 40 MPa. Com isso, pode-se classificar, conforme apresentado na TABELA 3.7.

TABELA 3.7 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE CLASSE DE AGRESSIVIDADE, QUALIDADE DO CONCRETO E COBRIMENTO DA ARMADURA.

Classe de agressividade ambiental	Tipo	Relação água/cimento em massa	Classe de concreto (MPa)	Cobrimento (mm)	
				Laje	Viga/Pilar
IV	Concreto armado	≤ 0,45	≥ 40	45	50

FONTE: Adaptado de NBR 6118 (2014).

A NBR 12655 (ABNT, 2022) também sugere requisitos mínimos nas dosagens de concretos expostos a solos ou soluções contendo sulfatos, tal como relação água/cimento em massa e f_{ck} mínimo.

O traço padrão utilizado nas dosagens foi 1: 1,90: 2,47: 0,45 (cimento: areia: pedrisco: água/aglomerante), com consumo de aglomerante de 416 kg/m^3, seguindo os parâmetros da NBR 6118 (ABNT, 2014).

Para cada série, foram moldados 3 corpos de prova os quais foram avaliados nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. Foi utilizado aditivo plastificante polifuncional de elevada redução de água, a base de policarboxilato para ajustar a fluidez e trabalhabilidade do concreto, a fim de obter slump de 8 ±1 cm para todos os concretos moldados.

As fôrmas foram limpas e em seguida foi passado desmoldante em todas as faces, visando facilitar a desforma. A FIGURA 3.4 apresenta a sequência de moldagem dos corpos de prova de referência, devidamente identificados. Da série de referência, 15 corpos de prova foram submetidos à cura imersa com cal e os outros 15 foram submetidos à solução agressiva de envelhecimento acelerado do concreto em laboratório. As séries com substituição parcial de cimento por pozolanasseguiram os mesmos procedimentos de preparação e moldagem.

FIGURA 3.4 – (A) MOLDAGEM E DESFORMA DOS CP's (40X40X160) mm; (B) IDENTIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA ANTES DA CURA (75X75X285) mm.

Nas séries com adições minerais pozolânicas, para a composição do material ligante, foi feita a substituição parcial, em massa, de cimento Portland (15% em massa) pelas adições (sílica de casca de arroz – SCA e sílica ativa

SA). A TABELA 3.8 e TABELA 3.9 apresentam os quantitativos dos materiais utilizados para a produção dos corpos de prova prismáticos de concreto.

Os corpos de prova foram desformados 24 horas após a moldagem. A cura das amostras foi efetuada imersa em água saturada com cal por 7 dias, a fim de garantir o aumento da resistência inicial e a formação de compostos hidratados do cimento no concreto.

TABELA 3.8 – CONSUMO DE MATERIAIS UTILIZADOS NAS MOLDAGENS DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO – (75 x 75 x 285) mm.

Grupo	**Séries**		**Nomenclatura aplicada**	**Quantitativo dos materiais para séries**						
				Cimento (Kg)	Adição (Kg)	Água (Kg)	Areia (Kg)	Brita (Kg)	a/agl.	Aditivo (g)
1	Referência	CPV ARI	REF	4,36	-	1,96	8,28	10,77	0,45	30
			REF-S							
	Adições pozolanas	Sílica Ativa	SA-S	3,71	0,65	1,96	8,60	10,77	0,45	40
		Sílica de casca de arroz	SCA-S	3,71	0,65	1,96	8,60	10,77	0,45	40

TABELA 3.9 – CONSUMO DE MATERIAIS UTILIZADOS NAS MOLDAGENS DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO - 40 mm x 40 mm x 160 mm

Grupo	**Séries**		**Nomenclatura aplicada**	**Quantitativo dos materiais para séries**						
				Cimento (Kg)	Adição (Kg)	Água (Kg)	Areia (Kg)	Brita (Kg)	a/agl.	Aditivo (g)
2	Referência	CPV ARI	REF	3,48	-	1,57	6,61	8,60	0,45	30
			REF-S							
	Adições pozolanas	Sílica Ativa	SA-S	2,96	0,52	1,57	6,61	8,60	0,45	40
		Sílica de casca de arroz	SCA-S	2,96	0,52	1,57	6,61	8,60	0,45	40

Com o intuito de acelerar o processo de degradação em laboratório, após a cura, as amostras foram imersas em solução agressiva contendo 9,3% de sulfato de amônio (FIGURA 3.5).

FIGURA 3.5 - DETALHE DA MOLDAGEM, CURA E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO POR 182 DIAS.

Estudos semelhantes realizados utilizaram concentrações de 5% até 30% de sulfato de amônio (MILETIC´ *et al*., 1999; AMIN, 2017; WANG; PAN, 2017; FODIL; MOHAMED, 2018).

As adições minerais pozolânicas foram avaliadas também em pastas, moldadas com relação água/cimento de 0,45. As pastas foram moldadas com e sem adições minerais pozolânicas (sílica de casca de arroz – SCA e sílica ativa SA). A substituição em relação a massa de cimento foi de 15%. As pastas foram desmoldadas 24 horas após a moldagem e curadas utilizando os mesmos parâmetros das amostras em concreto.

O objetivo de moldar as pastas foi de realizar os ensaios microestruturais para entender o comportamento dos compostos formados, devido ao uso das adições. Nas idades de avaliação as pastas foram fraturadas de modo que a amostra para o ensaio fosse composta pela sua superfície e pelo seu interior.

A seguir serão utilizadas as siglas “SCA” para sílica de casca de arroz, e “SA” para sílica ativa. Quando imersas em solução agressiva de sulfato de amônio as siglas serão “SCA-S” e “SA-S”. A TABELA 3.10 apresenta o resumo das séries e as respectivas nomenclaturas.

TABELA 3.10 – RESUMO DAS SIGLAS UTILIZADAS NAS MOLDAGENS DAS AMOSTRAS

Amostra	Séries	Solução
REF	Concreto sem substituição	Cal saturada
REF – S	Concreto sem substituição	Sulfato de amônio – 9,3%
SCA – S	Concreto com substituição	Sulfato de amônio – 9,3%
SA - S	Concreto com substituição	Sulfato de amônio – 9,3%

3.1.2.1 Envelhecimento artificial acelerado

Após o procedimento de cura inicial em solução saturada com cal, as amostras foram transferidas para a solução agressiva final, onde ficaram em exposição acelerada por 182 dias.

As normas técnicas brasileiras possuem uma lacuna nas especificações quando se trata dos diferentes tipos de cátions associado ao sulfato para estabelecer a concentração da solução. A norma técnica brasileira NBR 13583 (ABNT, 2014) e a ASTM C1012:2018 trazem apenas especificações para solução de sulfato de sódio, mas comentam que o usuário pode modificar a composição, e concentração da solução e/ou materiais a serem testados, a fim de avaliar diferentes tipos e níveis de agressividade. Ressalta-se que é importante corrigir as concentrações para diferentes cátions, pois são eles os responsáveis pelo grau de agressividade dos sulfatos.

Para esse estudo, a concentração da solução agressiva de sulfato de amônio foi determinada a partir de um cálculo estequiométrico. Dessa forma, foi fixado o teor de SO_4^{2-} de acordo com a concentração de sulfato de sódio anidro estipulada pela NBR 13583:2014, que é de 100g de Na_2SO_4/L de solução, ou seja, 10%. Com a massa molar do sódio, enxofre e oxigênio, definiu-se a concentração de SO_4^{2-}, sendo 67,63 g/L (massa molar = 96,056 g/mol). Esse resultado foi fixado e, com a massa molar do sulfato de amônio (132,13 g/mol), por estequiometria, obteve-se a solução de sulfato de amônio.

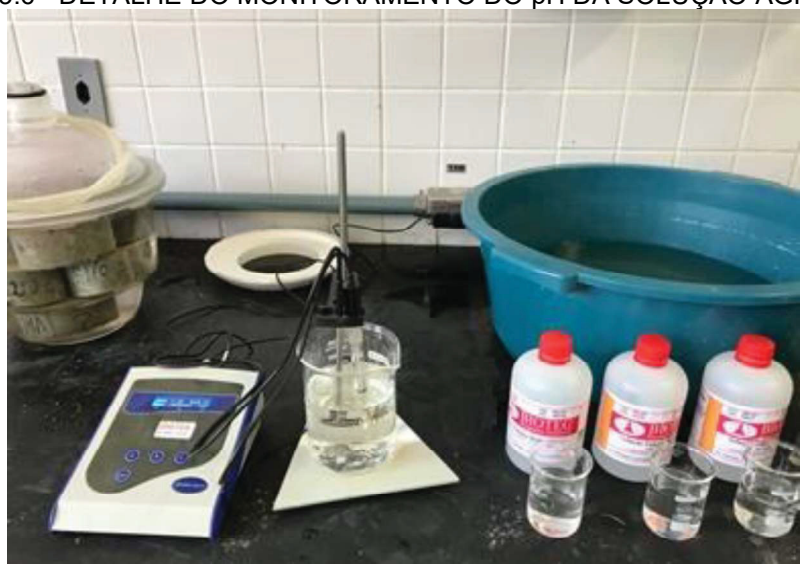
Para o cálculo do quantitativo do reagente anidro de sulfato de amônio, a partir do teor fixado por norma de sulfato de sódio, para 1000 g de solução, Equação 3.1, tem-se:

$$(NH_4)_2SO_4\ g = SO_4^{2-}g \times \frac{(NH_4)_2SO_4\ g/mol}{SO_4\ g/mol} = [g] \qquad \text{Equação 3.1}$$

O preparo da solução teve 9,3% g/L de $(NH_4)_2SO_4$). A relação volume de solução/volume de corpos de prova, conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014) é de 4,0/1,0. Porém, devido a quantidade de amostras e o volume das mesmas, para viabilizar os ensaios foi estabelecida para esse estudo a relação 2,0/1,0.

Além de corpos de prova com as duas adições minerais pozolânicas submetidos à solução agressiva, sílica ativa (SA-S) e sílica de casca de arroz (SCA-S), foram produzidas duas séries de referência; uma submetida às mesmas condições dos corpos de prova com as adições (REF-S) e a outra que foi submetida apenas a cura com água saturada com cal (REF). Paralelo a isso, o pH da solução agressiva foi monitorado com um medidor de pH de bancada (FIGURA 3.6), devidamente calibrado.

FIGURA 3.6 - DETALHE DO MONITORAMENTO DO pH DA SOLUÇÃO AGRESSIVA.



A solução foi monitorada durante todo o período de tempo, porém, o valor do pH ficou em torno de 7 a 8. A solução não foi renovada durante o período de ensaio, Amin (2017) verificou que a renovação aumenta ainda mais a degradação do concreto.

O armazenamento dos corpos de prova foi realizado através de caixas retangulares com tampa. Os corpos de prova foram acomodados de forma que

a solução agressiva permaneceu em contato com todas as faces dos corpos de prova, com um espaçamento mínimo de 1 cm. Em todas as datas de ensaios, os corpos de prova foram cuidadosamente manipulados a fim de não haver degradação devido ao manuseio.

3.1.3 Ensaios em corpos de prova de concreto

3.1.3.1 Análise da variação dimensional linear

A avaliação da variação dimensional linear seguiu as recomendações da NBR 13583 (ABNT, 2014) e ASTM C 1012:2018, com ajustes para a solução agressiva de sulfato de amônio, e no tempo de exposição de 7, 28, 63, 91 e 182 dias.

Para a verificação da expansão da variação dimensional linear das séries de concreto nas dimensões (75 x 75 x 285) mm, foram realizadas leituras de expansão até os 28 dias de 7 em 7 dias (FIGURA 3.7A). Após esse período, os corpos de prova passaram a ser medidos nas idades de 7, 28, 63, 91 e 182 dias. A medição da expansão foi realizada com o auxílio de um relógio comparador com precisão do milésimo de milímetro (FIGURA 3.7B). Antes de realizar as medidas, foi realizada a limpeza dos orifícios de encaixe do relógio comparador, com o intuído de evitar uma variação externa nas leituras devido ao acúmulo de sujeira ou água. As amostras foram colocadas sobre a bancada e, na sequência, foram realizadas as medidas, tomando-se o cuidado de sempre iniciar pelo mesmo lado do corpo de prova, denominado “LADO A”, conforme FIGURA 3.7, juntamente com o posicionamento da seta para cima, seguindo o mesmo horário para cada dia de avaliação.

FIGURA 3.7 – (A) CORPOS DE PROVA ANTES DO ENSAIO; (B) RELÓGIO COMPARADOR UTILIZADO NAS LEITURAS DE EXPANSÃO

Todas as faces foram medidas até completar o giro de 360°. Ao final do ensaio, as amostras retornaram para as soluções.

A determinação da variação de comprimento dos corpos de prova, ou seja, a variação dimensional dos corpos de prova foi calculada a partir da média de três barras prismáticas para cada idade de avaliação. Os quatro lados de cada corpo de prova foram medidos e os valores foram utilizados para os cálculos da média de todos os lados para cada idade. Foram relatadas e registradas as condições visuais das séries ao longo do tempo de exposição, conforme apresentado no capítulo dois.

3.1.3.2 Variação de massa

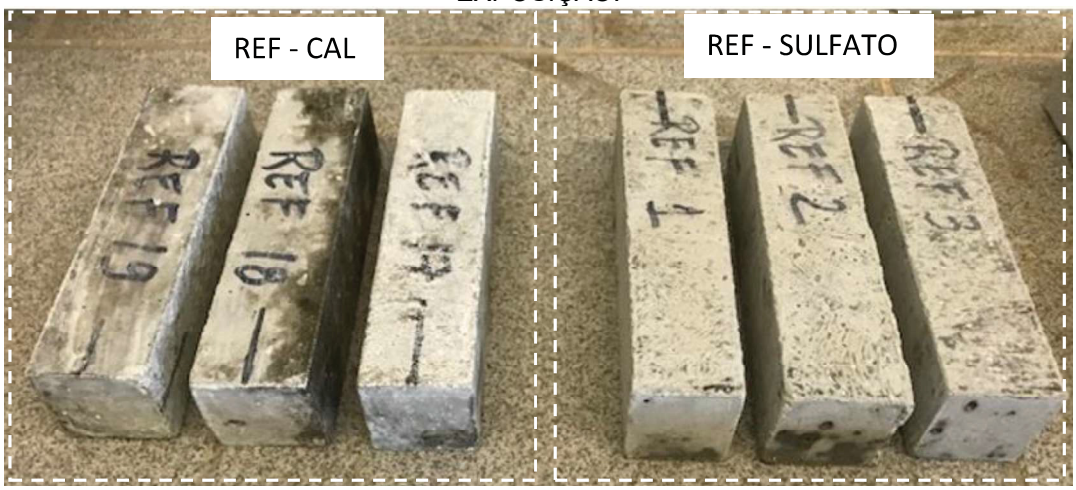
O ensaio de variação de massa foi realizado em barras prismáticas de concreto com dimensões de (40 x 40 x 160) mm.

Antes da realização dos ensaios mecânicos, as amostras foram retiradas das soluções de referência e solução agressiva e transferidas para a bancada. As superfícies foram limpas e secas com papel. Em seguida, as amostras foram pesadas em balança com resolução de 0,001 g. A FIGURA 3.8 ilustra as amostras com 7 dias de exposição antes da pesagem na balança.

Os resultados foram calculados a partir da média inicial e final das séries de cada conjunto de três CP’s, para cada data de avaliação (7, 28, 63, 91 e 182

dias). Também foram relatadas e registradas as condições visuais das séries ao longo do tempo de exposição. Ao final desse ensaio, as amostras retornaram para as soluções.

FIGURA 3.8 – AMOSTRAS REFERENCIA CAL E REFERENCIA SULFATO COM 7 DIAS DE EXPOSIÇÃO.



3.1.3.3 Resistência à compressão e à tração na flexão

Para caracterizar mecanicamente o concreto, foram realizados ensaios de resistência à compressão axial e resistência à tração na flexão conforme as diretrizes NBR 13279 (ABNT, 2005).

A avaliação da resistência à compressão e a tração na flexão seguiu as recomendações da NBR 13583 (ABNT, 2014), com algumas adaptações. As amostras foram moldadas em concreto e os tempos de exposição foram de 7, 28, 63, 91 e 182 dias.

O ensaio de tração na flexão utilizou três corpos de prova prismáticos de cada dosagem com dimensões (40 x 40 x 160) mm. O equipamento utilizado foi uma prensa com capacidade de 100 kN da marca EMIC. A velocidade de ensaio para aplicação da carga foi de 50±10 N/s até a ruptura. O aparato de ensaio para a realização do ensaio possui distância entre apoios e de aplicação da carga padronizados.

Para a determinação da resistência à compressão axial, também foi seguida as recomendações da NBR 13279 (ABNT, 2005). Neste ensaio, foram utilizados seis corpos de prova, com dimensões de (40 x 40 x 80) mm

provenientes do ensaio de tração na flexão. A velocidade de aplicação de carga para esse ensaio foi ajustada para 505 ± 5 N/s até a ruptura, atuando em uma área de aplicação da força de 40 mm x 40 mm. As idades de avaliação foram de 7, 28, 63, 91 e 182 dias.

3.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

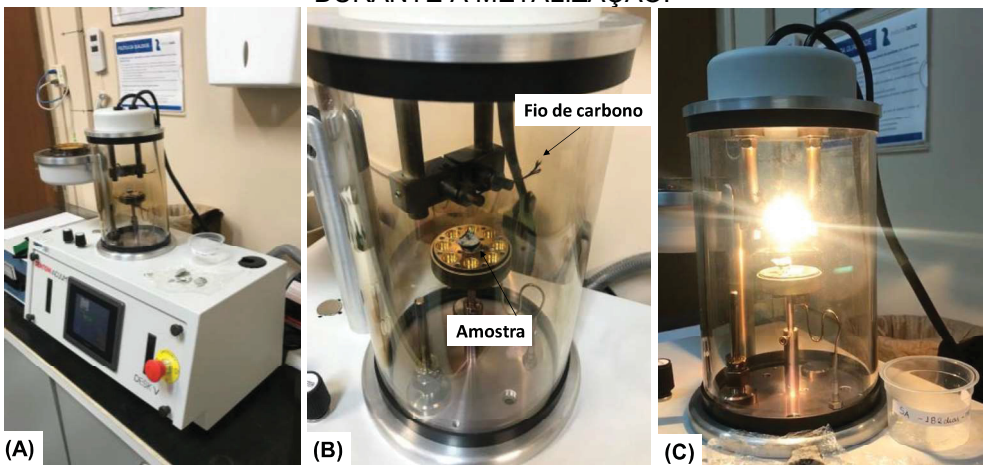
Com o objetivo de avaliar a morfologia e a microtextura das amostras de concreto e, em especial, caracterizar a ocorrência da formação de produtos expansivos entre outras reações químicas deletérias ao concreto, foram realizadas microanálises, com uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com detector de dispersão de energia de raios-X (EDS) para obter as informações químicas dos compostos formados.

As microanálises foram realizadas em amostras de concreto retiradas dos corpos de prova na região da superfície de fratura e alguns fragmentos foram selecionados. Após a seleção dos corpos de prova de concreto nas idades de avaliação, foi necessário paralisar as reações nas composições, de modo que os teores de água nos poros das amostras não permitissem que os compostos presentes continuassem a reagir entre si. Então, as amostras foram imersas em acetona p.a. por um período de 24 h, e secas em estufa a 40°C por mais 24 h, de modo que as estruturas não sofressem deteriorações com a temperatura aplicada. Após a secagem, as amostras foram condicionadas em dessecadores à vácuo com sílica gel até a data de realização do ensaio.

Na preparação das amostras para o ensaio (após realizado a paralização da hidratação) foi utilizado um metalizador Denton Vacuum Desk (FIGURA 3.9A), e o processo consistiu na fixação das peças fraturadas em porta amostra metálico, com o auxílio de uma cola de carbono. Após, as amostras foram metalizadas com revestimento condutor através de uma fina camada de carbono e, para isto, foi utilizado um fio de carbono (FIGURA 3.9B e C). Não foi realizado nenhum tipo de polimento ou ataque químico nas amostras.

As micrografias foram obtidas através do microscópio FEG SEM Tescan Mira 3, com microssonda analítica de raios-X Oxford X-Max 50 (EDS), e com aumento de 100 vezes a 30.000 vezes.

FIGURA 3.9 – (A) METALIZADOR; (B) AMOSTRA ANTES DA METALIZAÇÃO; (C) AMOSTRA DURANTE A METALIZAÇÃO.



3.1.4 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland

3.1.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi realizada em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Júpiter - Netzsch com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamares de aquecimento de 0 °C a 1000 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio. Para tanto, foram moldadas amostras de pastas de cimento Portland (referência e com substituição) com as mesmas adições (15% de substituição parcial em massa de cimento) e com relação a/agl. de 0,45. As amostras foram submetidas às mesmas condições de cura e, posteriormente, foram imersas em solução agressiva com sulfato de amônio, aos 7 e 182 dias.

Nas idades das avaliações, as amostras foram retiradas das soluções e foram imersas em acetona p.a. por um período de 24 h e, após, foram secadas em estufa a 40°C, por mais 24h, a fim de cessar a hidratação dos mesmos. Após, as amostras foram moídas e peneiradas em malha de 0,075 mm e acondicionadas em cadinho de níquel (cerca de 10 g), suspenso por haste de alumina em balança eletrônica de sensibilidade de 0,01 g.

A partir das perdas de massa características, foram calculadas as fases presentes nas bases de acordo com as Equações 3.2 e 3.3 (DUVAL, 1963; HOPPE FILHO, 2008; MACIOSKI, 2017).

- Cálculo do teor de portlandita (Equação 3.2)

$$\mathrm{Ca(OH)_2} = \frac{MM_{\mathrm{Ca(OH)2}}}{MM_{(\mathrm{H_2O})}}.\mathrm{H_2O} \qquad \text{Equação 3.2}$$

Onde,

- $Ca(OH)_2$ - teor de portlandita (hidróxido de cálcio, %);
- $MMCa(OH)_2$ - massa molecular de hidróxido de cálcio (74,09u);
- MMH_2O - massa molecular da água (18,02u);
- H_2O - perda de massa percentual no ensaio DTG referente à decomposição da hidroxila entre 400 e 600ºC (%).

- Cálculo do teor de calcita (Equação 3.3)

$$CaCO_3 = \frac{MM_{CaCO_3}}{MM_{(CO_2)}}.CO_2 \qquad \text{Equação 3.3}$$

Onde,

- $\mathrm{CaCO_3}$ - teor de calcita (carbonato de cálcio, %);
- MMCaCO$_3$ - massa molecular do carbonato de cálcio (100,09u);
- MMCO$_2$ - massa molecular do anidrido carbônico (44,01u);
- CO$_2$ - perda de massa percentual no ensaio DTG referente à decomposição do anidrido carbônico entre 600 e 1000ºC (%).

Após os cálculos dos teores de portlandita e calcita foi realizada a correção das perdas de massa para a base de não voláteis. A evolução da hidratação resulta em teores crescentes de água quimicamente combinada como os hidratos, C-S-H e fases aluminato, decréscimo na água combinada como portlandita e variação no teor de anidrido carbônico que compõe o carbonato de cálcio. Assim, a realização do ensaio (TGA) em idades distintas de hidratação, com massa de amostra constante, procede em diferentes proporções entre os voláteis e a massa residual após o aquecimento de 1000 °C. Devido a isso, para a comparação dos resultados se faz necessária a correção das perdas

de massa para a base não voláteis (TAYLOR, 1998). A Equação 3.4 apresenta o cálculo do fator de correção.

$$FC = \frac{100}{M_{residual}} \qquad \text{Equação 3.4}$$

Onde,

- FC – Fator de correção;
- $M_{residual}$ – massa residual após a perda de massa até 1000°C (%).

3.2.1 Difratograma de raio-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X teve três frentes de análises: na primeira, nas pastas de cimento Portland, foram dosadas séries referência e com substituição com as mesmas adições, sílica ativa e sílica de casca de arroz (15% de substituição parcial em massa de cimento) e com relação a/agl. de 0,45. As amostras foram submetidas as mesmas condições de exposição das demais amostras aos 7 e 182 dias. Nas idades das análises, os procedimentos de paralização das reações de hidratação e moagem seguiram as etapas já detalhadas no subitem 3.1.4.1. Na segunda, em idades mais avançadas, foi verificada uma elevada precipitação de agulhas na superfície dos corpos de prova em solução agressiva (SA-S / SCA-S / REF-S). Este material foi coletado, seco em estufa a 40 °C por 24 h, para realização do ensaio de DRX, MEV e EDS. E, por fim, na terceira fase foi verificado, nos ensaios de resistência à tração na flexão, a formação de uma borda com uma coloração mais clara na região interna das amostras de concreto, exceto na amostra referência imersa na cal. A região que compõe a borda foi coletada para a análise de DRX e realizada a paralização da hidratação da amostra. A preparação para o ensaio também seguiu todas as etapas já descritas anteriormente.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão apresentados os resultados obtidos e as avaliações realizadas com as duas adições minerais pozolânicas, sílica ativa e sílica de casca de arroz, em amostras de concreto e pasta de cimento Portland.

3.2.1 Ensaios em corpos de prova de concreto

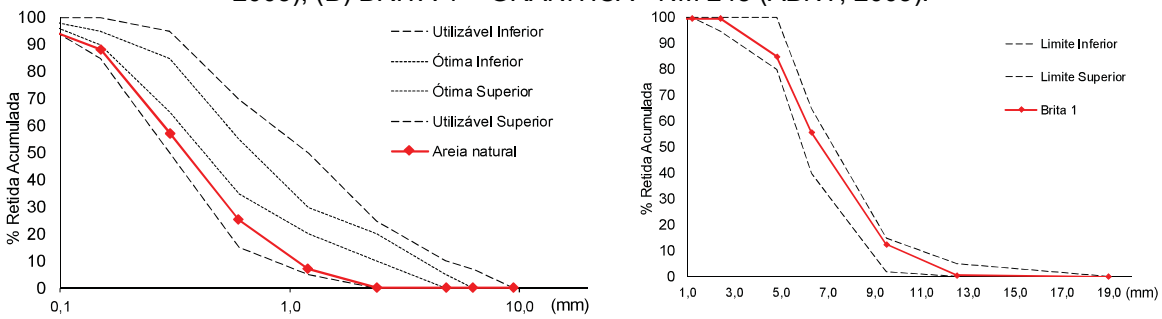
3.2.1.1 Caracterização dos agregados

Os resultados obtidos para a caracterização física do agregado utilizado no estudo estão apresentados na TABELA 3.11 e na FIGURA 3.10.

TABELA 3.11 – CARATERIZAÇÃO FÍSICA DO AGREGADO - ENSAIOS NORMATIZADOS

	Areia natural	**Brita 1**
Massa específica (g/cm³)	2,45	2,80
Absorção (%)	0,59	1,11
DMC (mm)	2,36	12,5
Módulo de finura	1,78	5,96
Teor de material pulverulento (%)	0,25	6,15

FIGURA 3.10 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA: (A) AREIA NATURAL - NM 248 (ABNT, 2003); (B) BRITA 1 – GRANÍTICA - NM 248 (ABNT, 2003).



Conforme o resultado dos ensaios, o agregado miúdo obteve massa específica de 2,45 g/cm³ e módulo de finura (MF) de 1,78. Com isso, pode ser classificado na zona utilizável (1,55 ≤ MF ≤ 2,20) de acordo com a NBR 7211:2009. O agregado graúdo apresentou massa específica de 2,80 g/cm³ e

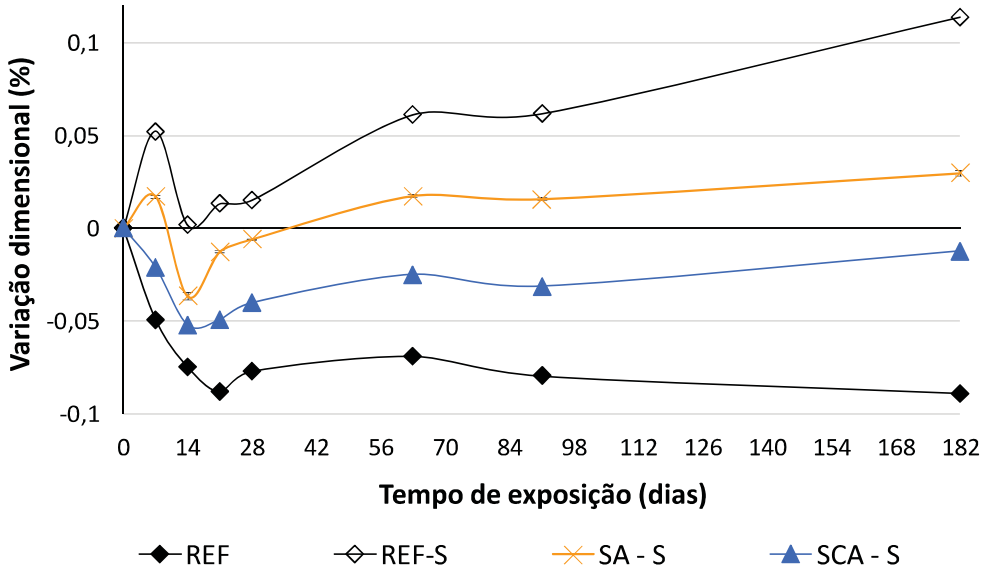
dimensão máxima característica de 12,5 mm, o que o caracteriza na zona granulométrica 4,75/12,50 mm, conforme classificação da norma ABNT NBR 7211:2009.

Todos os resultados obtidos na caracterização física dos agregados, estão de acordo com as diretrizes normativas. Ambos os agregados se encontram dentro do limite da zona utilizável especificada pela NBR 7211. A partir da granulometria da areia natural e módulo de finura, a mesma pode ser classificada como areia fina.

3.2.1.2 Variação dimensional linear

Os resultados da variação dimensional linear dos corpos de prova de concreto nas idades de 7, 14, 21, 28, 63, 91 e 182 dias são mostrados na FIGURA 3.11.

FIGURA 3.11 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DAS AMOSTRAS DURANTE 182 DIAS DE IMERSÃO NA SOLUÇÃO AGRESSIVA DE SULFATO DE AMÔNIO



Na série REF-S é possível observar uma maior expansão em todo o período monitorado (182 dias). Se comparada com a série referência em água com cal (REF), ela obteve uma expansão 0,20% superior, o que mostra a influência do ambiente agressivo na durabilidade do concreto. Resultados semelhantes foram observados por outros autores os quais verificaram maior

expansão nas amostras de referência sem adição (EL-AZIZ *et al.,* 2013; AMIN e MASSUONI*,* 2017). Além disso, o período inicial de retração acentuada, de 7 até 14 dias, pode estar relacionado com o início das reações químicas entre os compostos do cimento e a água. Após este período, ocorreu uma expansão acelerada, de 28 até 182 dias, que pode ser explicada pela decomposição inicial da portlandita e/ou C-S-H, na matriz de cimento, e formação de gipsita e etringita (XIONG *et al.,* 2016), conforme verificado nos ensaios de MEV e TGA.

Em solução agressiva, as séries com adições de sílica ativa (SA-S) e sílica de casca de arroz (SCA-S) apresentaram expansões menores que a série de referência (REF-S). Os resultados mostram que as adições minerais pozolânicas podem ajudar a controlar a expansão do concreto na solução de sulfato de amônio. Isso indica uma influência positiva na mitigação da expansão do concreto.

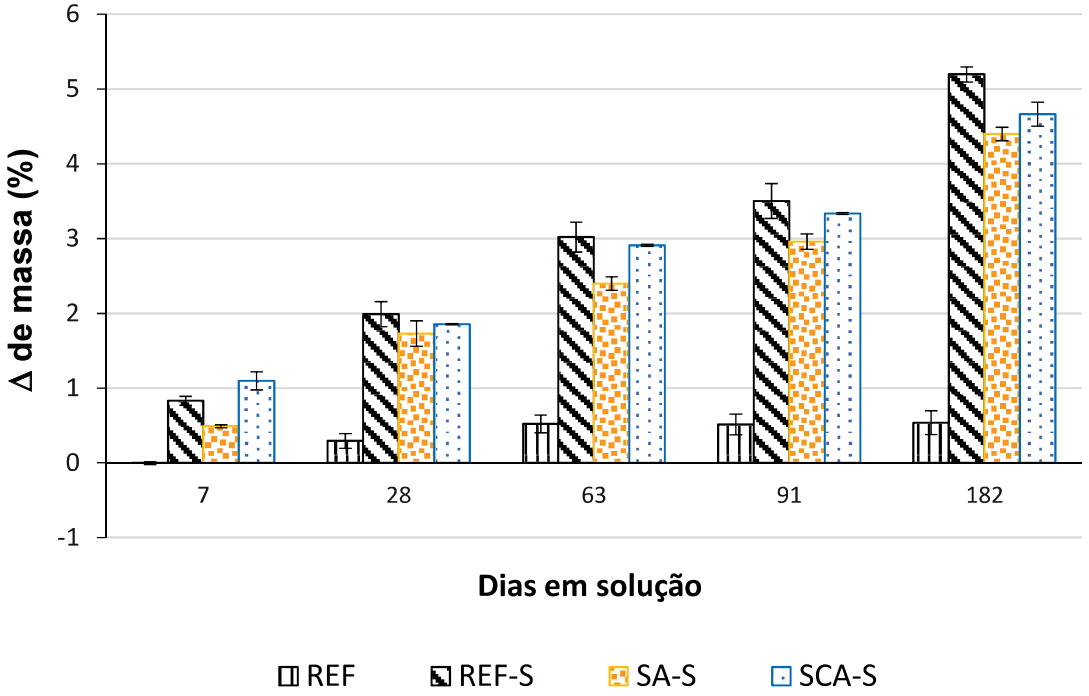
Quando as pozolanas são comparadas apenas pela análise de expansão, a série com sílica de casca de arroz apresentou melhores resultados. Contudo, esse comportamento não é observado nos resultados das análises microestruturais, conforme será discutido mais adiante. Assim, o nível de expansão do concreto afetado requer uma análise microestrutural para confirmar o ataque e a microestrutura interna do concreto, pois o ensaio de variação dimensional linear pode levar a resultados inconclusivos devido a amostra degradar ao invés de expandir.

3.2.1.3 Variação de massa

A FIGURA 3.12 mostra a variação de massa das amostras imersas na solução de sulfato de amônio até a idade de 182 dias.

A série de referência em ataque de sulfato (REF-S) apresentou um maior aumento de massa ao final do ensaio, comparado com as demais séries submetidas as mesmas condições (SA-S e SCA-S). Contudo, todas as séries tiveram o mesmo comportamento de acréscimo de massa no decorrer do tempo.

FIGURA 3.12 - VARIAÇÃO DE MASSA EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO COM E SEM ADIÇÃO MINERAL.

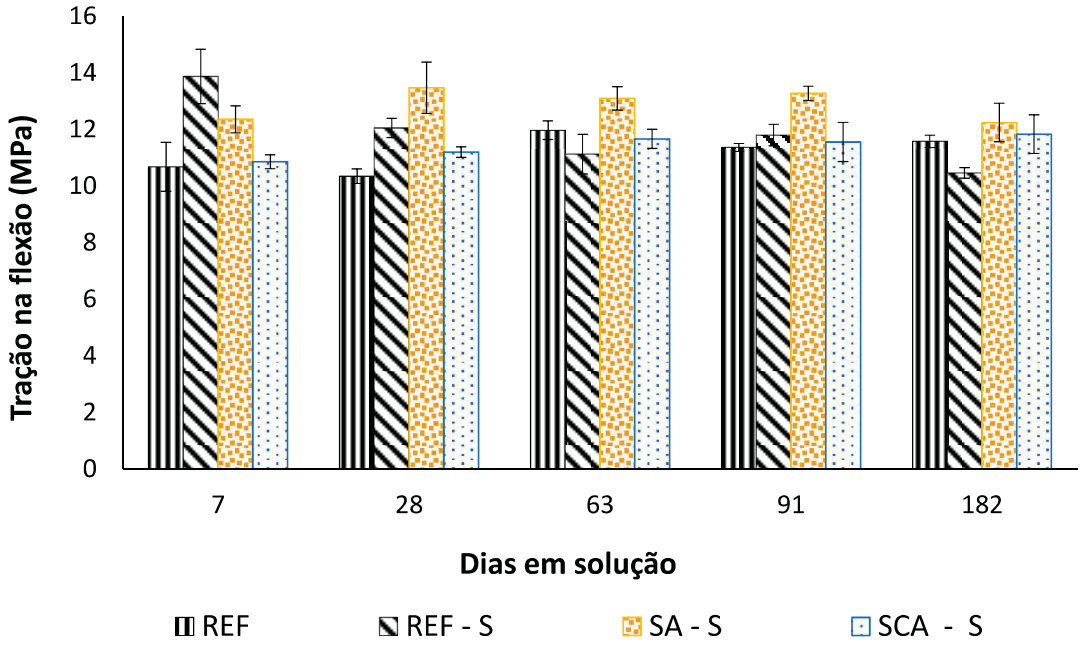


O aumento da massa é decorrente da penetração da solução e deposição do sulfato de amônio e dos produtos de reação dentro dos poros e na superfície dos corpos de prova. Se observado o desempenho das adições, a atividade pozolânica e o refinamento dos poros contribuíram como barreira para a entrada da solução, e consequentemente um retardo na degradação do corpo de prova. Amin e Bassuoni (2017) obtiveram resultados semelhantes em amostras de concreto submetidas a solução agressiva de sulfato de amônio, visto que, até aproximadamente o sétimo mês, foi analisada uma tendência de ganho de massa seguido de perda de massa após esse período. Também foi verificado que as amostras contendo sílica ativa foram as que demonstraram menor variação entre todas as séries.

3.2.1.4 Resistência mecânica

A FIGURA 3.13 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração na flexão de todas as séries com 7, 28, 63, 91 e 182 dias, para todas as séries, em solução cal e solução sulfato de amônio.

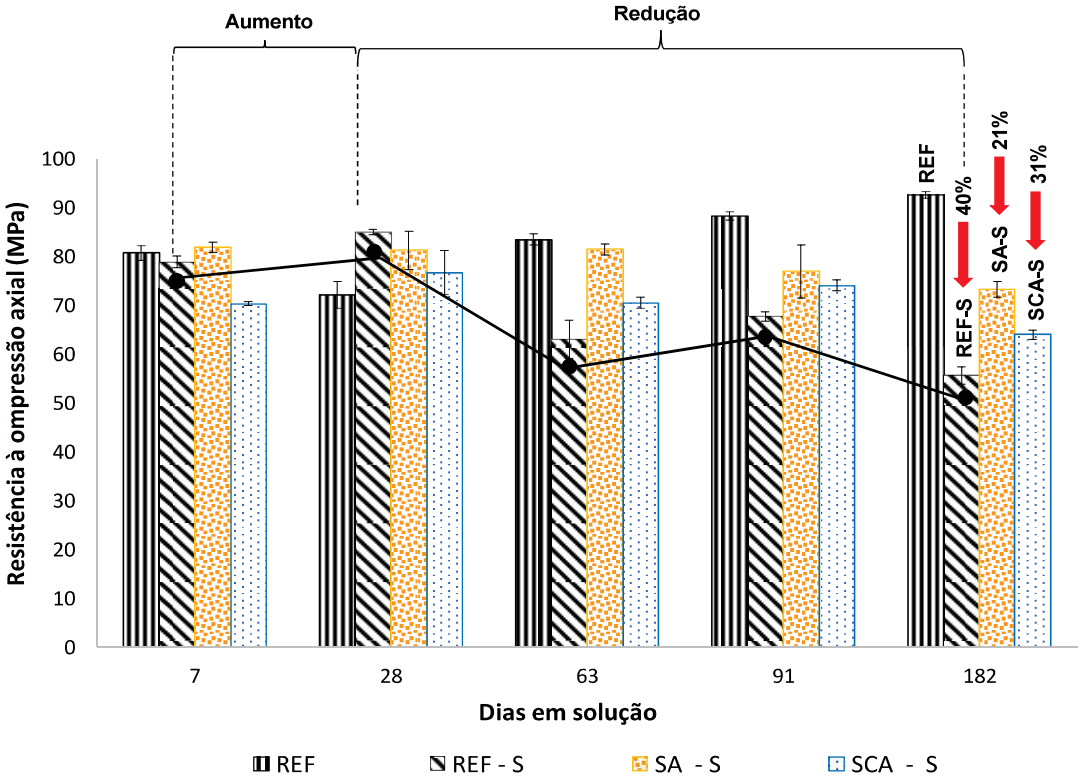
FIGURA 3.13 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 182 DIAS.



A solução de sulfato de amônio nas primeiras idades (7 dias) favoreceu o aumento da resistência a tração da série REF-S em relação a REF. Contudo, nas idades mais avançadas (182 dias) as amostras em ambiente agressivo apresentaram queda da resistência. Este comportamento já foi observado por Biczók (1972), Irassar (1990) e Souza *et al.,* (2018) que afirmaram que o ensaio de resistência à tração na flexão em um primeiro momento apresenta valores elevados, porém, com o tempo de exposição do ataque, esse valor pode diminuir a partir de um ponto limite. Esses estudos foram realizados em solução de sulfato de sódio e magnésio. Isso se deve à reação do sulfato com os produtos hidratados do cimento na matriz do concreto. Através da análise estatística, pelo teste de Tukey com 95% de confiança, foi possível verificar que as séries com substituições, aos 182 dias, não apresentaram diferença significativa entre si e, também, entre a série REF.

A FIGURA 3.14 apresenta os resultados de resistência à compressão axial, em um período de exposição de 182 dias, para todas as séries, em solução cal e solução sulfato de amônio.

FIGURA 3.14 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 182 DIAS.



A amostra de referência REF-S apresentou queda significativa de resistência aos 63 dias, pelo teste de tukey a um nível de 95% de significância, e continuou com a mesma tendência até a idade de 182 dias. Comparando com a amostra de REF, nas idades avançadas, houve uma queda na resistência à compressão de 40% a 182 dias de exposição (FIGURA 3.14). Além disso, a partir da análise estatística realizada, verificou-se que todas as séries em ambiente agressivo tiveram uma diminuição da resistência em relação à série de REF. A redução da resistência da série com sílica ativa foi de 21% e a série com sílica de casca de arroz foi de 31%, se comparada com a série REF.

Com isso, pode-se afirmar que há tendência de perda de resistência à compressão axial para todas as amostras submetidas a solução agressiva, porém, nas séries com adições pozolânicas o impacto foi menor.

Como já citado, os mecanismos de ação das adições estudadas, como a ação física e a reação pozolânica, proporcionam um refinamento nos poros da matriz e dificultam a penetração dos íons agressivos além da formação de produtos mais resistentes, como o C-S-H. Já a queda de resistência pode estar

relacionada com a quantidade de portlandita disponível para as reações químicas na pasta hidratada, e a desestabilização do C-S-H (analisado no ensaio de DRX) devido ao pH baixo (próximo de 7), que começa a liberar íons de cálcio para elevar o pH. Esse processo causa descalcificação da matriz cimentícia que tem influência direta na resistência à compressão (SANTHANAM *et al*., 2002; SKALNY *et al*., 2002; SANTHANAM *et al*., 2003 e MAKHLOUFI *et al*., 2016). A FIGURA 3.15 apresenta os corpos de prova de REF-S aos 7 e 182 dias.

FIGURA 3.15 – (A) CORPOS DE PROVA REF-S COM 7 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (B) DETALHE DO CP REF-S COM 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (C) DEGRADAÇÃO DO CP REF-S EM COMPARAÇÃO AO CP REF CAL.

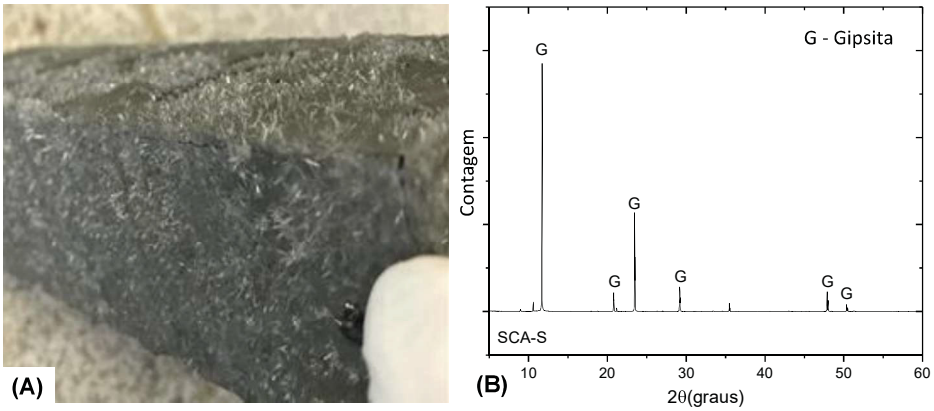
Como pode ser observado, a amostra apresenta intensa degradação na superfície. Segundo Amin e Bassuoni (2017), a resistência do concreto exposto ao sulfato de amônio é uma função direta da penetração física, quantidade de C_3A do cimento e de quantidade de portlandita disponível para reações químicas na pasta hidratada. Como há uma disponibilidade maior de portlandita nas amostras de referência, quando comparado com as que tiveram adições pozolânicas, a degradação consequentemente é mais elevada nessa série.

3.2.1.5 Difração de Raios-X (DRX) nas agulhas da superfície e na borda

Antes das análises dos corpos de prova de concreto, foi observada a precipitação de agulhas aciculares na superfície. Este material foi coletado, seco em estufa a 40 °C, por 24 h, para realização do ensaio de DRX, MEV e EDS.

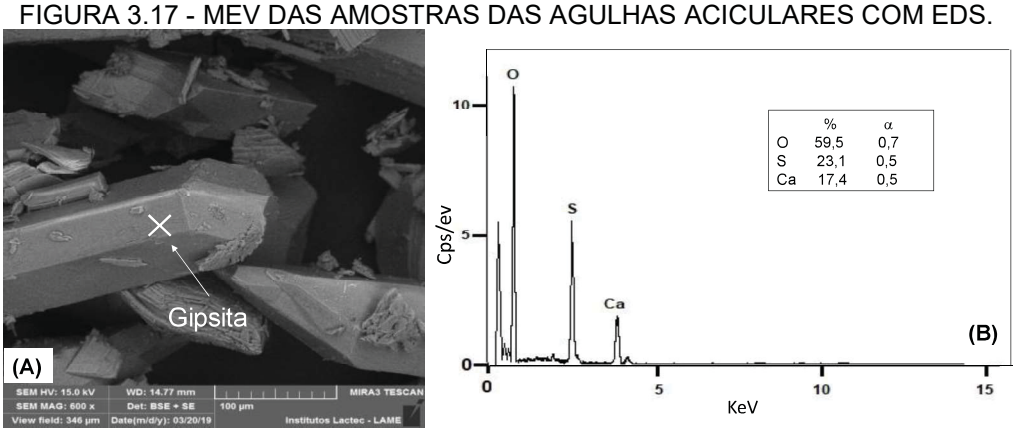
A FIGURA 3.16A mostra o corpo de prova de SCA-S com 182 dias em solução agressiva apresentando material em forma de agulhas na parte externa. A série de SA-S também apresentou as mesmas agulhas, porém em menor quantidade. Com o ensaio de difração de raios-X (difratograma da FIGURA 3.16B) foi possível constatar que as agulhas formadas na superfície dos corpos de prova são gipsita.

FIGURA 3.16 – (A) AMOSTRA COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CIMENTO POR SCA COM 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA; (B) DIFRATOGRAMA DAS AGULHAS DAS AMOSTRAS SCA -S.



A FIGURA 3.17 mostra a morfologia da gipsita obtida através da microscopia eletrônica de varredura. Amin (2017) também observou esses cristais precipitados nas amostras imersas em solução de sulfato de amônio.

FIGURA 3.17 - MEV DAS AMOSTRAS DAS AGULHAS ACICULARES COM EDS.



Ao analisar os elementos químicos a partir do EDS das agulhas aciculares, além da morfologia, é possível verificar que a composição química é similar à da gipsita (TABELA 3.12).

TABELA 3.12 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DOS COMPOSTOS DAS AGULHAS ACICULARES, OBTIDOS POR EDS.

Análise química, por EDS, em %						
	Elementos EDS (%)		**Composição final (%)**		**Composição da Gipsita - literatura (%)**	
	O	59,5	CaO	24,35	CaO	32,5
	S	23,1	SO_3	57,68	SO_3	46,6
	Ca	17,4				

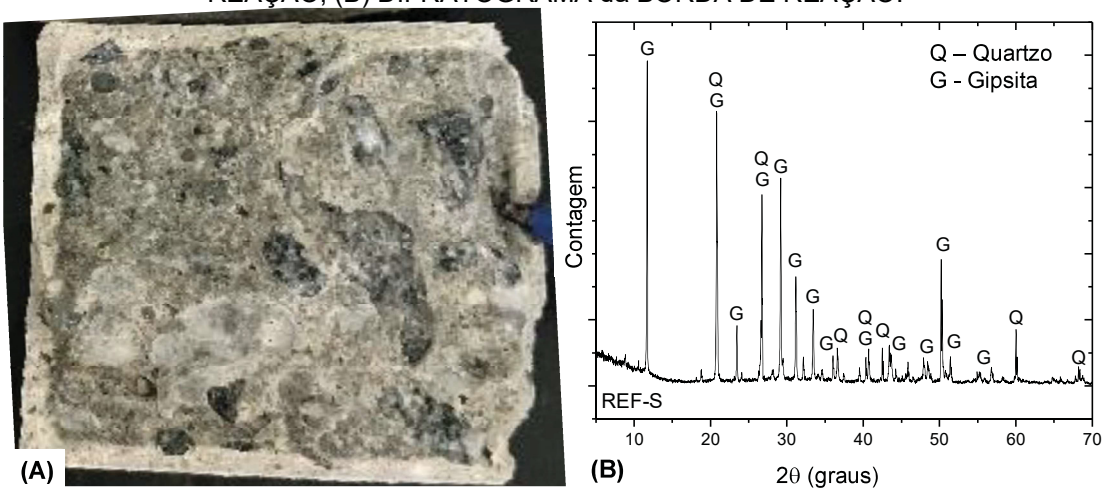
A precipitação de gipsita na superfície das séries SCA-S e SA-S pode estar relacionada ao fato das pozolanas proporcionarem um maior refinamento dos poros e, portanto, uma menor interconectividade entre eles, reduzindo a permeabilidade do material. Isso se deve a reação pozolânica e efeito fíler. Esse processo acaba por limitar a penetração da solução de sulfato de amônio e, consequentemente, os produtos gerados (gipsita) se formam mais próximos da superfície, e precipitam. A formação das estruturas na superfície também pode estar atrelada a velocidade lenta da reação pozolânica, além dessa área (superfície) apresentar uma alcalinidade reduzida, o que gera um efeito ácido de exposição (AMIN, 2017). Além disso, as séries com pozolanas possuem um pH baixo na matriz cimentícia, devido ao consumo de portlandita para formação de C-S-H. Com isso, pode ocorrer a desestabilização da etringita e formação de mais gipsita. Na amostra de REF-S não foi encontrado este tipo de precipitação na superfície. Devido à maior facilidade de penetração da solução, no caso da REF-S, e menor refinamento dos poros que nas séries SA-S e SCA-S, esses produtos tendem a ficar depositados nos poros e nas regiões degradadas do concreto.

Em idades mais avançadas, após o ensaio de resistência à tração na flexão, foi observado em todas as amostras em solução agressiva, uma borda com uma coloração mais clara (FIGURA 3.18A). Devido a isso, foi realizado o ensaio de DRX para analisar a composição desta região, representada na

(FIGURA 3.18B). É importante ressaltar que o pó coletado para a análise de DRX foi representativo dessa borda.

O resultado do DRX da amostra coletada da borda mostrou vários picos de gipsita na análise. Rendell e Jauberthie (1999) apontam que no caso de argamassas expostas a sulfato de amônio, a formação de gipsita se dá na superfície, propondo que o mecanismo de deterioração é pela dissolução do Ca^{2+}, principalmente da portlandita. A ausência de picos de portlandita e C-S-H (FIGURA 3.18B) indica a dissociação completa desses minerais para a formação de gipsita, demonstrando o intenso ataque na borda da amostra após 182 dias. Importante salientar que as séries com sílica ativa e sílica de casca de arroz possuem pH mais baixo, na matriz cimentícia, devido ao teor de substituição, o que também favorece a formação de gipsita.

FIGURA 3.18 - (A) CORPO DE PROVA REF-S COM 182 DIAS, APRESENTANDO BORDA DE REAÇÃO; (B) DIFRATOGRAMA da BORDA DE REAÇÃO.



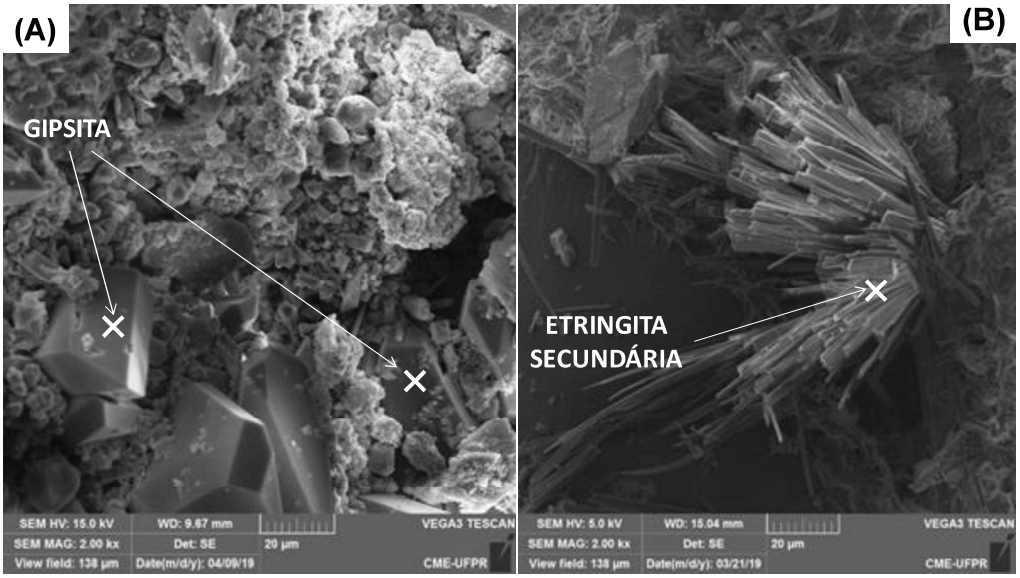
A FIGURA 3.19 mostra todas as séries avaliadas nas quais pode-se confirmar a borda de reação em todas as amostras em contato com a solução agressiva.

FIGURA 3.19 - AMOSTRA REFERÊNCIA E AMOSTRAS COM POZOLANAS IMERSAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA APRESENTANDO BORDA.

3.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica de varredura observou-se aos 182 dias, nas séries SCA-S e SA-S, a formação de gipsita (FIGURA 3.20A) e etringita secundária (FIGURA 3.20B), corroborando com o que é apontado na literatura, para outros tipos de sulfato (SKALNY *et al.*, 2008) e com os resultados encontrados no DRX.

FIGURA 3.20 - (A) AMOSTRA SCA-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA. (B) AMOSTRA SA-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE ETRINGITA SECUNDÁRIA.



O monossulfoaluminato (etringita convertida), que é o produto final da reação da hidratação de cimentos Portland, pode tornar o concreto suscetível ao ataque por sulfato, devido a concentração elevada de íons SO_4^{2-}. Essa concentração, neste caso, da solução de sulfato de amônio (fonte externa), pode reconverter o monossulfoaluminato de cálcio hidratado em etringita. No início a etringita convertida irá preencher os poros.

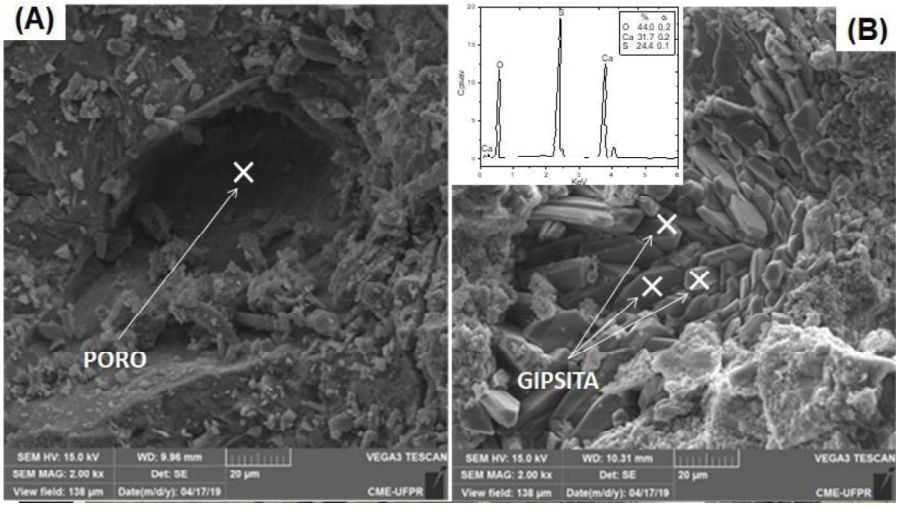
O aparecimento de etringita secundária no interior do corpo de prova está atrelada à redução do pH. A superfície e a borda de reação formada (REF-S) possuem uma alcalinidade reduzida. Essa redução do pH é devido ao consumo de $Ca(OH)_2$ para a formação de $Ca(SO_4)_2H_2O$, quando em contato com a solução de sulfato. Devido a lixiviação da $Ca(OH)_2$ em solução de sulfato de amônio eleva-se a porosidade da matriz cimentícia. Com isso se reduz o pH interno do concreto descalcificando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Para

tentar alcalinizar as soluções dos poros, aumentar o pH, a matriz cimentícia libera íons de cálcio. Essa reação começa com uma redução da razão cálcio-silicato (C/S) da matriz C-S-H com sua progressiva perda de coesão e, eventualmente, sua desintegração (SKALNY, 2002). Além disso, a formação de gipsita e, em menor extensão, a etringita, juntamente com a amônia (NH_3) gasosa na estrutura dos poros, podem levar ao aumento de volume (BASSUONI e NEHDI, 2012). Dessa forma, essa etringita formada na matriz pode provocar tensões internas, devido ao seu volume, levando a fissuras, expansão e facilitando ainda mais a entrada dos agentes agressivos.

A FIGURA 3.21A mostra a série REF-S aos 7 dias apresentando um poro com pouco ocorrência de gipsita. Isso foi verificado em vários pontos da amostra. Já a FIGURA 3.21B mostra uma quantidade elevada de gipsita sendo formada na amostra com 182 dias. Da mesma forma, pesquisas (MBESSA E PERA, 2001; AMIN 2017) também encontraram quantidades elevadas de formação de gipsita em amostras de concreto e argamassa de cimento com e sem adições submetidas ao ataque por sulfato de amônio.

A amostra de referência (REF-S) possui mais portlandita disponível para as reações, contribuindo assim, com uma maior tendência de formação de gipsita que as amostras com pozolanas. Conforme mostra a Equação 3, a interação da portlandita com o sulfato de amônio gera gipsita como produto primário de reação e, além disso, a interação do silicato de cálcio com a solução também gera gipsita. Quanto ao íon de amônio, Skalny *et al.,* (2002) sugere que ele dissocia em meio aquoso. Amin e Bassuoni (2017) afirmam que o íon NH^{4+} contribui para a descalcificação do C-S-H e para a dissolução da portlandita devido a sua ação ácida. Jauberthie e Rendell (2003) não encontraram nenhuma evidência de novos cristais com a presença da fase amônio quando expuseram concretos ao ataque de sulfato e nitrato de amônio.

FIGURA 3.21 - (A) AMOSTRA REF-S 7; (B) AMOSTRA REF-S 182 DIAS MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE ELEVADA QUANTIDADE DE GIPSITA.



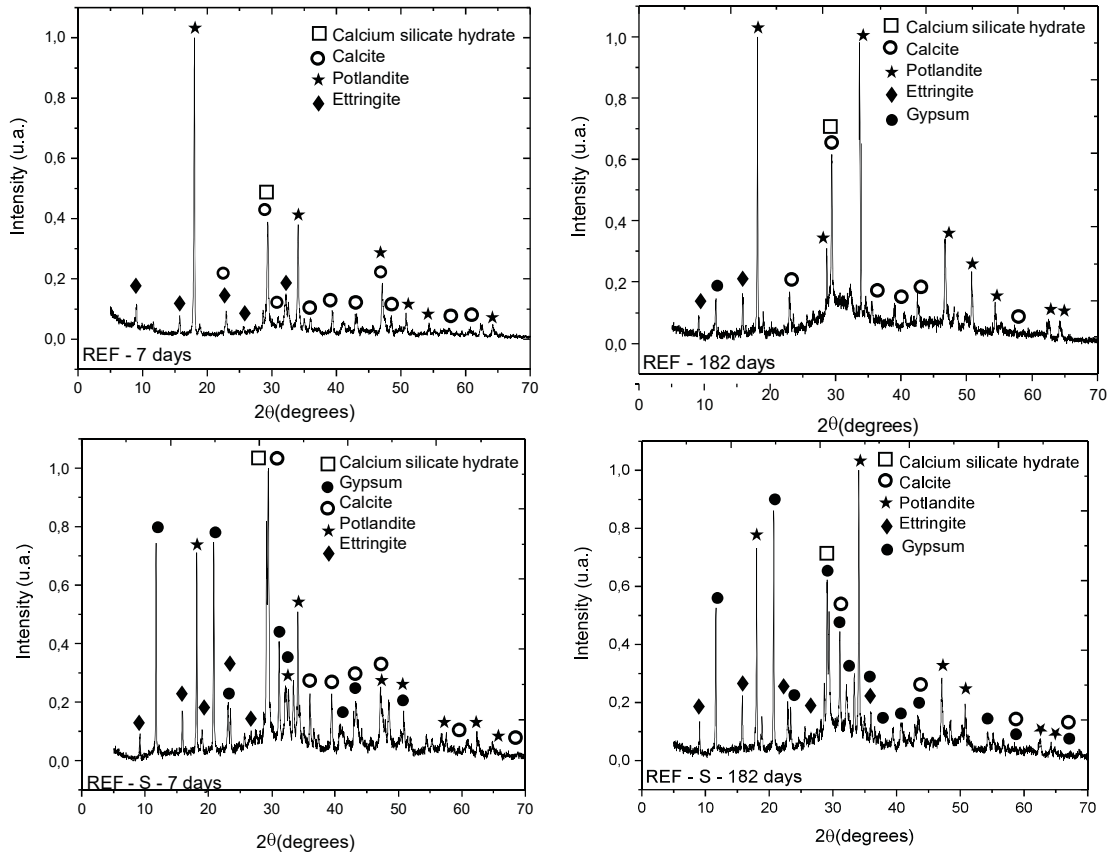
3.2.2 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland

A FIGURA 3.22 mostra os difratogramas das séries REF e REF-S de pastas com 7 e 182 dias de exposição à solução de sulfato de amônio.

É possível observar que o pico de portlandita da amostra REF aos 7 dias diminuiu em relação à amostra REF-S na mesma idade, isso ocorreu também para a idade de 182 dias. Também foram encontrados vários picos de gipsita na série REF-S indicando a ocorrência do ataque por sulfato.

Outro fator importante observado é a redução do pico de C-S-H entre as amostras REF-S de 7 e 182 dias. A reação entre o sulfato de amônio e os compostos hidratados do cimento apontam que além de atuar na portlandita disponível ocorreu uma descalcificação do C-S-H. Deve-se notar que no caso da série REF em solução com cal ocorreu o inverso, pois o avanço da hidratação do cimento tende a gerar C-S-H, e isso se reflete por um aumento do pico correspondente comparando 7 dias com 182 dias.

FIGURA 3.22 - DIFRATOGRAMAS DAS SÉRIES REF E REF-S DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA COM 7 E 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA.



A reação do sulfato de amônio é uma reação ácida, que desencadeia lixiviação, devido ao consumo principal de portlandita $Ca(OH)_2$ da zona de transição para a formação de gipsita $Ca(SO_4)_2H_2O$ e dos aluminatos formando etringita secundária. A lixiviação da portlandita reduz o pH interno do concreto desestabilizando a matriz cimentícia, que por sua vez, libera íons de cálcio para aumentar o pH, conforme mostram as Equações 3.5 e 3.6 (SKALNY *et al.,* 2002, SOUZA, 2016). Além disso, ocorre também a dissolução do C-S-H, que pode eventualmente se converter em sílica hidratada amorfa, conforme Equação 3.5 até a Equação 3.7 (SKALNY *et al*, 2002; AMIN, 2017).

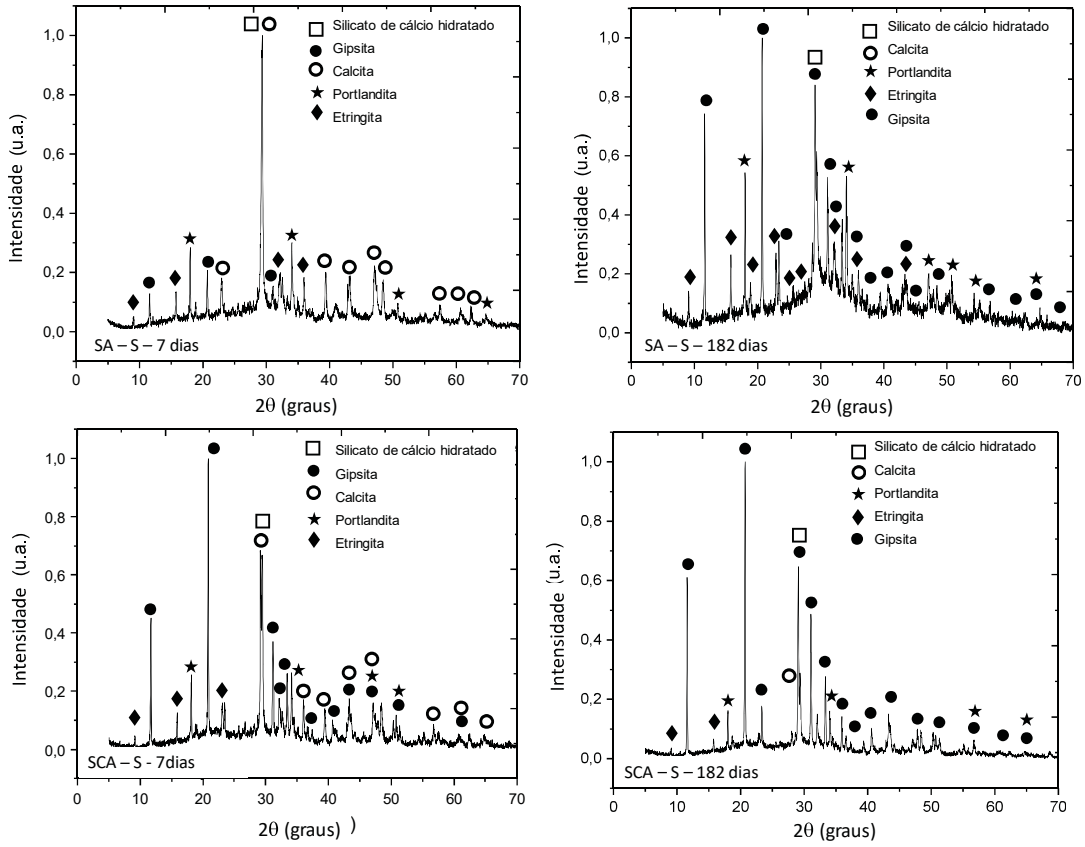
$$NH^{4+} \leftrightarrow NH_3 + H^+ \qquad \text{Equação 3.5}$$

$$Ca(OH)_2 + (NH_4)_2 SO_4 \rightarrow CaSO_4 .2H_2O + 2NH_3 \qquad \text{Equação 3.6}$$

$xCa.SiO_2.aq + x(NH_4)_2SO_4 + xH_2O \rightarrow SiO_2.aq + xCaSO_4.$ Equação 3.7
$2H_2O + 2xNH_3$

A FIGURA 3.23 mostra as séries com substituição SA-S e SCA-S em solução agressiva. É possível verificar que na série SA-S os picos de gipsita são menores, aos 7 dias, se comparado com a série SCA-S. Isso pode indicar a deterioração mais severa da amostra com sílica de casca de arroz em relação a amostra com substituição de sílica ativa. Porém, no ensaio de expansão a série com substituição de sílica de casca de arroz apresentou o resultado inverso.

FIGURA 3.23 - DIFRATOGRAMAS DAS SÉRIES SA-S E SCA-S DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA COM 7 E 182 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA



Ao comparar a amostra SCA aos 7 e 182 dias, não é possível observar variações significativas na intensidade dos picos dos minerais, o que indica que a reação ocorreu de forma mais intensa durante os primeiros 7 dias na solução agressiva.

Em relação a amostra REF-S, a substituição parcial com pozolanas contribuiu para retardar o processo de degradação devido aos seus efeitos físicos e químicos, principalmente ao refinamento dos poros da matriz, que dificulta o ingresso dos agentes agressivos para o interior do concreto. Os picos de menor intensidade de portlandita nas amostras SCA-S e SA-S em relação à amostra REF-S podem indicar também um consumo acelerado da portlandita pelas adições pozolanas, formando C-S-H.

3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 3.24 e a FIGURA 3.25 apresentam os resultados das análises termogravimétricas em amostras de pastas de cimento Portland nas idades de 7 e 182 dias.

FIGURA 3.24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS EM PASTA REF E REF-S AOS 7 DIAS E AOS 182 DIAS.

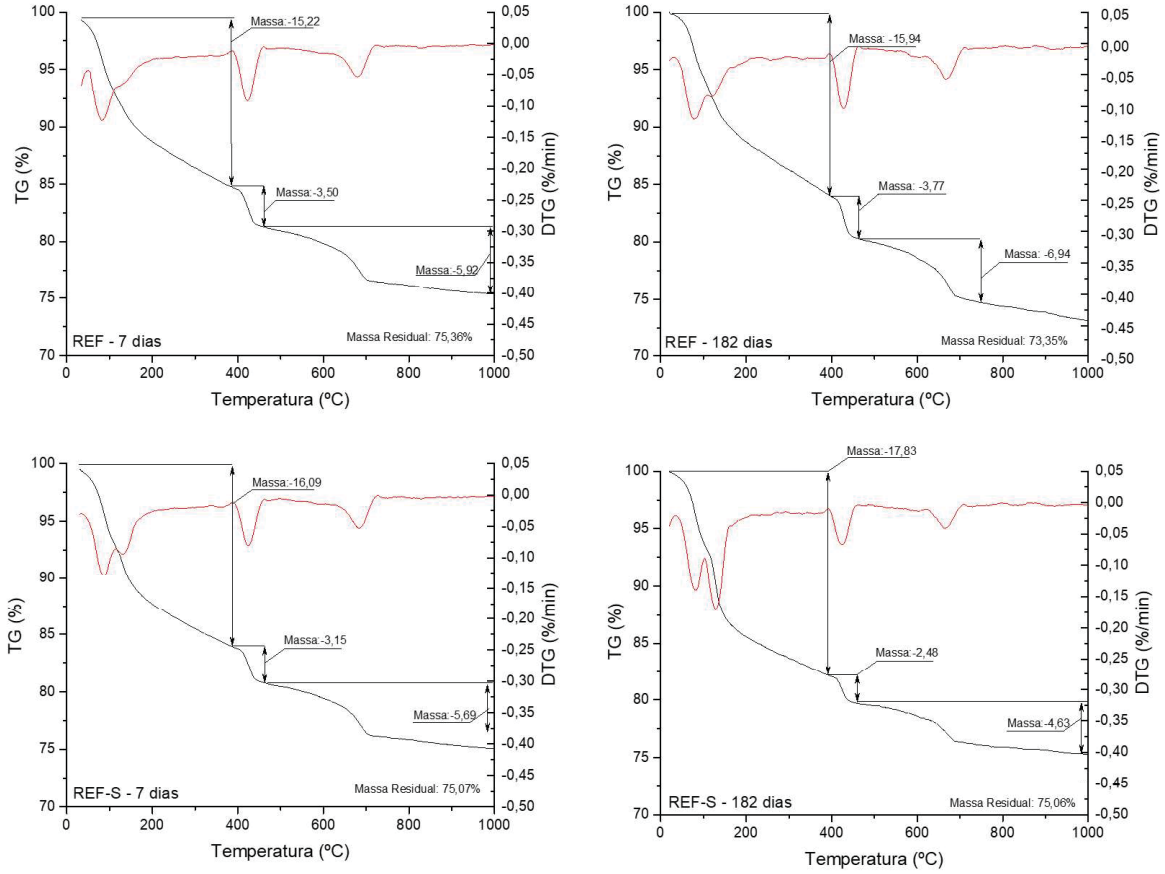
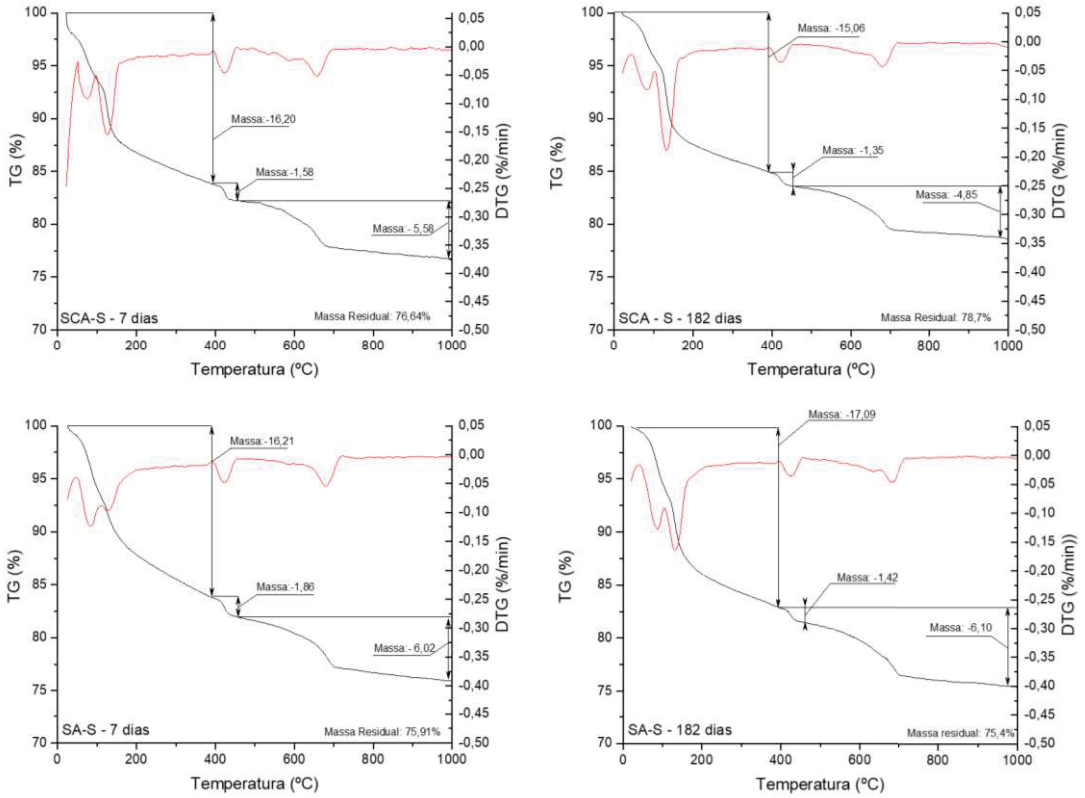


FIGURA 3.25 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS EM PASTA SCA-S E SA-S AOS 7 DIAS E AOS 182 DIAS.



As principais perdas de massa encontradas nas análises termogravimétricas foram nos patamares de 0°C a 390°C, que consiste na decomposição de grande parte dos compostos hidratados como o C-S-H, gipsita e etringita; o segundo patamar 390°C a 460°C é referente a decomposição da portlandita e, o terceiro e último patamar (460°C a 1000°C) refere-se à decomposição do carbonato de cálcio. Dessa forma, a partir das perdas de massa nessas etapas, pôde-se quantificar alguns compostos formados na hidratação do cimento a partir de relações estequiométricas, conforme realizado pelos autores (DUVAL, 1963; HOPPE FILHO, 2008; MACIOSKI, 2017).

A TABELA 3.13 apresenta as perdas de massa referente às diferentes faixas de temperatura analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção calculado para obter os valores corrigidos para base de não voláteis. A TABELA 3.14 apresenta os resultados corrigidos para a base não voláteis.

TABELA 3.13 - PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS EM PASTA COM 7 E 182 DIAS.

	C-S-H + aluminatos Água combinada (%) 0 - 390ºC	Hidróxido de cálcio (%) 390 - 460ºC		Carbonato de cálcio (%) 460 - 1000°C		Massa residual (%)	Fator de correção
		H_2O	$Ca(OH)_2$	CO_2	$CaCO_3$		
Amostras com 7 dias							
REF	15,22	3,50	14,39	5,92	13,45	75,36	1,33
REF-S	16,09	3,15	12,95	5,69	12,93	75,07	1,33
SA-S	16,21	1,86	7,65	6,02	13,68	75,91	1,32
SCA-S	16,20	1,58	6,50	5,58	12,68	76,64	1,30
Amostras com 182 dias							
REF	15,94	3,77	15,50	6,94	15,77	73,35	1,36
REF-S	17,83	2,48	10,18	4,63	10,53	75,06	1,33
SA-S	17,09	1,42	5,84	6,10	13,85	75,40	1,33
SCA-S	15,06	1,35	5,55	4,85	11,02	78,70	1,27

TABELA 3.14 – PERDAS DE MASSA CORRIGIDAS PARA BASE DE NÃO VOLÁTEIS.

		C-S-H + aluminatos Água combinada (%) 0 - 390ºC	Hidróxido de cálcio (%) 390 - 460ºC		Carbonato de cálcio (%) 460 - 1000°C		Massa residual (%)
			H_2O	$Ca(OH)_2$	CO_2	$CaCO_3$	
7 dias	REF	20,20	4,64	19,09	7,86	17,85	100
	REF-S	21,43	4,20	17,25	7,58	17,23	100
	SA-S	21,35	2,45	10,07	7,93	18,02	100
	SCA-S	21,14	2,06	8,48	7,28	16,55	100
182 dias	REF	21,73	5,14	21,13	9,46	21,50	100
	REF-S	23,75	3,30	13,56	6,17	14,03	100
	SA-S	22,67	1,88	7,74	8,08	18,37	100
	SCA-S	19,14	1,72	7,05	6,16	14,01	100

A partir da TGA foi possível observar que aos 7 dias a amostra REF-S já apresentou uma menor quantidade de portlandita comparado com a REF. Isso confirma que a reação do sulfato de amônio com os compostos do concreto já estava ocorrendo. Aos 182 dias a amostra REF-S continuou com a tendência de

redução da quantidade de portlandita comparado com a REF no mesmo período. Além disso, o aumento na perda de massa na região dos aluminatos e C-S-H e a formação de um segundo pico (TGA) da amostra se deve à provável formação de gipsita. Esse segundo pico na análise termogravimétrica também foi observado no trabalho de Liu *et al*., (2012), com perda de massa em torno de 170 ºC, no qual os autores submeteram pastas de cimento à soluções com diferentes concentrações de sulfato de sódio. Já na amostra REF em solução com cal ocorreu o aumento de portlandita devido à formação de fases hidratadas como o C-S-H, que gerou ganho de massa entre 0 e 390 ºC com baixa formação de gipsita (em torno de 170 ºC).

Nas amostras com as adições pozolanas (SA-S e SCA-S) pode-se observar uma menor quantidade de portlandita que nas séries de referência, como já evidenciado pelo ensaio de DRX, devido a reação pozolânica. Quando há substituição do cimento por adições minerais pozolânicas, há menos portlandita disponível para a reação de ataque por sulfatos de amônio. Desse modo, a redução desse composto contribui para a diminuição da taxa de formação de gipsita e etringita, levando a menor expansão do concreto, submetido ao sulfato de amônio (BASSUONI e NEHDI, 2012). Entre as séries com substituições parciais, aquela que apresentou o melhor desempenho foi a sílica ativa (SA-S) por apresentar o maior consumo de portandita entre 7 e 182 dias. Foi possível confirmar na análise termogravimétrica que nas primeiras idades a formação de gipsita foi menor em relação a série SCA-S. Isso pode ser observado na região de 100ºC a 390ºC, onde a formação do segundo pico foi maior nas idades mais avançadas, que corrobora com os resultados obtidos no DRX.

Quanto ao teor de carbonatos, não foi possível observar mudanças significativas nas amostras, uma vez que as mesmas encontravam-se submersas durante o período de cura e exposição, o que impediu o processo de carbonatação das mesmas.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, o efeito positivo do uso de adições pozolânicas, pelos seus mecanismos físicos (efeito fíler) e químicos (reação pozolânica), puderam ser observados nos resultados dos ensaios. Desse modo, o presente trabalho possibilita elaborar as conclusões a seguir:

- O sulfato de amônio apresentou reações deletérias no concreto de forma a afetar a resistência mecânica e a microestrutura das amostras em exposição por imersão, em solução aquosa com 9,3% de sulfato de amônio até 182 dias.
- Os corpos de prova contendo as adições SA e SCA apresentaram menor variação de resistência mecânica e expansão no decorrer das idades de avaliação.
- Após 7 dias em solução de sulfato de amônio já foi possível observar alterações na microestrutura das amostras.
- O ataque por sulfato de amônio normalmente ocorre devido a sua penetrabilidade no concreto e, como as pozolanas refinam a matriz de cimento, e agem através da reação pozolânica, nos concretos com SA e SCA a superfície se tornou o ponto mais vulnerável do concreto manifestando descamação superficial e formação de gipsita;
- Apesar do efeito positivo das adições pozolânicas, é notável que as mesmas apenas retardam e dificultam o processo de degradação pelo agente agressivo, não havendo mitigação total;
- O consumo inicial de portlandita pela sílica ativa reduziu a formação de gipsita nas amostras em solução agressiva.
- O ensaio de expansão não se apresentou adequado para analisar a durabilidade em amostras imersas em solução de sulfato de amônio, uma vez que a reação degrada a superfície da amostra, por ser um ataque de ácido, tendendo a desintegrá-la de fora para dentro ao invés de expandir.

- Foi possível a identificação de etringita secundária, no ensaio MEV, nas amostras com pozolanas aos 182 dias em solução de sulfato de amônio.

4 APLICAÇÃO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO SUBMETIDOS AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO

Conforme descrito no capítulo dois, no levantamento do estado da arte, não foram encontrados estudos relacionados à aplicação de tratamento de superfície para mitigação da degradação do concreto armado, quando exposto ao sulfato de amônio. Com isso, a seguir serão expostos os materiais, métodos, resultados e as discussões sobre os ensaios referentes à essa aplicação em amostras de concreto, desenvolvidas para avaliação do desempenho frente ao ataque por sulfato de amônio.

Os resultados obtidos podem orientar estratégias alternativas para os projetos futuros de materiais cimentícios mais duráveis submetidos ao ataque externo por sulfato de amônio.

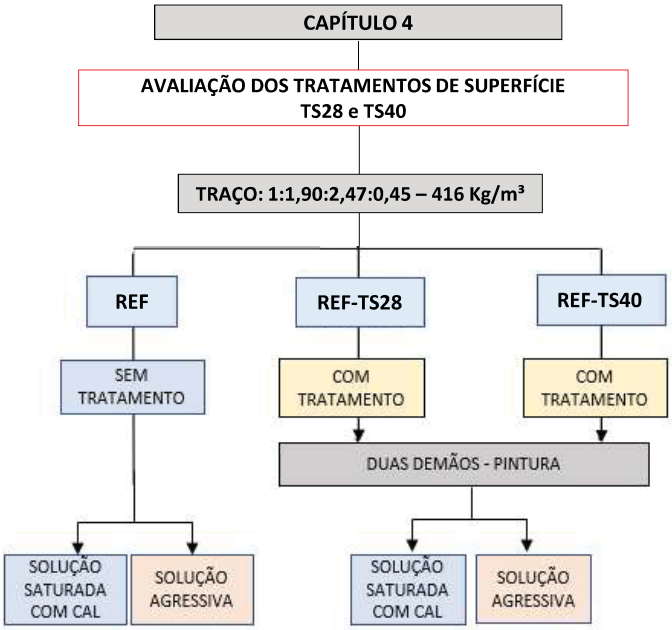
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O planejamento experimental foi baseado nos mesmos ensaios descritos no capítulo três, contudo, foram adicionados alguns ensaios complementares para avaliar o desempenho de dois tipos de tratamentos de superfície: ensaio de absorção de água por capilaridade, ensaio de ângulo de contato, índice de vazios e absorção por imersão.

Foram utilizados os mesmos materiais para a realização das dosagens de concreto e pasta de cimento Portland. Não foram utilizadas adições minerais pozolânicas. Os ensaios para o acompanhamento do desempenho das amostras foram realizados após a dosagem e cura.

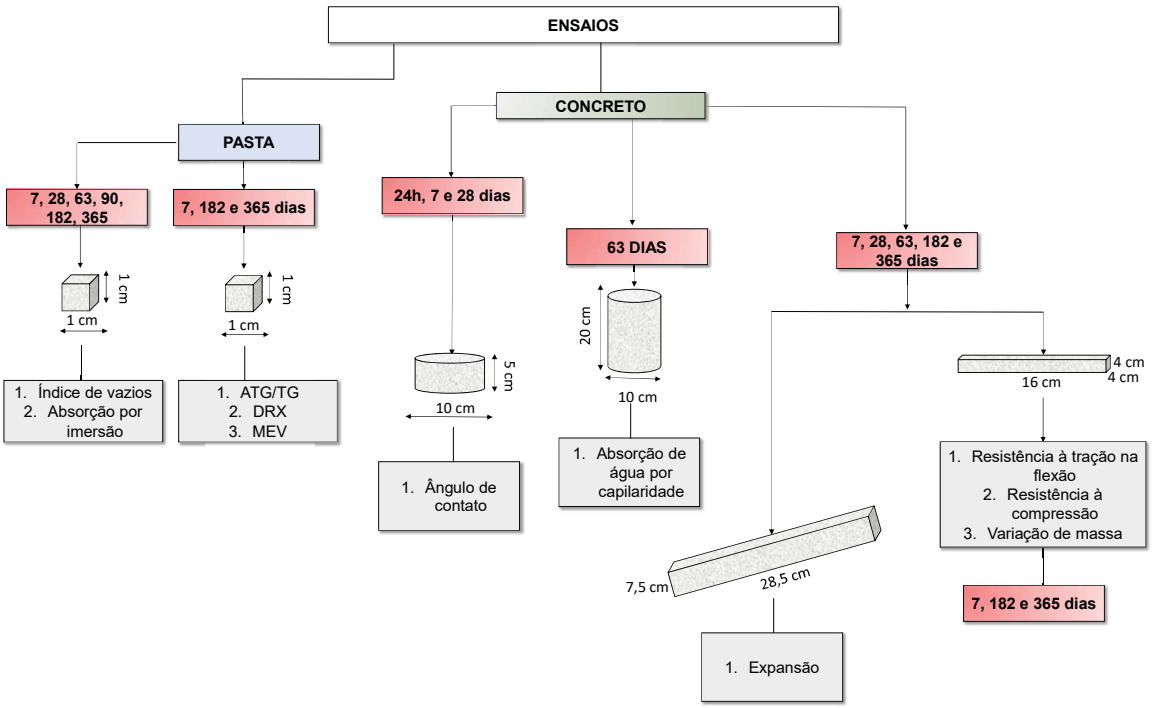
No fluxograma apresentado na FIGURA 4.1 está descrito o método de aplicação dos tratamentos de superfície e os meios de exposição das amostras. Após a dosagem e cura, foram realizados os ensaios para o acompanhamento do desempenho das amostras.

FIGURA 4.1 – (A) PLANEJAMENTO ADOTADO PARA AMOSTRAS COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE TS28 E TS40.



No fluxograma apresentado na FIGURA 4.2 estão descritos os ensaios que foram realizados em amostras de concreto e pasta de cimento Portland.

FIGURA 4.2 – PLANEJAMENTO DE ENSAIOS PARA AS AMOSTRAS DE CONCRETO E PASTA.



Os ensaios foram analisados nas idades de 7, 28, 63, 182 e 365 dias. Não foi realizado o ensaio de módulo dinâmico pois, conforme visto no capítulo três, o mesmo não apresentou resultados relevantes.

4.1.1 Caracterização dos materiais

Conforme citado, os materiais foram os mesmos utilizados nos ensaios descritos no capítulo três, porém, ao invés do uso de adições, foram aplicados dois tipos de tratamento de superfície, conforme descrito a seguir.

4.1.1.1 Tratamento de superfície

Foram aplicados na superfície dois tipos de silicatos de etila, o TS28 e o TS40. Cada produto possui diferentes concentrações de SiO_2. As características dos produtos estão apresentadas na TABELA 4.1, disponibilizada pelo fabricante dos produtos.

TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTOS DE TRATAMENTO.

Características	**Siliethyl TS28**	**Siliethyl TS40**
Composição química	Orto silicato de tetraetila	Poli etoxi siloxano
Aspecto	Claro	Claro
Densidade (g/cm³) 20° C	0,93 a 0,94	1,055 a 1,065
Percentual de SiO_2	mínimo 28	mínimo 40
Viscosidade a 25° C (cps)	Aprox. 1	Aprox. 5
Índice de refração a 25° C	1,381 a 1,383	1,396 a 1,398

FONTE: (HERGRAND, 2019)

Segundo o fabricante o produto TS28 é mais puro que o TS40, além disso, o TS40 é parcialmente hidrolisado e possui maior concentração de sílica em relação ao TS28 (HERGRAND, 2019).

4.1.2 Preparo das amostras para ensaios

Para a análise macroestrutural e microestrutural, os corpos de prova foram divididos em cinco grupos. Para cada idade foram utilizadas três amostras nas idades de avaliações. A seguir são apresentadas as quantidades de corpos de prova para grupo estudado. Em todos os grupos foram moldadas séries tipo referência (REF) com dois tratamentos (TS28 e TS40), que foram imersas em duas soluções, não agressiva (cal) e agressiva (sulfato de amônio). As amostras não foram submetidas à solução agressiva somente no ensaio de absorção por capilaridade e ângulo de contato.

- 36 corpos de provas prismáticos de concreto com dimensões de (75 x 75 x 285) mm para a avaliação da variação dimensional linear (expansão).
- 240 corpos de provas prismáticos de concreto com dimensões de (40 x 40 x 160) mm para avaliações de desempenho mecânico (resistência à tração na flexão e compressão) e variação de massa.
- 18 corpos de prova de concreto, no formato cilíndrico, com diâmetro de 100 mm e altura de 200 mm, para a avaliação da absorção de água por capilaridade.
- 240 corpos de prova prismáticos de pasta de cimento Portland com dimensões de (10 x 10 x 10) mm, utilizados para avaliação do índice de vazios, absorção por capilaridade, termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- 9 corpos de prova cilíndricos de concreto com diâmetro de 100 mm e altura de 50 mm, para a avaliação do ângulo de contato.

As características referentes a moldagem e qualidade do concreto foram as mesmas descritas no capítulo três, seguindo a NBR 6118 (ABNT, 2014). O traço padrão utilizado se manteve 1: 1,90: 2,47: 0,45, bem como, o consumo de cimento de 416 kg/m³.

Após as moldagens, os corpos de prova foram curados em temperatura e umidade ambiente por 24 h. Em seguida os corpos de prova foram desmoldados

e transferidos para a câmara úmida por um período de 21 dias. Após esse período, seguiram para câmara seca por um período de 7 dias para completar o processo de cura. Essa segunda etapa em câmara seca visou reduzir a umidade dos corpos de prova para que eles pudessem absorver o tratamento.

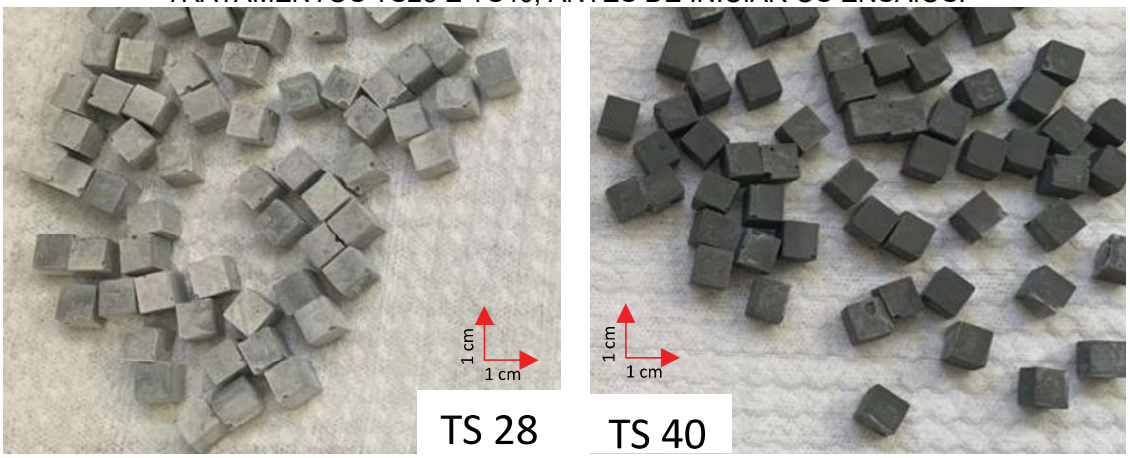
Para cada tratamento de superfície, TS28 e TS40, foram aplicadas duas demãos em toda a superfície dos corpos de prova utilizando pincel. Foi tomado o cuidado para criar um estado de saturação da superfície das amostras antes do processo de secagem, em um intervalo de tempo de aproximadamente 15 min, entre as demãos. O período de secagem total dos dois tratamentos foi de 24 horas. Após a secagem dos tratamentos de superfície, uma parte das amostras foi levada para a solução saturada de cal (série referência) e a outra parte ficou imersa em solução de sulfato de amônio, até a data dos ensaios.

O tratamento TS40 escureceu um pouco a superfície das amostras, conforme mostra a FIGURA 4.3. Além disso, ele apresentou um maior tempo para secagem.

FIGURA 4.3 – AMOSTRAS DE CONCRETO COM OS DOIS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE (TS28 e TS40).

Os tratamentos de superfície TS28 e TS40 avaliados em pasta foram moldadas com relação água/cimento de 0,45. As pastas foram desmoldadas 24 horas após a moldagem, e curadas em câmara úmida por um período de 21 dias. Após, as pastas seguiram para câmara seca por um período de 7 dias para completar o processo de cura, seguindo os mesmos procedimentos realizados para os concretos, conforme mostra a FIGURA 4.4.

FIGURA 4.4 – AMOSTRAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND (10 X 10 X 10) mm COM TRATAMENTOS TS28 E TS40, ANTES DE INICIAR OS ENSAIOS.



As pastas serviram para a realização dos ensaios microestruturais, para análise do comportamento dos dois tratamentos em base cimentícia. De acordo com Pigino *et al.*, (2012) e Hou *et al.*, (2016), o silicato de etila penetra entre 3 mm e 5 mm da superfície. A determinação do tamanho das amostras moldadas considerou essas dimensões, para permitir essa penetração.

A aplicação do tratamento nas pastas foi realizada pela imersão das mesmas nos produtos TS28 e TS40, as quais permaneceram imersas por um período de 24 horas. Esse procedimento visou a maior penetração dos tratamentos. Após o período de cura dos tratamentos as amostras foram transferidas para as soluções de referência e solução agressiva.

A seguir, na Tabela 4.2 é apresentado um resumo com a nomenclatura das amostras nas condições de ensaio.

Tabela 4.2 - RESUMO DAS SIGLAS UTILIZADAS NAS MOLDAGENS DAS AMOSTRAS

Nome da amostra	Tratamento de superfície	Classificação do tratamento	Solução de imersão
REF	-	-	Cal saturada
REF – S	-	-	Sulfato de amônio – 9,3%
REF-TS28	TS28	Orto silicato de tetraetila	Cal saturada
REF-S-TS28	TS28	Orto silicato de tetraetila	Sulfato de amônio – 9,3%
REF-TS40	TS40	Poli etoxi siloxano	Cal saturada
REF-S-TS40	TS40	Poli etoxi siloxano	Sulfato de amônio – 9,3%

A forma de cálculo para concentração de 9,3%, da solução agressiva de sulfato de amônio, o armazenamento dos corpos de prova, e o monitoramento do pH da solução, foram os mesmos realizados para os ensaios em corpos de prova com substituição de cimento por adições minerais, conforme detalhado no capítulo três. A seguir serão descritos os ensaios realizados em corpos de prova de concreto e em pasta.

4.1.3 Ensaios em corpos de prova de concreto

Os materiais e métodos dos ensaios de variação dimensional linear, variação de massa, resistência à compressão axial e tração na flexão, foram realizados seguindo os mesmos procedimentos dos ensaios realizados e descritos no capítulo três, em amostras de concreto com adições minerais. Contudo, foi adicionada a idade de 365 dias, ou seja, as amostras foram avaliadas nas idades de 7, 28, 63, 182 e 365 dias. A seguir serão descritos os ensaios complementares realizados em amostras de concreto para avaliação do tratamento de superfície.

4.1.3.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade

Para a realização desse ensaio foi seguida a norma NBR 9779 (ABNT, 2012). Foram moldados corpos de prova cilíndricos com dimensão de Ø 100 mm por 200 mm de comprimento. O período de cura foi de 21 dias. Após, as amostras seguiram para câmara seca por um período de 7 dias para completar o processo de cura.

Antes do ensaio, os corpos de prova foram secos em estufa a 40°C, até constância de massa. Após, as amostras permaneceram em laboratório por 24 horas para diminuir a temperatura. Os tratamentos de superfície foram aplicados na parte inferior da amostra. Foram utilizados 3 corpos de prova para cada caso analisado. Na lateral de cada amostra foi aplicada uma proteção com silicone até a altura de 4 cm, a partir da face onde o sistema de proteção de superfície foi aplicado. Esse cuidado foi tomado para que a penetração de água ocorresse

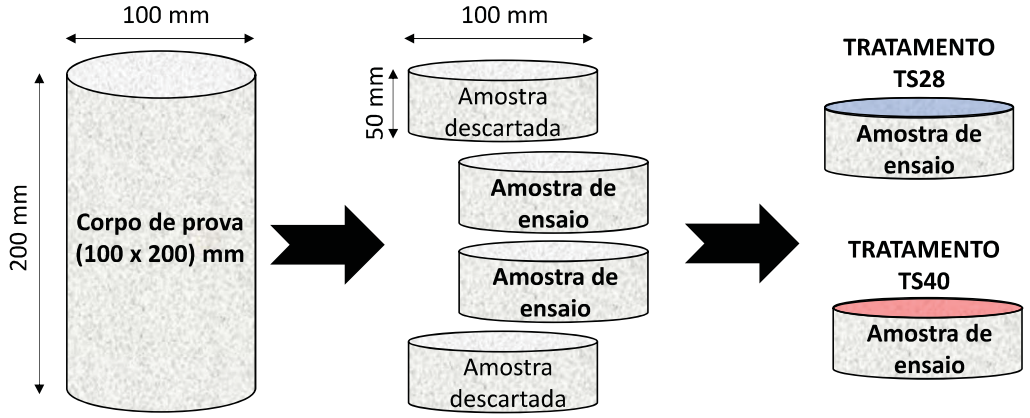
somente por uma das faces circulares do corpo de prova. O nível da lâmina de água foi mantido constante, e igual a 5 mm durante todo o ensaio.

A absorção de água foi acompanhada a partir da pesagem dos corpos de prova ao longo do tempo. A análise da variação de massa dos corpos de prova foi realizada até os 63 dias, a partir do primeiro contato com a lâmina d'água. As medições foram realizadas nos tempos de 10min, 20min, 30min, 45min, 1h, 1h15, 1h30, 1h45, 2h, 2h30, 3h, 4h30, 6h, 24h, 48h e 72h, 7 dias, 14 dias, 28 dias, 35 dias, 42 dias e 63 dias.

4.1.3.2 Análise do ângulo de contato

O objetivo desse ensaio foi avaliar se os tratamentos possuem comportamento hidrofugante. Foi moldado um corpo de prova para cada série. O corpo de prova foi cortado em amostras menores, com 100 mm de diâmetro e 50 mm de altura conforme mostrado na FIGURA 4.5. As amostras externas foram descartadas.

FIGURA 4.5 – PREPARO DOS CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO



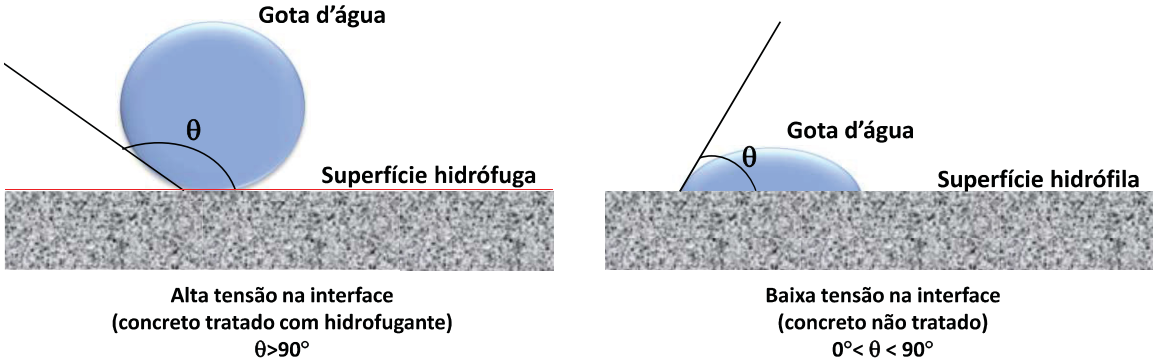
Foram aplicadas duas demãos para cada tratamento de superfície (TS28 e TS40). O período de secagem total dos tratamentos foi de 24 horas. Após a secagem do TS28 e do TS40 foi realizada a primeira medida do ângulo de contato. Foram aplicadas cinco gotas de 5 µL na superfície de ensaio de cada amostra (REF, REF-TS28 e REF-TS40). Na sequência as amostras foram imersas em água. Com 7 e 28 dias de imersão em água foram avaliadas as

variações do ângulo de contato. Para o ensaio, as amostras foram retiradas da água um dia antes, e secadas em estufa a 40°C. O objetivo foi retirar toda a umidade da superfície das amostras que pudessem interferir nos resultados. Após, foram aplicadas e analisadas cinco gotas de água na superfície e determinado o ângulo de contato de apenas uma das gotas. As medições foram efetuadas a uma temperatura de 20±2ºC. As amostras foram posicionadas no microscópio e as imagens foram obtidas por meio de uma câmera acoplada ao microscópio em conjunto com o programa S-eye, conforme mostra a FIGURA 4.6.

FIGURA 4.6 - MICROSCÓPIO ÓPTICO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE UMA GOTA EM AMOSTRA DE CONCRETO COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.

A classificação do material considera o ângulo de contato entre a gota e a superfície de análise. Para o material ser considerado hidrófugo, o ângulo de contato entre a gota e a superfície deve possuir o ângulo maior que 90°. Esse comportamento indica que a atração molecular é pequena e o formato da gota tendem a ficar mais esférica. Se o ângulo for menor que 90° o tratamento é considerado hidrófilo. Esse comportamento indica atração molecular entre o líquido e o substrato (HELENE, 2000; MEDEIROS, 2008). Ambos os comportamentos estão na FIGURA 4.7.

FIGURA 4.7 – INTERAÇÃO ENTRE A ÁGUA E A SUPERFÍCIE DE CONCRETO COM E SEM HIDROFUGANTE DE SUPERFÍCIE.



FONTE: Adaptado de Helene (2000).

4.1.4 Ensaios em corpos de prova de pasta de cimento Portland

4.1.4.1 Porosidade e absorção de água

As medições da porosidade aparente e da absorção de água das pastas foram realizadas nas idades de 7, 28, 63, 91, 182 e 365 dias. Os ensaios de absorção e porosidade foram realizados conforme procedimento publicado por Hoppe Filho *et al.,* (2021). Para tal, foi determinada a massa saturada da superfície seca (M_{SSS}), massa submersa (M_{SUB}) e massa seca (M_{SECA}). Na idade de realização dos ensaios as amostras foram imersas em água por 24 horas para completa saturação. Passado o período de saturação, foram então retiradas da água e secas superficialmente, com pano umedecido, e a M_{SSS} foi determinada. Posteriormente as pastas foram submergidas em água para a determinação da M_{SUB} com o auxílio de balança hidrostática. Para a determinação da M_{SECA}, as amostras foram imersas em álcool isopropílico p.a. durante 24 horas para a paralisação das reações de hidratação e, posteriormente, foram colocadas na estufa a 40ºC por mais 24 horas. Após isso foi aferida a massa. A porosidade aparente foi calculada conforme equação descrita no capítulo dois.

4.1.4.2 Difratograma de raio-X (DRX) e Análise termogravimétrica (TGA)

Os materiais e métodos dos ensaios de DRX e TGA, em pastas pasta de cimento Portland, foram divididas em séries referência (sem tratamento de superfície) e séries com tratamento de superfície (TS28 e TS40) e seguiram as mesmas condições dos ensaios de DRX e TGA realizados e descritos no capítulo três. Contudo, foi adicionada a idade de 365 dias, ou seja, as amostras foram avaliadas nas idades de 7, 182 e 365 dias.

4.1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As microanálises foram realizadas em de pasta de cimento Portland divididas em séries de referência (sem tratamento de superfície) e séries com tratamento de superfície (TS28 e TS40). Contudo, também adicionada a idade de 365 dias, ou seja, as amostras foram avaliadas nas idades de 7, 182 e 365 dias. Além disso, as amostras foram quebradas para análise do interior dos corpos de prova. As demais condições do ensaio seguiram os mesmos procedimentos de ensaio descrito no capítulo três.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios para avaliação do desempenho dos tratamentos de superfície. Os resultados descritos a seguir estão divididos em: ensaios em corpos de prova de concreto e ensaios em pasta.

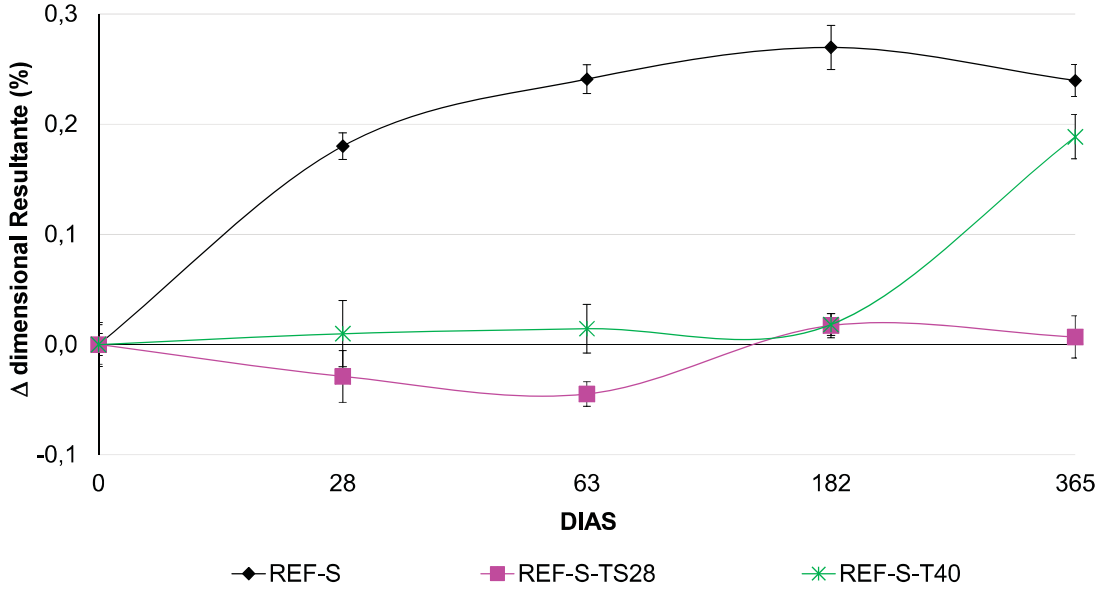
4.2.1 Resultados dos ensaios em corpos de prova de concreto

4.2.1.1 Variação dimensional linear

Os resultados da variação dimensional linear resultante dos corpos de prova de concreto foi realizada a partir da diferença dos valores das séries em solução de sulfato de amônio e as séries em solução de cal, nas idades de 28, 63, 182 e 365, conforme mostra a FIGURA 4.8. Observa-se que os corpos de

prova com os tratamentos apresentaram expansões menores que a referência, REF-S, em todo o período de ensaio.

FIGURA 4.8 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL LINEAR RESULTANTE NAS AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM SOLUÇÃO AGRESSIVA, ATÉ 365 DIAS.



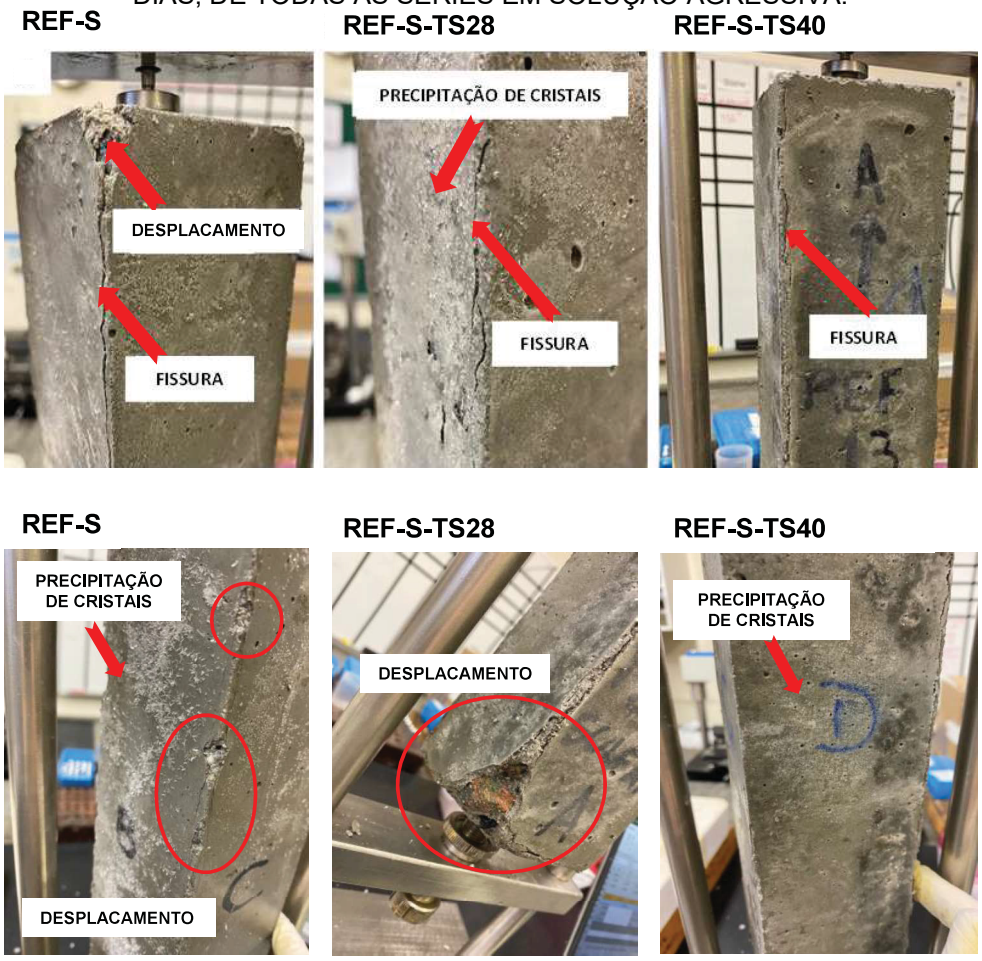
Na série REF-S é possível observar uma expansão acelerada nas primeiras idades, de 0 a 28 dias, e foi mantida a tendência de aumento até os 182 dias. Após este período, é possível observar uma redução da expansão. Aos 365 dias, a expansão da série REF-S foi de 0,24%. Essa redução pode estar ligada à degradação da superfície do material devido à agressividade da solução. Além disso, o período de aumento da expansão da série REF-S, de 0 a 182 dias, pode ser explicado pela disponibilidade de portlandita na matriz de cimento, e posterior formação de gipsita e etringita, esse fenômeno pode ser confirmado nos ensaios de MEV e TGA que serão descritos mais adiante.

Nas séries com tratamento de superfície é possível observar que, quando os tratamentos são comparados apenas pela análise do ensaio de expansão, o TS28 foi o que apresentou a menor expansão (0,01%), em comparação ao TS40 (0,19%), aos 365 dias. Ou seja, a série REF-S-TS28 obteve o melhor desempenho. Contudo, a série REF-S-TS28 não obteve o melhor desempenho nos ensaios microestruturias, que serão apresentados mais adiante. Assim, conforme discutido no capítulo 3, o nível de expansão do concreto degradado requer uma análise conjunta com os ensaios microestruturais, para confirmar o nível do ataque na região interna do concreto. Assim como ocorrido nos ensaios

descritos no capítulo três, o ensaio de variação dimensional linear novamente apresentou resultados inconclusivos. Provavelmente isso ocorreu devido ao mecanismo de ataque, no qual a superfície do corpo de prova tende a se desintegrar de fora para dentro, ao invés de expandir.

A FIGURA 4.9 mostra os detalhes das amostras prismáticas após 365 dias em solução de sulfato de amônio. É possível notar fissuras e precipitações de cristais em todas as séries, porém, nas séries REF-S e REF-S-TS28 a degradação na superfície foi acompanhada por desplacamento.

FIGURA 4.9 - AMOSTRAS PRISMÁTICAS DURANTE O ENSAIO DE EXPANSÃO, AOS 365 DIAS, DE TODAS AS SÉRIES EM SOLUÇÃO AGRESSIVA.

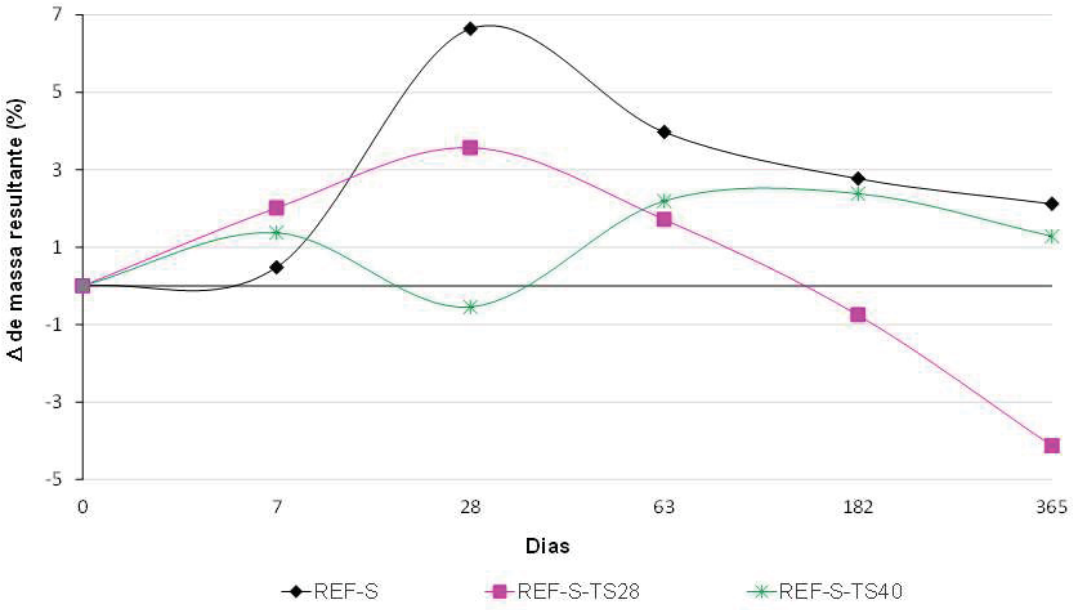


4.2.1.2 Variação de massa

A variação de massa resultante dos corpos de prova de concreto imersos solução agressiva foi monitorada durante 365 dias, conforme mostra a FIGURA 4.10.

Conforme visto na FIGURA 4.10, a série referência em solução de sulfato de amônio, REF-S, apresentou um aumento de massa acima das séries com tratamento TS28 e TS40 nas mesmas condições. Através da análise estatística, pelo teste de Tukey com 95% de confiança, foi possível verificar que as séries REF-S e REF-S-TS40 não apresentaram diferença significativa entre si, aos 365 dias. Constata-se que a série REF-S-TS28 apresentou o pior desempenho entre as séries, nesse ensaio.

FIGURA 4.10 – VARIAÇÃO DA MASSA RESULTANTE DAS AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM SOLUÇÃO AGRESSIVA ATÉ 365 DIAS.



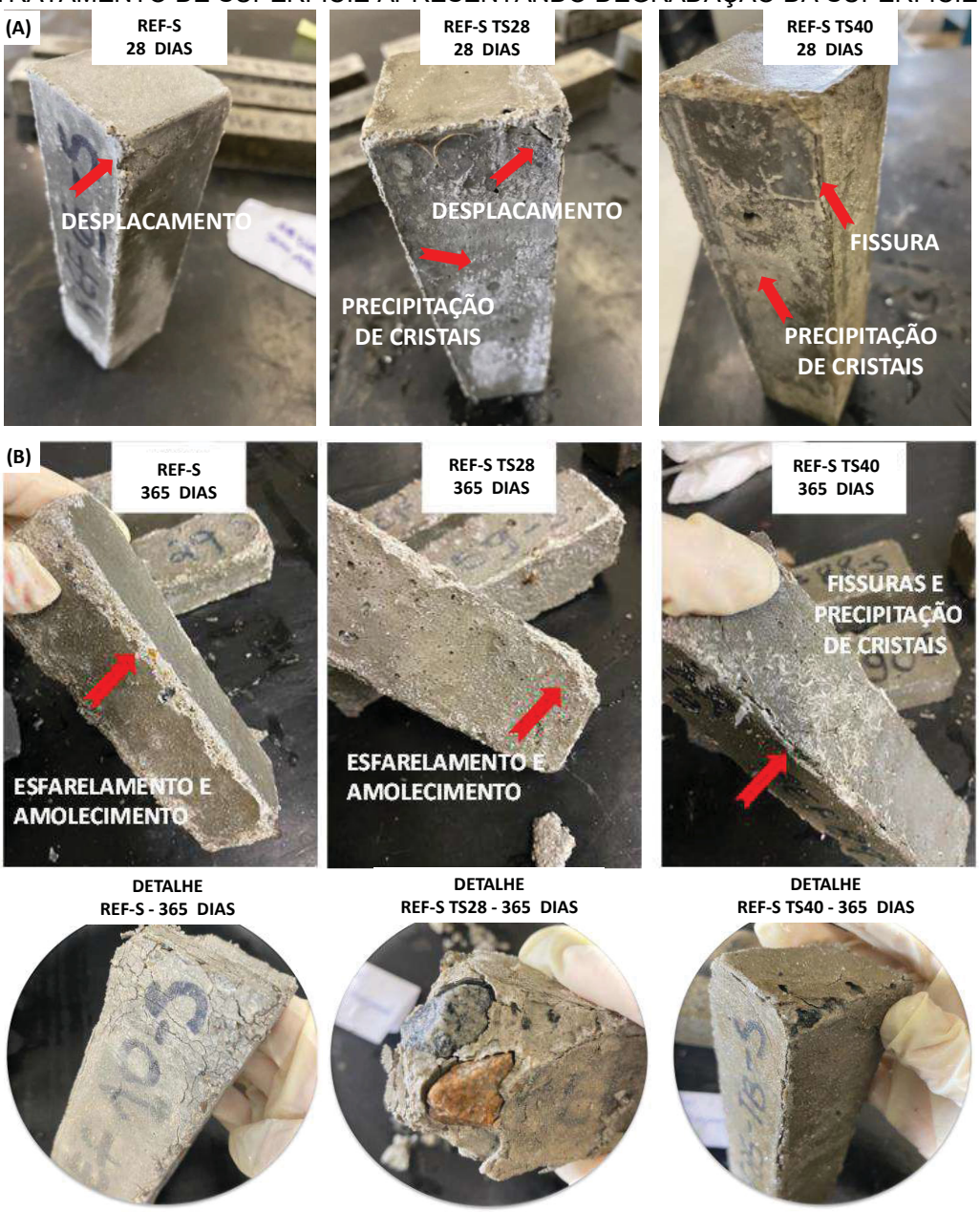
Suleiman *et al*., (2014) que realizou ensaios em corpos de prova imersos em solução de sulfato de sódio, com tratamento de superfície, também obteve em seus resultados um ganho de massa inicial e, em idades mais avançadas, ocorreu a redução da massa devido à degradação da superfície.

Em solução de sulfato de amônio é possível observar que a série REF-S-TS28 foi a que apresentou o pior desempenho, com perda de massa de 4,13%, aos 365 dias. Isto se deve provavelmente à maior degradação, e à perda de material cimentício no decorrer do ensaio.

Segundo PAN *et al., (*2017), os materiais utilizados como tratamento de superfície podem perder as suas propriedades de barreira caso não tenham uma capacidade de cicatrização ou de resistência a fissuras. A reação entre sulfato

de amônio e compostos hidratados do cimento formam gipsita e etringita secundária, e esses produtos expansivos precipitam próximo à superfície da amostra. Esses produtos causam expansão e fissuras e isso pode levar a uma falha na região da aplicação dos tratamentos. A FIGURA 4.11 mostra os corpos de prova com 7 e 365 dias apresentando degradação da superfície (amolecimento, esfarelamento, fissuras e precipitação de cristais).

FIGURA 4.11 – AMOSTRAS COM 7 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE APRESENTANDO DEGRADAÇÃO DA SUPERFÍCIE.

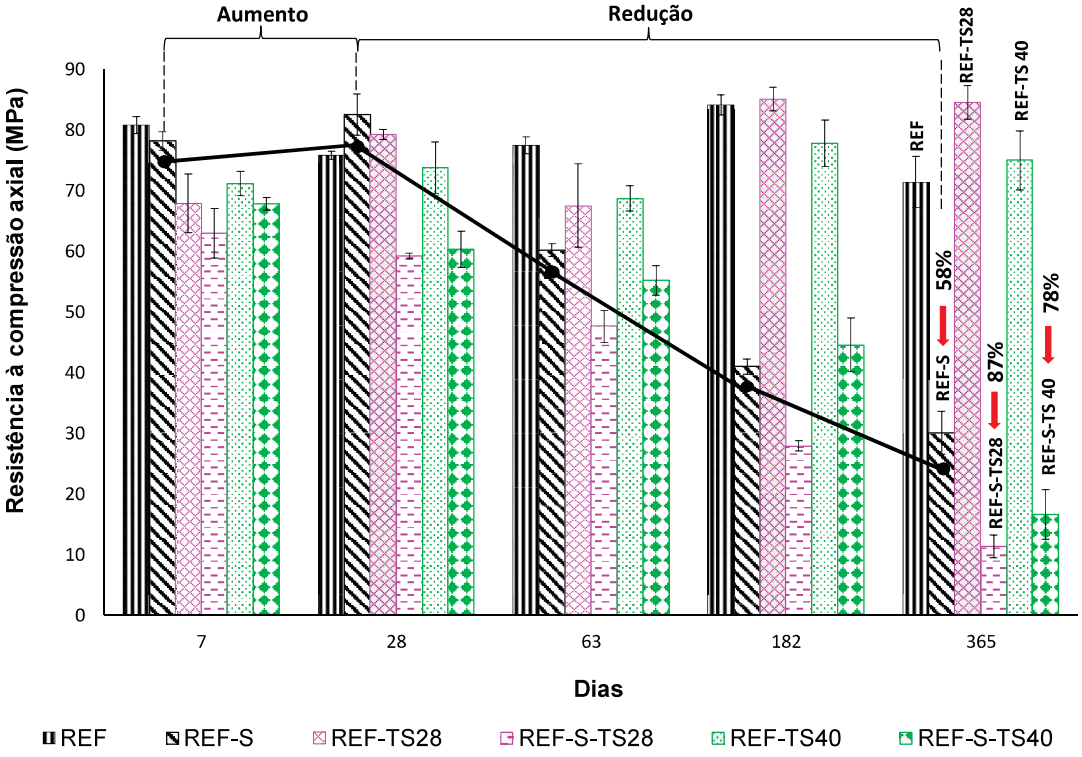


Na FIGURA 4.11 pode-se verificar que a amostra com tratamento TS28 apresenta partes (pedaços) desprendidos do corpo de prova, devido à elevada degradação.

4.2.1.3 Resistência Mecânica

A seguir serão apresentados os resultados do ensaio de resistência à compressão axial e resistência à tração na flexão. A FIGURA 4.12 mostra os resultados do ensaio de resistência à compressão axial, em um período de duração de 365 dias, para todas as séries em solução agressiva e solução referência.

FIGURA 4.12 - (A) RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA TODAS AS SÉRIES EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, ATÉ 365 DIAS.



Na comparação entre as séries sem tratamento de superfície, imersas em solução de sulfato de amônio e solução de cal, verifica-se que a série em solução agressiva REF-S, aos 28 dias, apresentou um ganho de resistência maior que a série em solução referência REF.

A partir dos 28 dias, a série apresentou uma tendência de queda. Aos 365 dias a série REF-S apresentou uma queda de 58% em relação a série referência REF. É importante destacar que as séries de referência (sem tratamento de

superfície), do presente capítulo, são semelhantes às séries de referência apresentadas no capítulo três, pois ambas não possuem adições nem tratamento de superfície. Com isso, os resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos capítulos três e quatro são, qualitativamente, os mesmos e, portanto, a discussão sobre os fenômenos que justificam esse comportamento já foi descrita no capítulo três, para o ensaio de resistência à compressão.

Em relação às séries imersas em solução com cal, as séries com tratamento TS28 e TS40 apresentaram um ganho de resistência ao longo do tempo. Aos 365 dias, as séries TS28 e TS40 aumentaram a resistência à compressão axial, em relação a série sem tratamento, em 16% e 5%, respectivamente. Foi constatado na análise estatística que, entre as séries com tratamento de superfície, TS28 e TS40, em solução referência, não houve diferença significativa entre si. Contudo, quando comparadas com a série sem tratamento, há diferença significativa.

O aumento da resistência à compressão axial pode ser devido ao preenchimento dos poros na superfície da matriz cimentícia. O TEOS se polimeriza por hidrólise para produzir siloxano, um polímero à base de sílica. Inicialmente, devido à reação da hidrólise, o composto consome água disponível no interior dos poros do concreto, produzindo os grupos álcool (silanol e etanol) para formar hidroxila (Equação 4.1) (SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015).

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \qquad \text{Equação 4.1}$$

O silanol e etanol formado evaporam, sem prejudicar o concreto e, em seguida ocorre um processo de desidratação, na qual, a sílica hidratada sofre polimerização para formar gel de sílica (Equação 4.2), que irá precipitar no interior dos poros do concreto. (SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.,* 2015).

$$Si(OH)_4 \rightarrow SIO_2 + 2H_2O \qquad \text{Equação 4.2}$$

A sílica formada reage com a portlandita, no concreto, para formar C-S-H, que é responsável pelas propriedades mecânicas do material (MOSQUERA

et al., 2008; SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al*., 2015, GUO *et al*., 2018).

Com relação às séries com tratamento, TS28 e TS40, ao comparar o desempenho daquelas imersas em sulfato de amônio com as imersas em solução de cal, verifica-se que, aos 365 dias, a redução da resistência à compressão da série com o tratamento TS28 foi de 87%, e da série TS40 foi de 78%. Também foi constatado, na análise estatística que, entre as séries com tratamento de superfície, em solução agressiva, não foi verificado diferença significativa entre si, aos 365 dias. Mas se ambas foram comparadas com a série sem tratamento de superfície, em solução agressiva, há diferença significativa.

Uma constatação importante é que as séries com tratamento de superfície, em solução agressiva, apresentaram um desempenho inferior, se comparada com a série sem tratamento. Isso pode ser verificado ao se comparar as séries REF-S-TS28 e REF-S-TS40 com a série REF-S, ou seja, o tratamento de superfície piorou o desempenho das amostras para o ensaio de resistência à compressão. Esse comportamento também foi analisado em um estudo feito por GUO *et al.,* (2018) que avaliou amostras de concreto com tratamento de superfície (TEOS) e verificou que ocorreu uma redução da resistência à compressão devido ao tratamento interagir na hidratação do cimento, nas primeiras idades. A seguir serão realizadas algumas considerações e possíveis hipóteses para esse comportamento.

Em um estudo realizado por Cai *et al.*, (2016) foi verificado que, em idades precoces, a incorporação de silicato de etila (TEOS) em materiais cimentícios, tem efeito retardador na hidratação do cimento. A hidratação mais lenta do cimento pode ser devido à falta de água que foi consumida pela hidrólise do TEOS, e isso resulta em uma resistência menor do concreto. Aliado a isso, a hidratação lenta do cimentos, nas primeiras idades, pode levar a um aumento da porosidade na matriz cimentícia (CAI *et al.*, 2016). O aumento da estrutura porosa do concreto facilita a entrada da solução agressiva e a ocorrência das reações sulfáticas.

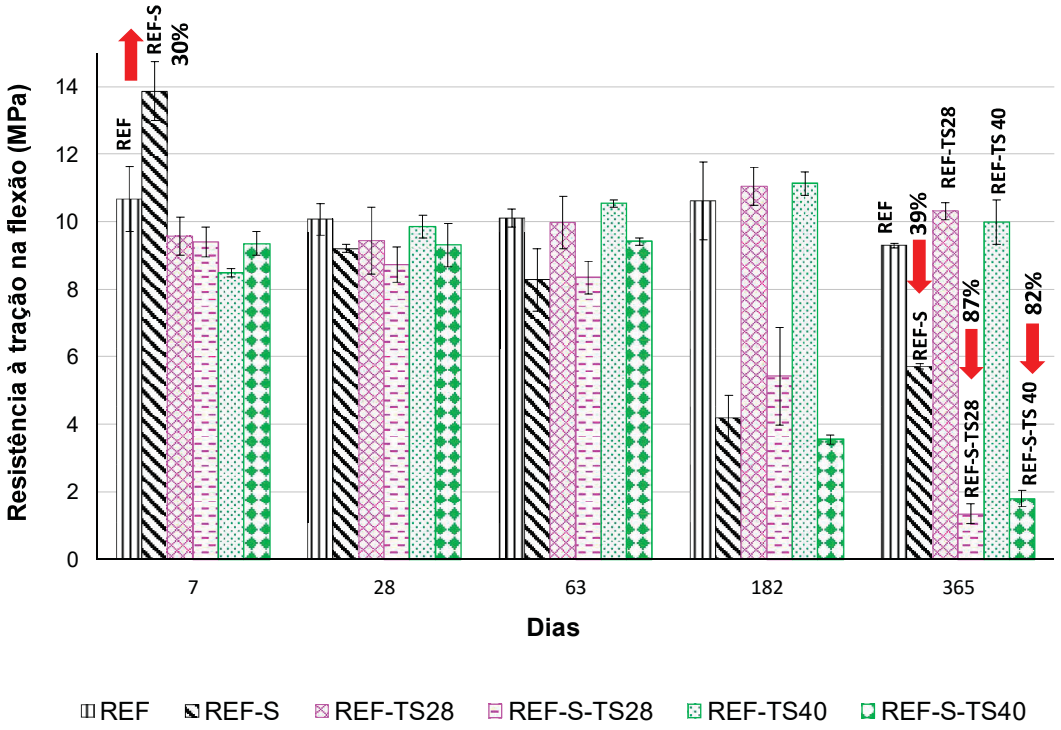
Outro fator que pode ter contribuído para a redução da resistência mecânica das amostras em solução de sulfato de amônio é o pH da solução. O sulfato de amônio teve seu pH monitorado durante o tempo de ensaio e

permaneceu em torno de 8 a 9 (ácido). O pH ácido da solução agressiva retarda a hidrólise e acelera a polimerização dificultando a formação da sílica gel. Diante disso, é possível que os tratamentos não tiveram tempo suficiente de cura para realizar todas as reações, para finalmente formar sílica gel e tamponar os poros (antes da imersão em solução agressiva).

Portanto, uma hipótese para que as séries com tratamentos de superfície, utilizados no presente estudo, apresentem desempenho inferior às séries sem tratamento, é que o TS28 e o TS40 tenham reagido de forma a aumentar a porosidade das amostras. É importante ressaltar que, como o TS28 e TS40 foram aplicados na superfície, a porosidade aumentou nessa região, facilitando a entrada da solução agressiva, ao invés de dificultar.

A seguir serão apresentados os resultados do ensaio de resistência à tração na flexão. Os resultados dos ensaios realizados nas amostras de concreto, com e sem o tratamento da superfície, estão mostrados na FIGURA 4.13.

FIGURA 4.13 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO PARA TODAS AS SÉRIES ATÉ A IDADE DE 365 DIAS.



Para as séries sem tratamento de superfície (REF e REF-S), verifica-se que, nas primeiras idades (7 dias), a série imersa em solução de sulfato de amônio apresentou resistência à tração 30% maior do que a imersa em solução de cal. Esse comportamento já foi observado por outros autores (BICZÓK, 1972; IRASSAR, 1990; SOUZA *et al*., 2018). Contudo, em idades mais avançadas (365 dias), a série REF-S apresentou uma resistência 39% menor do que a série REF. Verifica-se também, através da análise estatística, pelo teste de Tukey com 95% de confiança, que a série REF não apresentou diferença significativa com relação aos resultados das séries com tratamento de superfície, REF-TS28 e REF-TS40, aos 365 dias.

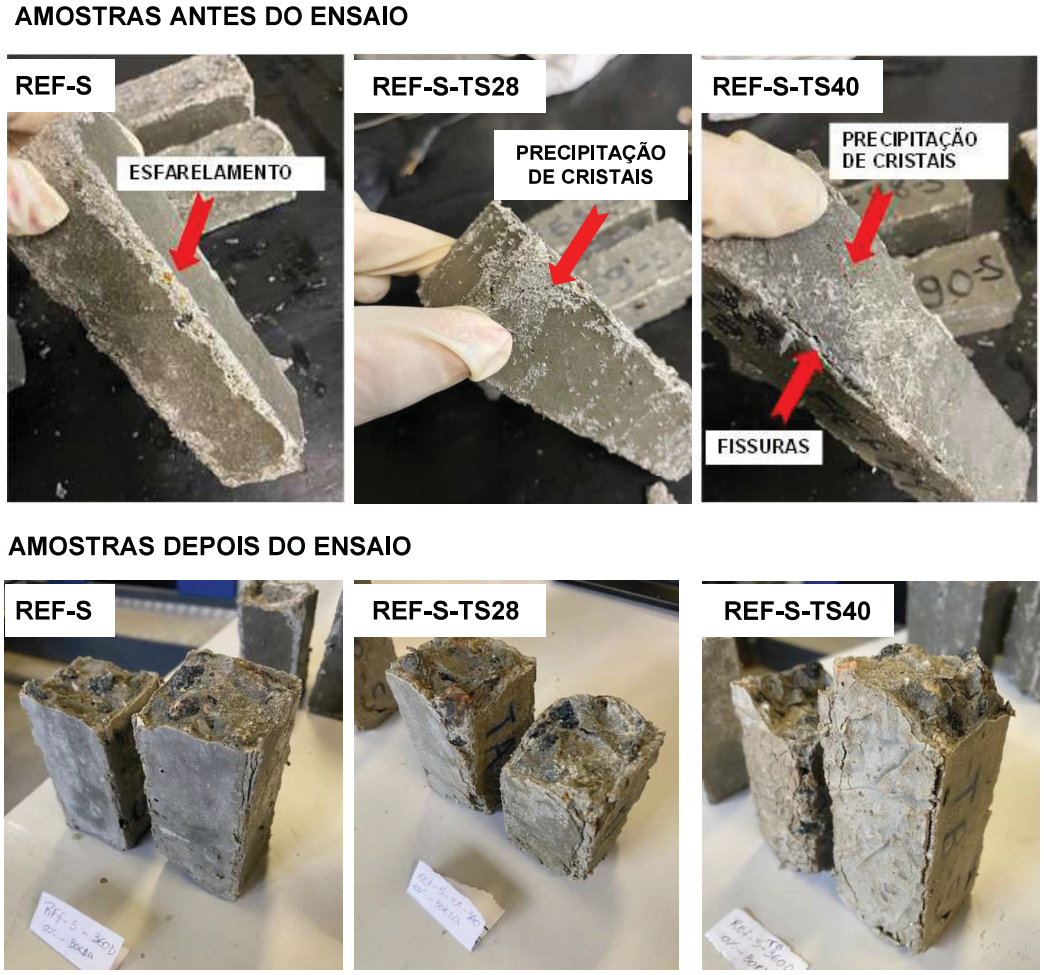
Já na comparação entre os dois tipos de tratamento REF-S-TS28 e REF-S-TS40, os resultados mostram que houve uma menor resistência à tração, de ambas, em relação à série referência REF-S. A análise estatística identifica que as séries REF-S-TS28 e REF-S-TS40, aos 365 dias, apresentaram diferença significativa com a série REF-S, contudo, as séries REF-S-TS28 e REF-S-TS40 não apresentam diferença significativa entre si.

Ao realizar a comparação do mesmo tratamento de superfície imerso em soluções diferentes (sulfato de amônio e cal), aos 365 dias, verifica-se que a redução da resistência à tração da série REF-S-TS28 foi de 87% em relação à série REF-TS28. Já a redução da resistência à tração da série REF-S-TS40 foi de 82% em relação à série REF-TS40. Essa redução na resistência à tração na flexão aos 365 dias para as séries imersas em sulfato de amônio são um indicativo que os tratamentos de superfície não contribuíram para a mitigação da degradação do concreto. Ainda, verifica-se que, assim como ocorrido no ensaio de compressão, os tratamentos de superfície apresentaram um desempenho inferior à série sem tratamento, para o ensaio de tração. A hipótese que justifica esse comportamento é a mesma descrita no ensaio de compressão axial, ou seja, devido à maior porosidade nas primeiras idades, o tratamento de superfície possivelmente facilitou a entrada de sulfato de amônio que, por sua vez, continuou gerando produtos expansivos (gipsita e etringita secundária) o que levou à perda de resistência mecânica devido à degradação do material.

A FIGURA 4.14 mostra os corpos de prova de REF-S, REF-S-TS28 e REF-S-TS40 antes e após o ensaio de resistência à tração na flexão, aos 365

dias. Como pode ser visto, todas as séries apresentam degradação na superfície, como precipitação de cristais, esfarelamento e amolecimento da superfície.

FIGURA 4.14 - DETALHE DAS AMOSTRAS EM SOLUÇÃO AGRESSIVA, AOS 365 DIAS, ANTES E APÓS O ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.



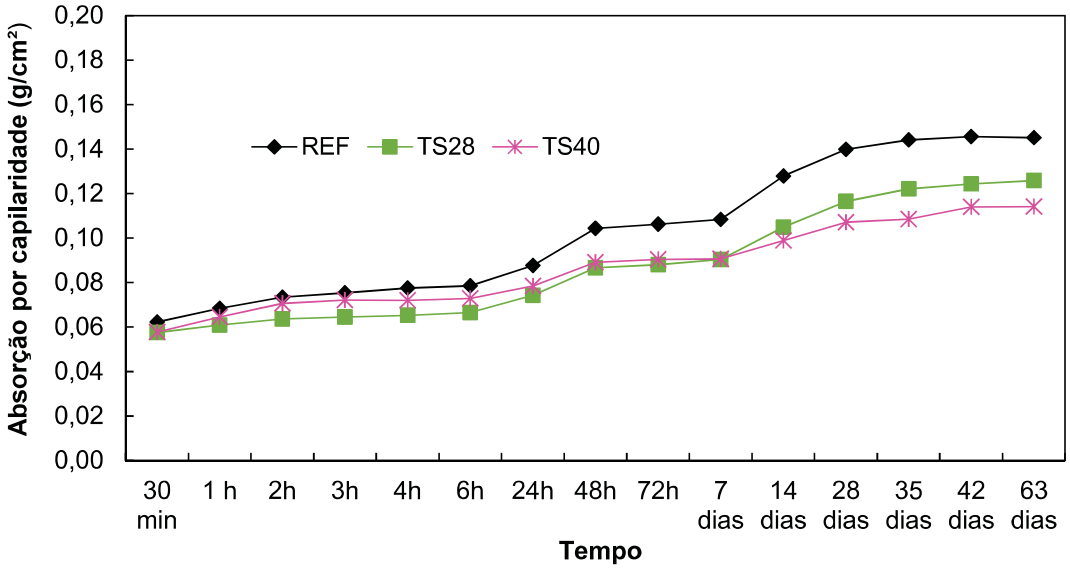
4.2.1.4 Absorção por capilaridade

A FIGURA 4.15 mostra os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade para todas as séries até 63 dias, para a avaliação dos tratamentos TS28 e do TS40. Esse ensaio não foi avaliado em solução de sulfato de amônio.

É possível observar que os corpos de prova de concreto apresentaram o mesmo comportamento para todas as séries, contudo, quantitativamente, as amostras com tratamento apresentaram absorção um pouco menor ao final das medições. Aos 63 dias a série de referência apresentou absorção de água por

capilaridade de 0,15 g/cm², a série com tratamento TS28 apresentou 0,13 g/cm² e a série com TS40 apresentou 0,11 g/cm².

FIGURA 4.15 - ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE (g/cm²) DE TODAS AS SÉRIES EM AMOSTRAS DE CONCRETO COM SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.



Percebe-se que a série com TS40 apresentou o melhor desempenho, com a menor absorção entre as séries, o que pode ser devido à hidrofobicidade da amostra, que foi observada no ensaio de ângulo de contato, descrito adiante no presente trabalho, entretanto, a diferença foi de apenas 0,02 g/cm² em comparação com a série com TS28 aos 63 dias. Franzoni *et al.*, (2013) também observou redução da absorção de água em amostras de concreto com uso de silicato de etila utilizado como tratamento de superfície. Já Cai *et al.,* (2016) em seu estudo verificou que a maior redução na taxa de absorção de água foi alcançada pelo tratamento siloxano, devido a sua característica hidrofugante.

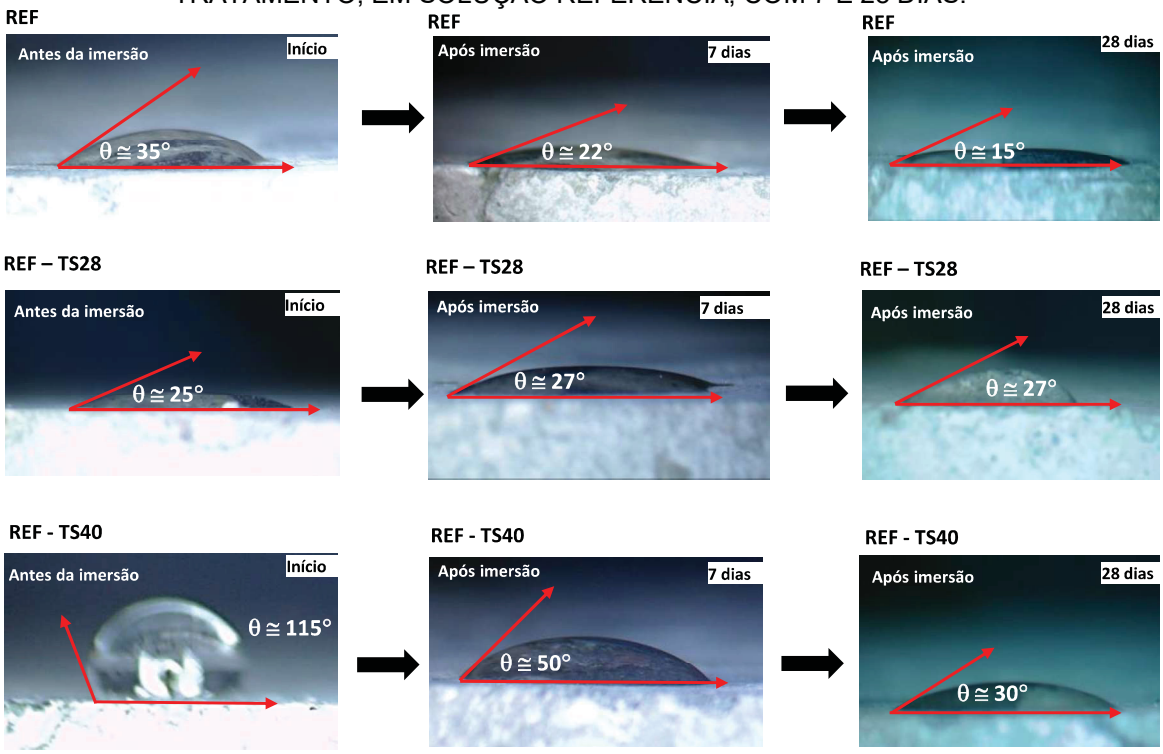
A partir dos resultados é possível afirmar que os tratamentos base de silicato de etila tem pouca influência na absorção de água por capilaridade.

4.2.1.5 Ângulo de contato

A FIGURA 4.16 mostra a análise do formato da gota em relação ao substrato para todas as séries. Esse ensaio também não foi avaliado em solução de sulfato de amônio. Foram realizadas as medições do ângulo de contato no início do ensaio antes da imersão em água saturada com cal, e após a imersão,

aos 7 e 28 dias. A imersão foi realizada para manter o mesmo padrão de ensaio dos demais corpos de prova.

FIGURA 4.16 - INTERAÇÃO ENTRE A ÁGUA E A SUPERFÍCIE DE CONCRETO COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA, COM 7 E 28 DIAS.



Ao analisar os resultados, é possível observar que o ângulo de contato antes da imersão em água das séries REF e REF-TS28 permaneceu abaixo de 40 graus. A série REF e a série REF-TS28 indicam atração molecular entre a gota e o substrato, por apresentar ângulo menor que 90 graus, em todas as idades avaliadas.

Já a série REF-TS40, antes da imersão em água, apresentou um ângulo de contato próximo a 115 graus, indicando baixa atração molecular entre o líquido e o substrato. O ângulo maior que 90 graus é típico de tratamentos de superfície hidrofugantes, ou seja, trata-se de fluídos de baixa viscosidade, que penetram alguns milímetros na superfície e reagem com o substrato, formando uma camada hidrofóbica que reveste os poros na superfície (MEDEIROS; HELENE, 2009; PAN *et al.,* 2017a; PAN *et al*., 2017b). Contudo, após a imersão em água, esse ângulo reduziu para 30 graus aos 28 dias, valor próximo da série referência, indicando uma redução do seu desempenho hidrofóbico. Uma hipótese para esse comportamento é que o tempo de secagem, que neste caso

foi de 24 horas antes da imersão em água, é curto para que este tratamento penetre na amostra de forma eficiente e complete as reações de hidrólise e polimerização. Pan *et al.,* (2017) relata que uma das desvantagens apontadas pelo uso do TEOS é justamente a taxa de reação lenta do mesmo. Com isso, a imersão em água pode ter interferido na durabilidade dos tratamentos na superfície do corpo de prova.

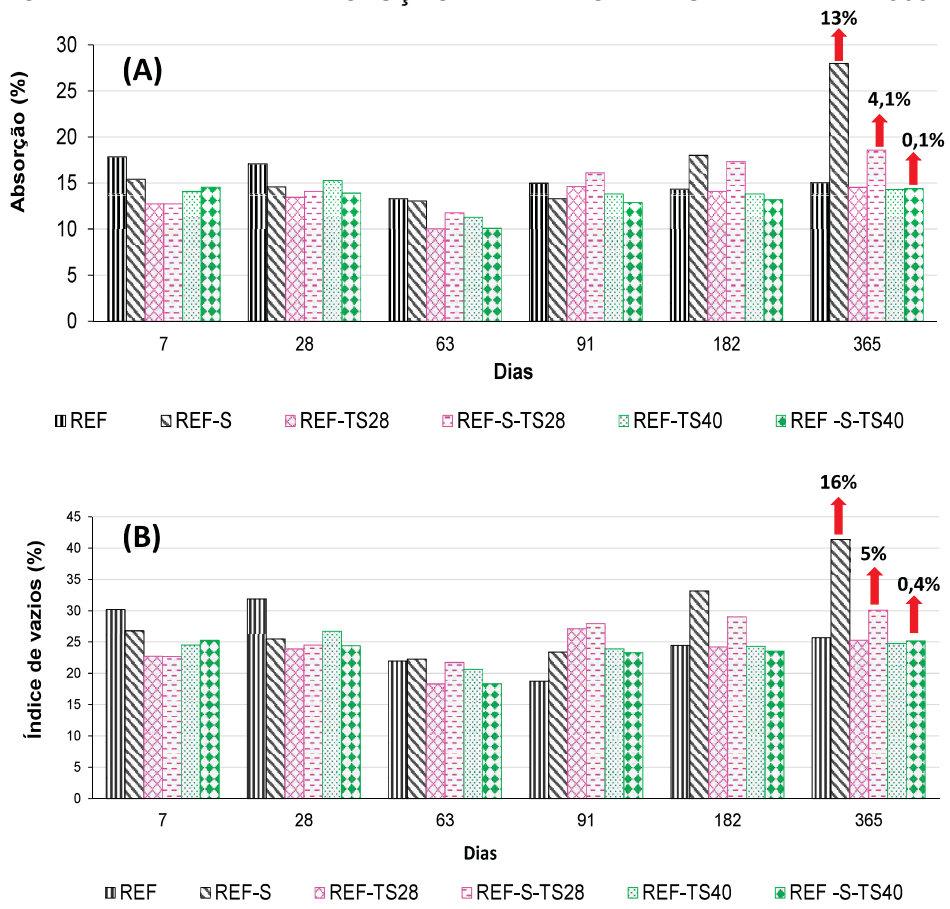
4.2.2 Ensaios em corpos de prova de pasta

4.2.2.1 Porosidade e absorção de água

A FIGURA 4.17A mostra os resultados do ensaio de absorção de água por imersão, e a FIGURA 4.17B mostra os resultados do índice de vazios em amostras de pasta de cimento nas idades de 7 até 365, para ambos os tratamentos, TS28 e TS40, em solução referência e em solução agressiva.

Ao analisar somente as séries imersas em cal, pode-se notar que aos 7 dias, os tratamentos de superfície apresentam índice de vazios e absorção de água menor do que a série sem tratamento. Aos 7 dias a redução da absorção de água, em solução de cal, da série com tratamento TS28 foi de 28,7%, e da série com o tratamento TS40 foi de 21%, em relação a série REF. Somente aos 182 dias a série sem tratamento estabiliza o seu nível de absorção para o mesmo nível das séries com tratamento, não apresentando diferença significativa nas idades mais avançadas. Isso indica que o tratamento já proporciona uma proteção aos 7 dias, pois apresenta um comportamento pozolânico, corroborando com o ensaio de absorção por capilaridade. A variação ao logo do tempo, de 7 a 365 dias, pode ser devido ao fato de que o desempenho do tratamento pode ser afetado pela quantidade de água da superfície, pela idade do concreto, pelo método de aplicação do tratamento (pulverização, escovação ou imersão) e pela quantidade de tratamento utilizado (BASHEER *et al.*, 1997)

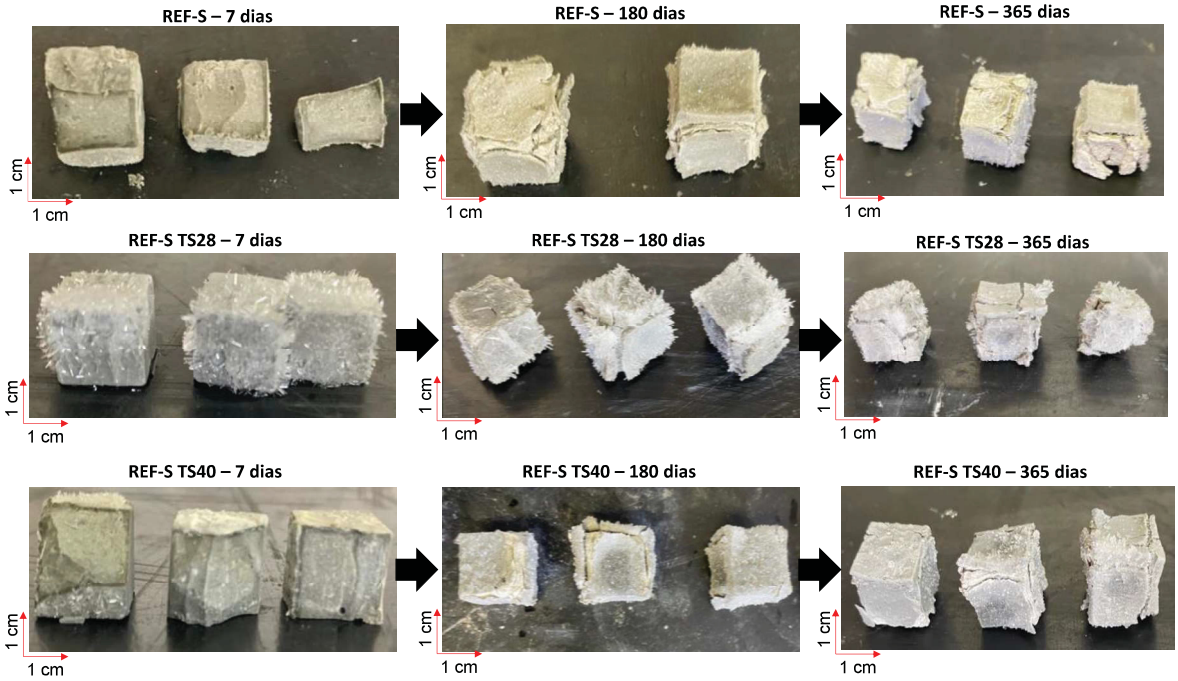
FIGURA 4.17 - (A) ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO (B) ÍNDICE DE VAZIOS - AMOSTRAS DE PASTA EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA ATÉ 365 DIAS.



As amostras imersas em sulfato de amônio, aos 365 dias, apresentaram maior índice de absorção, e de vazios, em relação às amostras imersas em cal. Contudo, nas primeiras idades, isso não ocorre. A série sem tratamento em solução de sulfato de amônio, REF-S, mostrou um aumento de 13% em comparação com a série em solução de cal no ensaio de absorção, e 16% de aumento no ensaio de índice de vazios. Já a série REF-S-TS28 mostrou um aumento de 4,1 % no ensaio de absorção e 5% no índice de vazios, e a série REF-S-TS40 mostrou um aumento de 0,1 e 0,4% para os ensaios de absorção e índice de vazios, respectivamente. Conforme já descrito, esse comportamento está associado à formação de produtos expansivos pelo ataque por sulfato de amônio que, no início, preenche os poros. Contudo, a reação não cessa e, assim, ocorre a lixiviação e a degradação do concreto, através da expansão excessiva, que gera fissuras, o que contribui para o aumento da absorção observada ao final do ensaio.

Ao final do ensaio todas as amostras imersas em solução de sulfato de amônio apresentaram elevado nível de degradação, conforme pode ser visto na FIGURA 4.18.

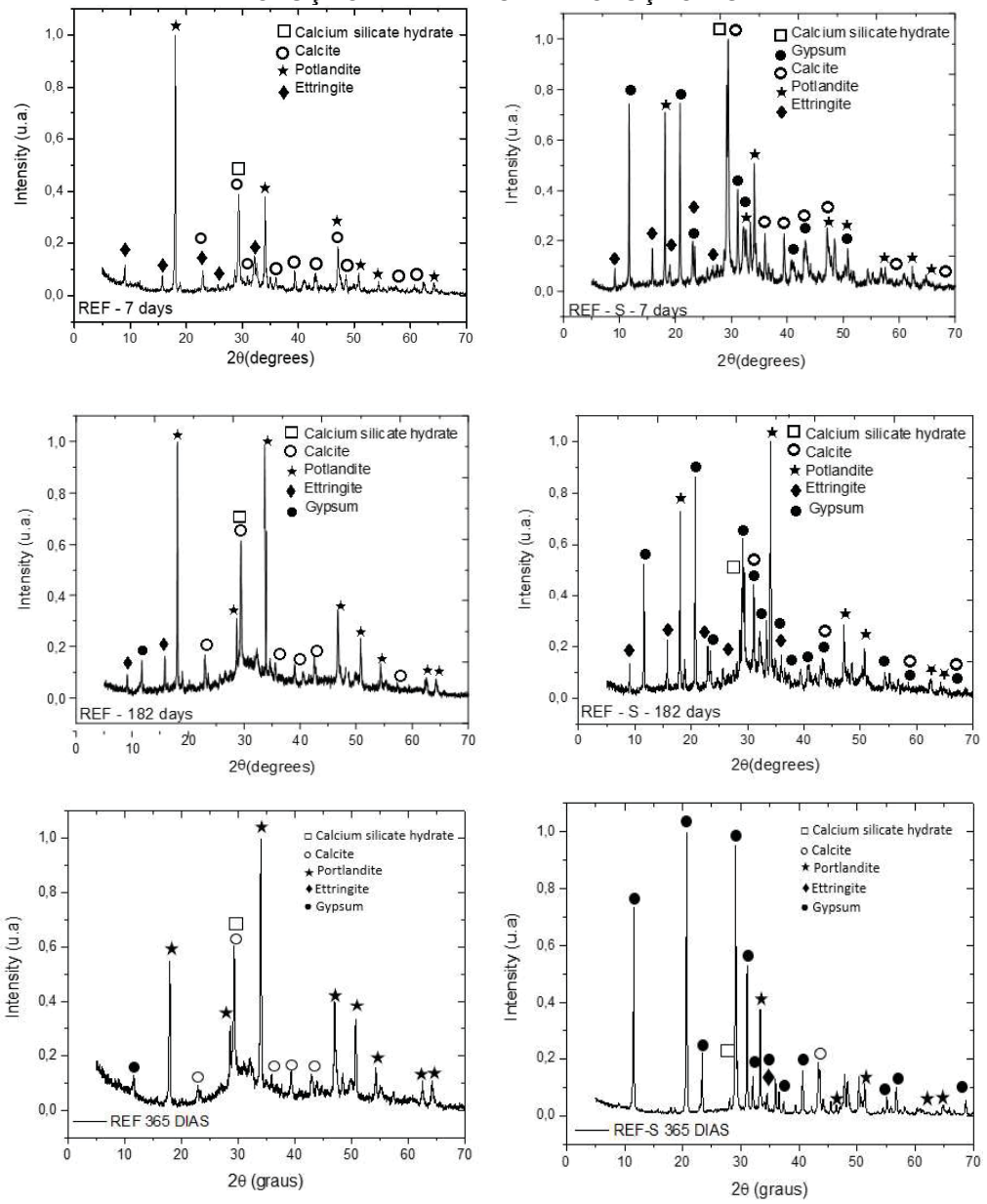
FIGURA 4.18 – AMOSTRAS COM E SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM PASTA NO ENSAIO DE ABSORÇÃO E ÍNDICE DE VAZIOS AOS 7, 182 2 365 DIAS.



4.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A FIGURA 4.19 mostra os difratogramas das séries sem tratamento, imersas em solução de cal e em solução de sulfato de amônio (REF e REF-S) de pastas com 7, 182 e 365 dias. Em solução referência, aos 365 dias, a série REF apresentou redução do pico de portlandita, consequência da hidratação do cimento e formação do C-S-H.

FIGURA 4.19 - DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS SEM TRATAMENTO COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA.



As amostras imersas em sulfato de amônio apresentaram uma redução do pico de portlandita, e aumento do pico de gipsita. Além disso, verifica-se que ocorreu uma redução do pico de C-S-H, o que significa que houve descalcificação da matriz cimentícia, conforme também observado e discutido no capítulo três do presente trabalho. Isso ocorre desde as primeiras idades até os 365 dias. Esse resultado corrobora com o ensaio mecânico, que apresentou uma redução da resistência à compressão de 58% da série REF-S em comparação a série REF.

A FIGURA 4.20 e a FIGURA 4.21 mostram os difratogramas de pastas das séries com tratamento TS28 e TS40, imersas em solução de cal e em solução de sulfato de amônio com 7, 182 e 365 dias.

FIGURA 4.20 – DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS COM TRATAMENTO TS28 COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA.

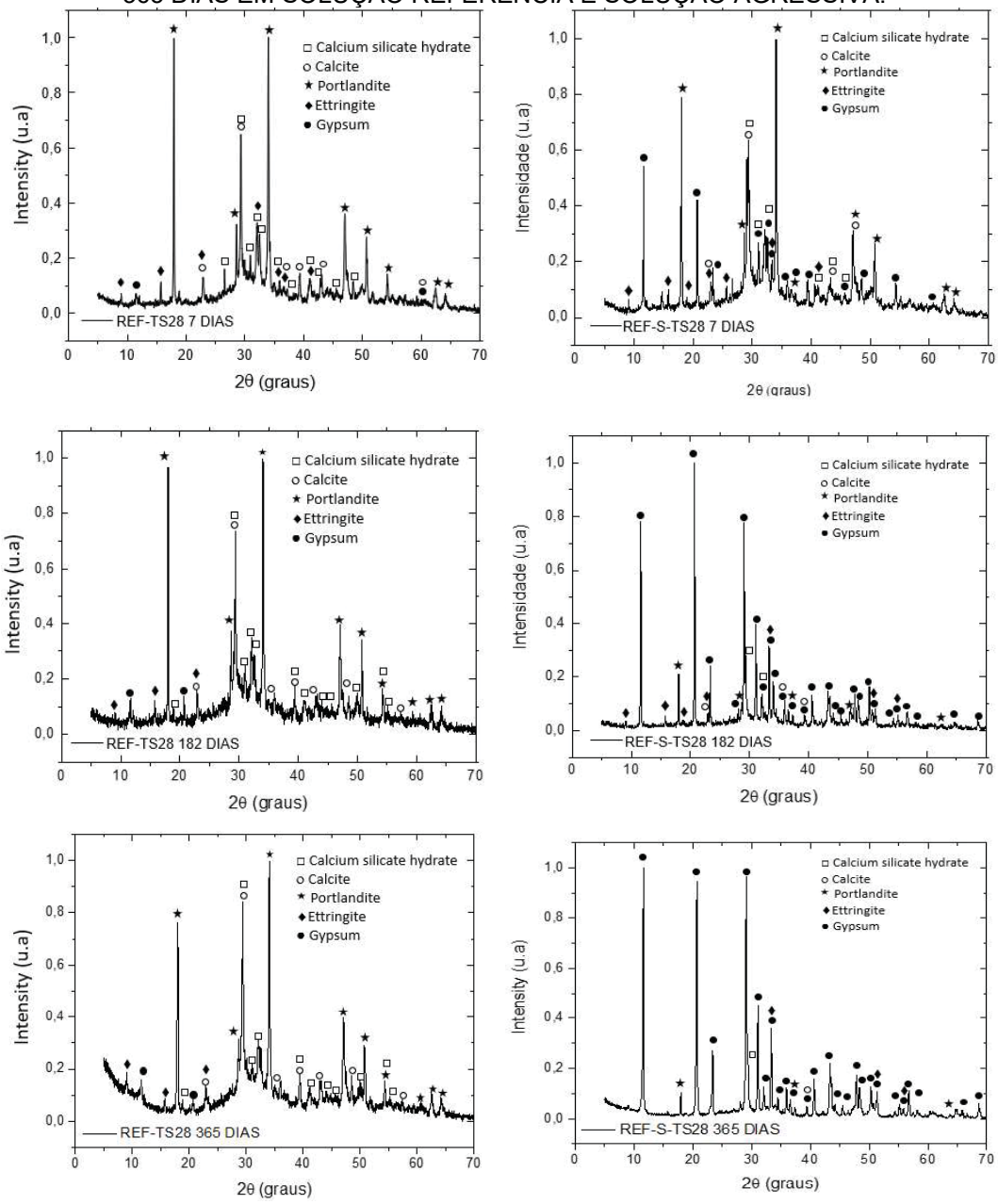
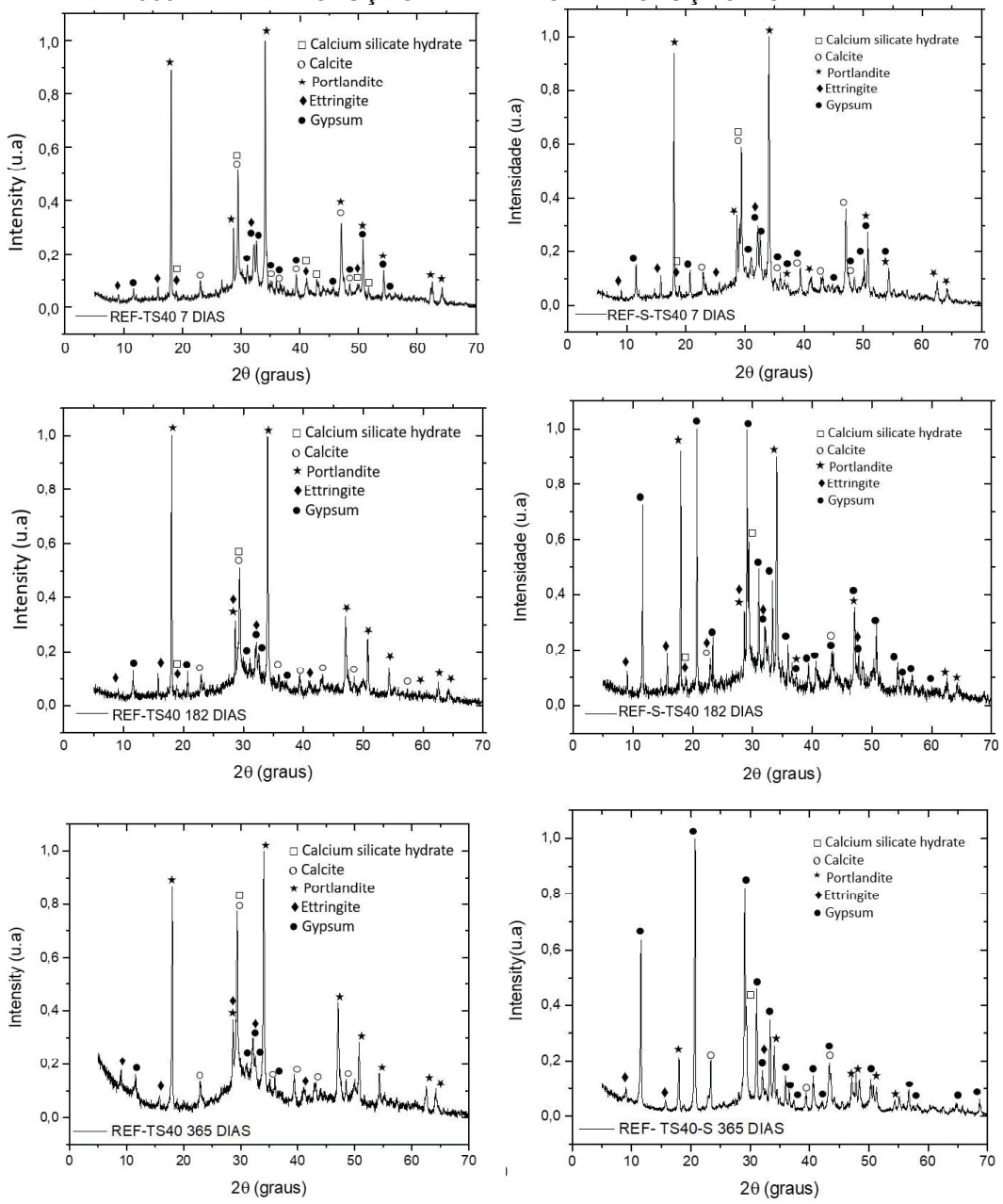


FIGURA 4.21 - DIFRATOGRAMAS DAS PASTAS COM TRATAMENTO TS40 COM 7, 182 E 365 DIAS EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E SOLUÇÃO AGRESSIVA.



Ao analisar apenas as séries imersas em solução de cal, verifica-se que tanto para a amostra com TS28, quanto para a amostra com TS40, o pico principal de portlandita reduziu e o pico de C-S-H aumentou aos 365 dias. Outros autores (SANDROLINI *et al.,* 2012; e BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.,* 2015; HOU *et al.,* 2016) também observaram redução do pico de portlandita e a formação de C-S-H em séries com TEOS, utilizados como proteção de superfície em amostras cimentícias. O pico de C-S-H do tratamento TS28 aumentou com 182 dias, já o TS40 aumentou apenas aos 365 dias. Outro fator importante

observado foi que o pico de etringita se manteve até a idade de 365 dias, para ambos os tratamentos, o que não ocorre na amostra sem tratamento, REF, conforme mostra a FIGURA 4.19. Com isso, verifica-se que há etringita nas idades mais avançadas, confirmado também no ensaio de MEV, conforme descrito mais adiante.

A etringita observada, em solução de cal, possivelmente é do processo de hidratação inicial do cimento. O processo de hidratação do cimento ocorre em velocidades distintas, sendo que os aluminatos se hidratam antes e a uma velocidade mais rápida que os silicatos. A etringita normalmente é o primeiro hidrato a se cristalizar. Com o uso dos tratamentos de superfície possivelmente ocorreu o tamponamento dos poros na superfície dos corpos de prova, e isso reduziu a quantidade de água disponível para as reações de hidratação do cimento.

A reação do TEOS consome água dos poros da matriz cimentícia para formar hidroxila (SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012). Com isso, é provável que a reação química de cura do tratamento TS28 e do TS40 pode ter interferido no processo de hidratação do cimento dificultando a completa conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio.

Com relação às séries imersas em sulfato de amônio, com os tratamentos TS28 e TS40, é possível observar que ambas as séries apresentaram uma redução do pico de portlandita e aumento dos picos de gipsita em todas as idades. Também é possível observar a redução do pico de C-S-H, a partir dos 182 dias, caracterizando a descalcificação da matriz cimentícia devido ao ataque da solução agressiva. Ao analisar a amostra com tratamento TS28, em solução de sulfato de amônio, aos 182 e 365, não é possível observar variações significativas na intensidade dos picos de portlandita e C-S-H, o que indica que a reação ocorreu de forma mais intensa durante as primeiras idades do ensaio. Já a amostra com o TS40, aos 7 e 182 dias, não foi possível observar variações significativas na intensidade dos picos de portlandita e C-S-H, o que indica que a reação demorou mais para ocorrer, em comparação à amostra TS28. Vale ressaltar que o ensaio de DRX é uma técnica qualitativa, não sendo possível avaliar a quantidade dos produtos formados.

4.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de verificar o consumo e os compostos formados nas séries, com e sem o uso dos tratamentos de superfície, em amostras de pasta, imersos em solução com sulfato de amônio e em solução com cal. As FIGURA 4.22, FIGURA 4.23 e FIGURA 4.24 mostram as análises termogravimétricas, nas idades de 7, 182 e 365 dias.

FIGURA 4.22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 e 365 DIAS.

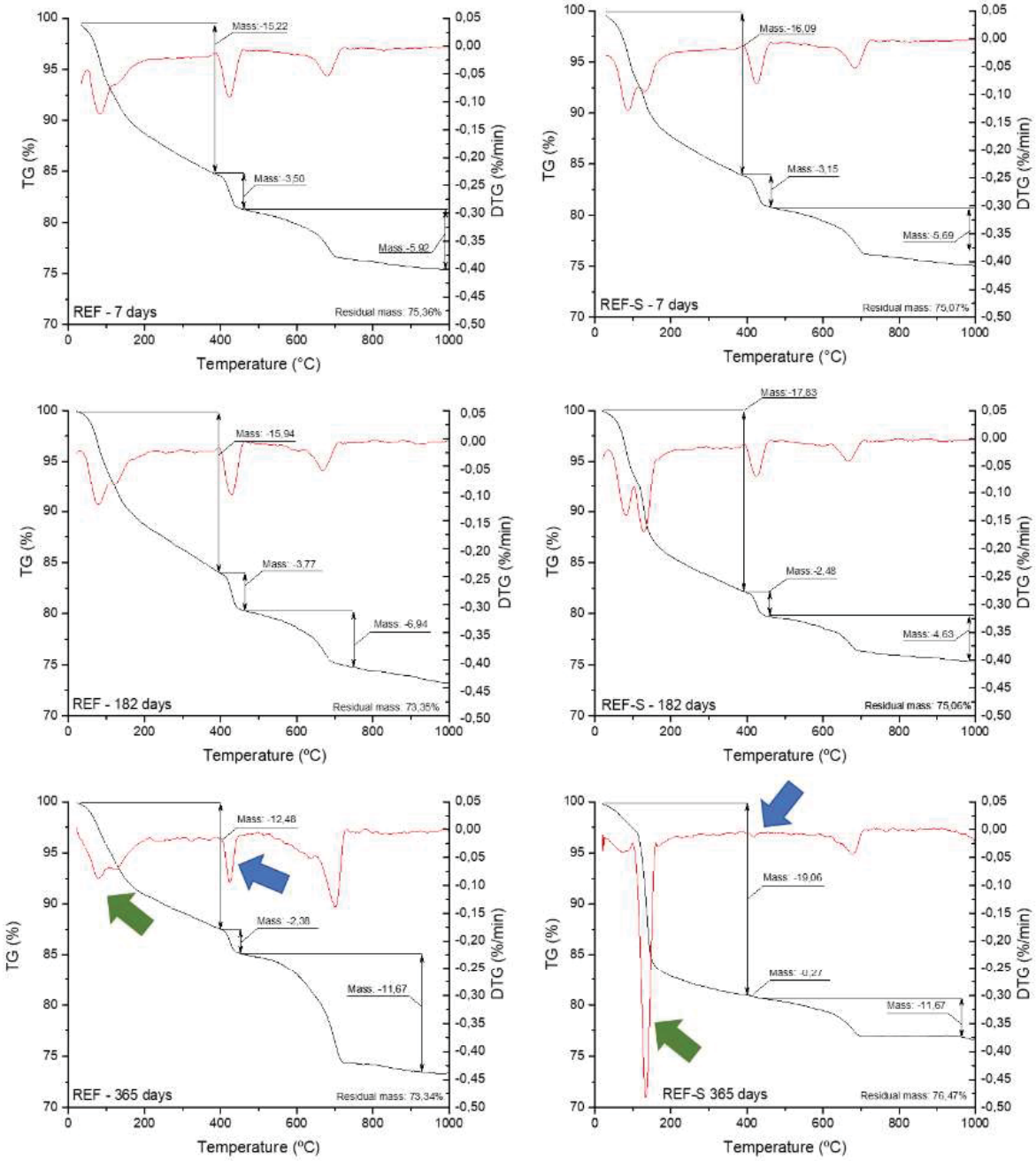


FIGURA 4.23 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 e 365 DIAS.

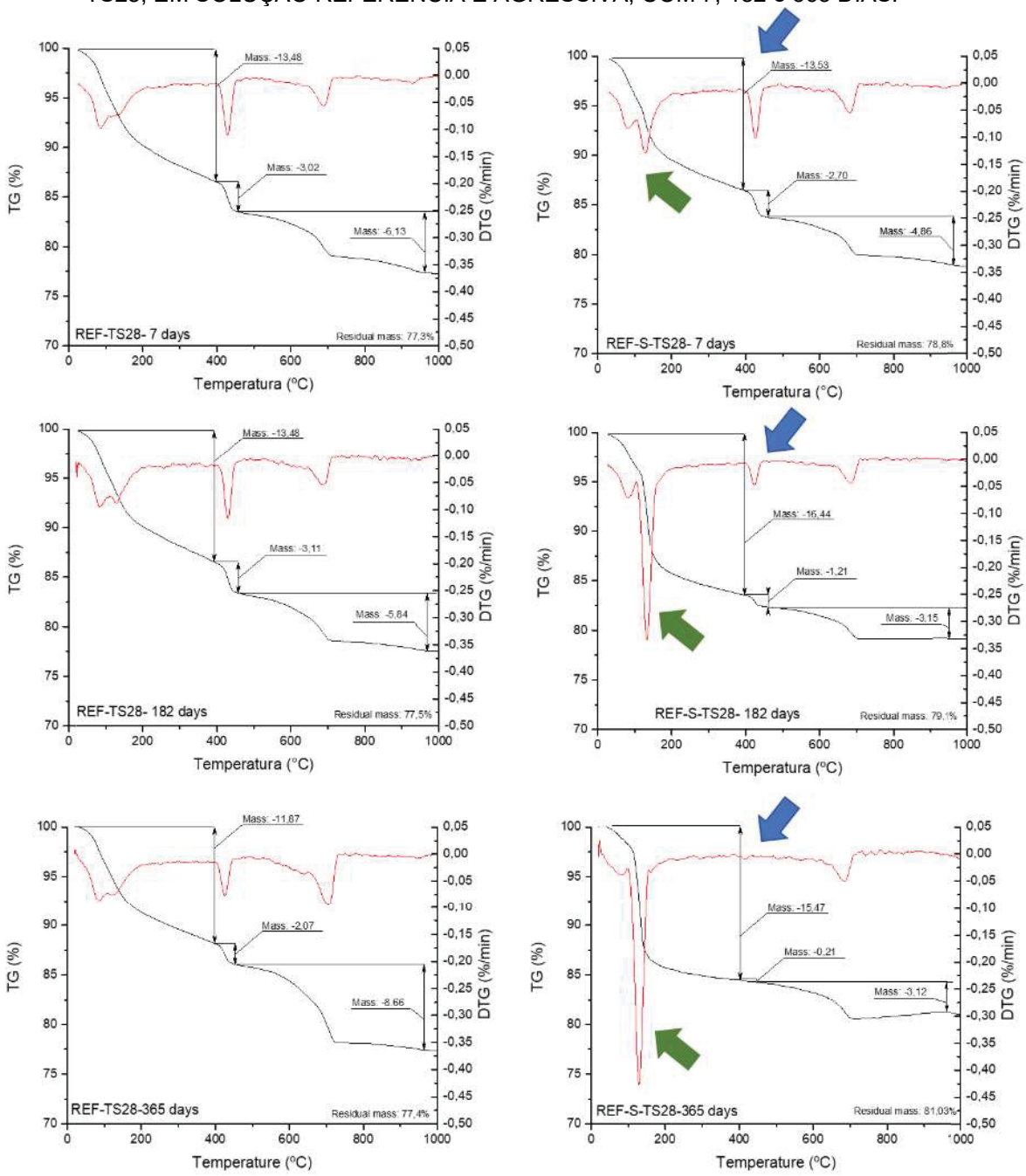
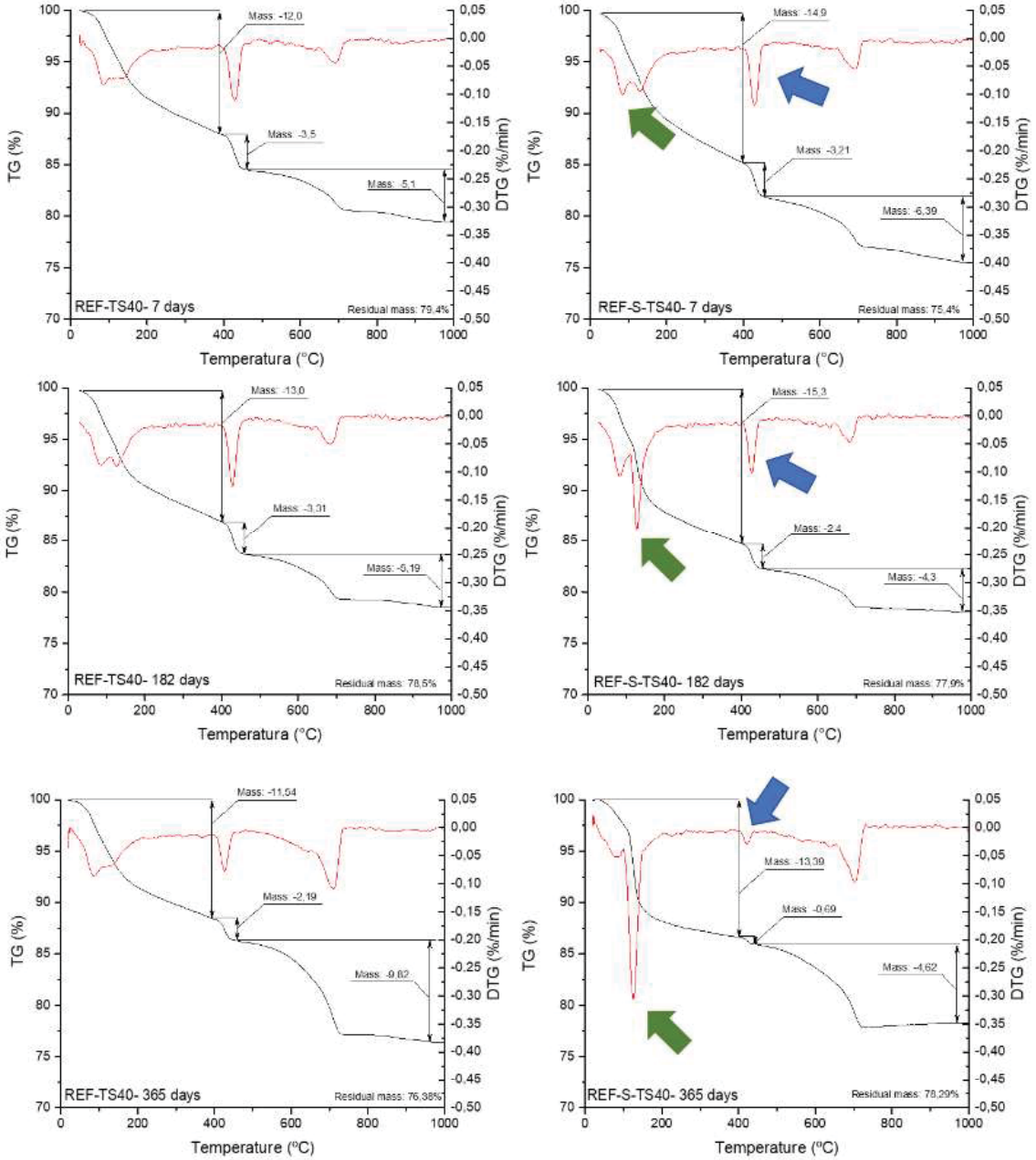


FIGURA 4.24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO REFERÊNCIA E AGRESSIVA, COM 7, 182 e 365 DIAS.



As perdas de massa encontrada nas análises termogravimétricas no patamar de 0°C a 390°C, consiste na decomposição de grande parte dos compostos hidratados, como o C-S-H, gipsita e etringita. O patamar de 390°C a 460°C é referente a decomposição da portlandita e o último patamar, 460°C a 1000°C, refere-se à decomposição do carbonato de cálcio. De acordo com Sandrolini *et al.,* (2012), em 480 ºC ocorre a perda de massa devido a desidratação da sílica gel para o TEOS. Dessa forma, a partir das perdas de

massa nessas etapas pôde-se quantificar alguns compostos formados na hidratação do cimento, através de relações estequiométricas, como realizado pelos autores (DUVAL, 1963; HOPPE FILHO, 2008; MACIOSKI, 2017). Os valores foram corrigidos para a base de não voláteis, para que os resultados pudessem ser comparados entre si.

A TABELA 4.3 apresenta as perdas de massa referente às diferentes faixas de temperatura analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção para obter os valores corrigidos para base de não voláteis (TAYLOR, 1997; HOPPE FILHO, 2008). A TABELA 4.4 apresenta os resultados corrigidos para a base não voláteis.

TABELA 4.3 - PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS EM PASTA COM 7, 182 E 365 DIAS (TGA).

	C-S-H + aluminatos Água combinada (%) 0 - 390ºC	**Hidróxido de cálcio (%) 390 - 460ºC**		**Carbonatos $CaCO_3$ (%) 460 - 1000°C**		**Massa residual (%)**	**Fator de correção**
		H_2O (%)	**$Ca(OH)_2$ (%)**	**CO_2 (%)**	**$CaCO_3$ (%)**		
Amostras com 7 dias							
REF	20,20	4,64	19,09	7,86	17,85	75,36	1,33
REF-TS28	17,44	3,92	16,11	8,01	18,20	77,3	1,29
REF-TS40	15,11	4,38	18,02	6,45	14,66	79,4	1,26
REF-S	**21,43**	**4,20**	**17,25**	**7,58**	**17,23**	**75,07**	**1,33**
REF-S-TS28	**17,16**	**3,53**	**14,50**	**6,22**	**14,13**	**78,8**	**1,27**
REF-S-TS40	**19,64**	**4,42**	**18,16**	**8,57**	**19,47**	**75,4**	**1,33**
Amostras com 182 dias							
REF	21,73	5,14	21,13	9,46	21,50	73,35	1,36
REF-TS28	17,45	3,97	16,34	7,61	17,30	77,5	1,29
REF-TS40	16,57	4,19	17,23	6,62	15,06	78,5	1,27
REF-S	**23,75**	**3,29**	**13,54**	**6,18**	**14,05**	**75,06**	**1,33**
REF-S-TS28	**20,81**	**1,54**	**6,34**	**4,07**	**9,25**	**79,1**	**1,26**
REF-S-TS40	**19,65**	**3,11**	**12,77**	**5,61**	**12,75**	**77,9**	**1,28**
Amostras com 365 dias							
REF	16,79	3,19	13,11	14,54	33,05	74,34	1,35
REF-TS28	15,34	2,67	10,99	11,19	25,43	77,40	1,29
REF-TS40	15,11	2,87	11,79	12,95	29,43	76,38	1,31
REF-S	**24,92**	**0,44**	**1,83**	**5,40**	**12,27**	**76,47**	**1,31**
REF-S-TS28	**19,10**	**0,22**	**0,91**	**4,08**	**9,28**	**81,03**	**1,23**
REF-S-TS40	**16,83**	**1,14**	**4,67**	**9,76**	**22,18**	**78,29**	**1,28**

TABELA 4.4 - PERDA DE MASSA CORRIGIDAS PARA BASE DE NÃO VOLÁTEIS.

	C-S-H + aluminatos Água combinada (%) 0 - 390ºC	**Hidróxido de cálcio (%) 390 - 460ºC**		**Carbonatos $CaCO_3$ (%) 460 - 1000°C**		**Massa residual (%)**
		H_2O (%)	**$Ca(OH)_2$ (%)**	**CO_2 (%)**	**$CaCO_3$ (%)**	
Amostras com 7 dias						
REF	26,80	6,16	25,34	10,42	23,69	100,00
REF-TS28	22,56	5,07	20,85	10,36	23,54	100,00
REF-TS40	19,03	5,52	22,69	8,12	18,46	100,00
REF-S	**28,55**	**5,59**	**22,98**	**10,10**	**22,95**	**100,00**
REF-S-TS28	**21,77**	**4,48**	**18,41**	**7,89**	**17,93**	**100,00**
REF-S-TS40	**26,05**	**5,86**	**24,08**	**11,36**	**25,82**	**100,00**
Amostras com 182 dias						
REF	29,63	7,01	28,81	12,90	29,32	100,00
REF-TS28	22,51	5,13	21,08	9,82	22,33	100,00
REF-TS40	21,11	5,34	21,95	8,44	19,18	100,00
REF-S	**31,64**	**4,39**	**18,05**	**8,24**	**18,72**	**100,00**
REF-S-TS28	**26,31**	**1,95**	**8,02**	**5,15**	**11,70**	**100,00**
REF-S-TS40	**25,23**	**3,99**	**16,39**	**7,20**	**16,37**	**100,00**
Amostras com 365 dias						
REF	22,58	4,29	17,63	19,56	44,46	100,00
REF-TS28	19,81	3,46	14,21	14,46	32,85	100,00
REF-TS40	19,78	3,75	15,43	16,95	38,53	100,00
REF-S	**32,59**	**0,58**	**2,39**	**7,06**	**16,05**	**100,00**
REF-S-TS28	**23,58**	**0,27**	**1,13**	**5,04**	**11,46**	**100,00**
REF-S-TS40	**21,50**	**1,45**	**5,97**	**12,46**	**28,33**	**100,00**

A partir da análise termogravimétrica foi possível observar que em todas as séries imersas em sulfato de amônio, há um aumento de perda de massa ao longo do tempo, na faixa de 0°C a 390 °C, devido à provável formação de gipsita, pois, como visto no capítulo três, a decomposição de gipsita ocorre em torno de 170 ºC (LIU *et al.*, 2012). Verifica-se também, em todas as idades, que as amostras com tratamento, TS28 e TS40, apresentam perda de massa menor, se comparada com a série sem tratamento, REF-S.

Na análise da faixa entre 390 °C a 460 °C, verifica-se que a diminuição da portlandita foi mais intensa a partir dos 182 dias, para todas as séries. Aos 365

dias, constata-se uma redução significativa da portlandita em todas as amostras imersas em sulfato de amônio.

Na amostra REF, em solução com cal, é possível observar aos 7 e 182 dias o aumento de portlandita devido à formação de fases hidratadas como o C-S-H, que gerou ganho de massa entre 0 e 390 ºC com baixa formação de gipsita (em torno de 170 ºC). Aos 365 dias, houve carbonatação das amostras (REF, REF-TS28 e REF-TS40), como pode ser visto no aumento de perda de massa na região dos carbonatos, região de 460°C a 1000°C. Isso pode ter ocorrido devido ao tempo e também ao procedimento de preparo para o ensaio.

Foi possível confirmar na análise termogravimétrica, em todas as idades avaliadas, que a formação de gipsita e etringita secundária foi menor na série REF-S-TS40 em relação a série REF-S e REF-S-TS28. Contudo, os tratamentos não mitigaram as reações referente ao ataque por sulfato de amônio.

4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Na análise de microscopia eletrônica de varredura, verifica-se que na série em solução de cal, REF, há ocorrência de portlandita em todas as idades avaliadas, conforme pode ser visto na FIGURA 4.25.

Já nas amostras imersas em solução de sulfato de amônio, REF-S, os resultados mostram a formação de gipsita e etringita secundária, nas idades de 182 e 365 dias, produtos clássicos da reação sulfática (FIGURA 4.26). Esses resultados corroboram as análises dos ensaios de DRX e TGA. Esses resultados já foram discutidos no capítulo três.

FIGURA 4.25 – AMOSTRAS DE PASTAS EM SOLUÇÃO DE CAL - SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE (REF) - MOSTRANDO A OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA AOS 7, 182 E 365 DIAS.

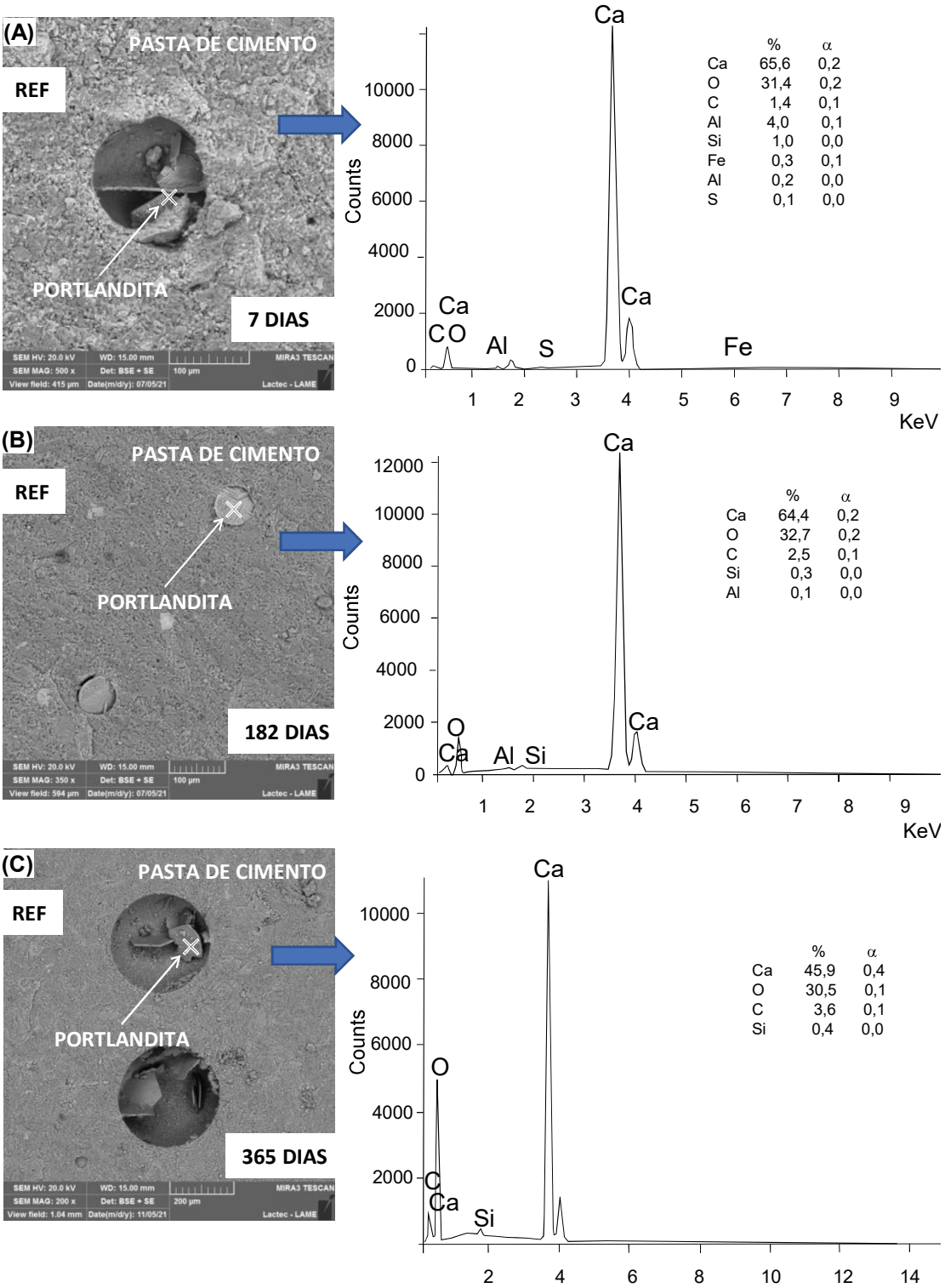
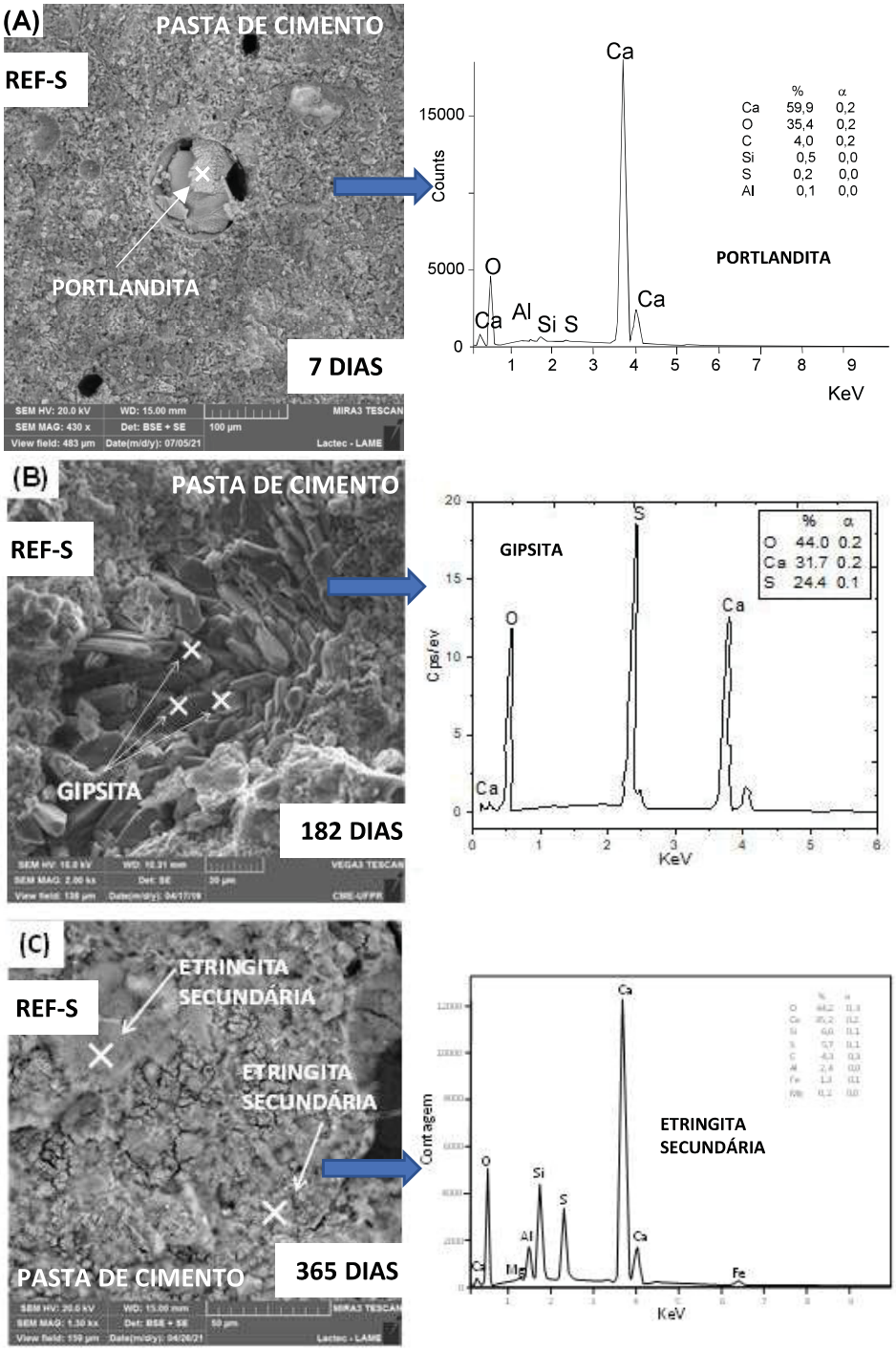
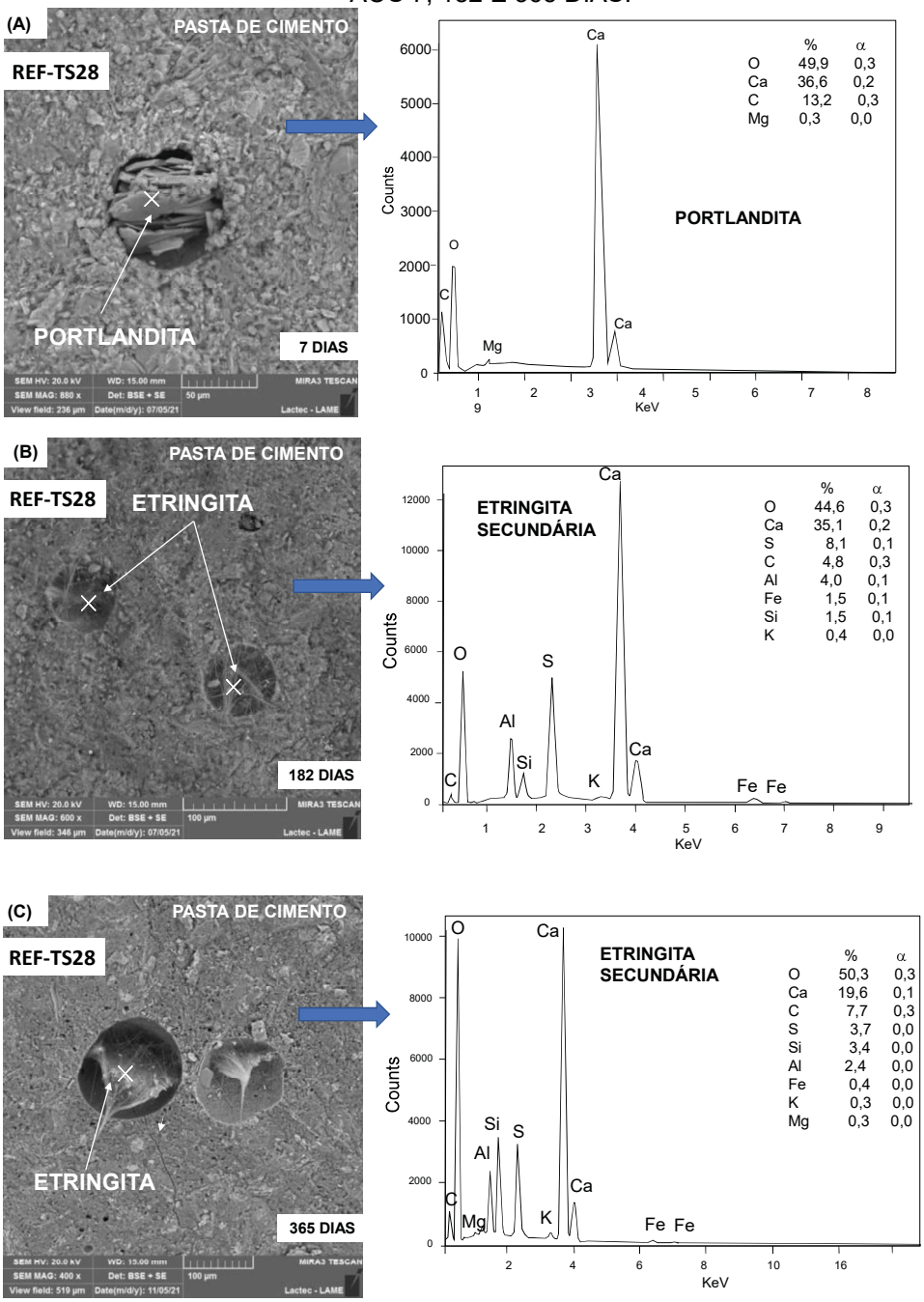


FIGURA 4.26 – AMOSTRAS DE PASTAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE (REF-S) - MOSTRANDO A OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS.



A FIGURA 4.27 mostra as micrografias de pasta de cimento Portland com o tratamento TS28, imersas em solução de cal, aos 7, 182 e 365 dias. É possível observar que aos 7 dias há formação de portlandita. Aos 182 e 365 dias há formação de etringita, o que corrobora com os resultados do ensaio de DRX.

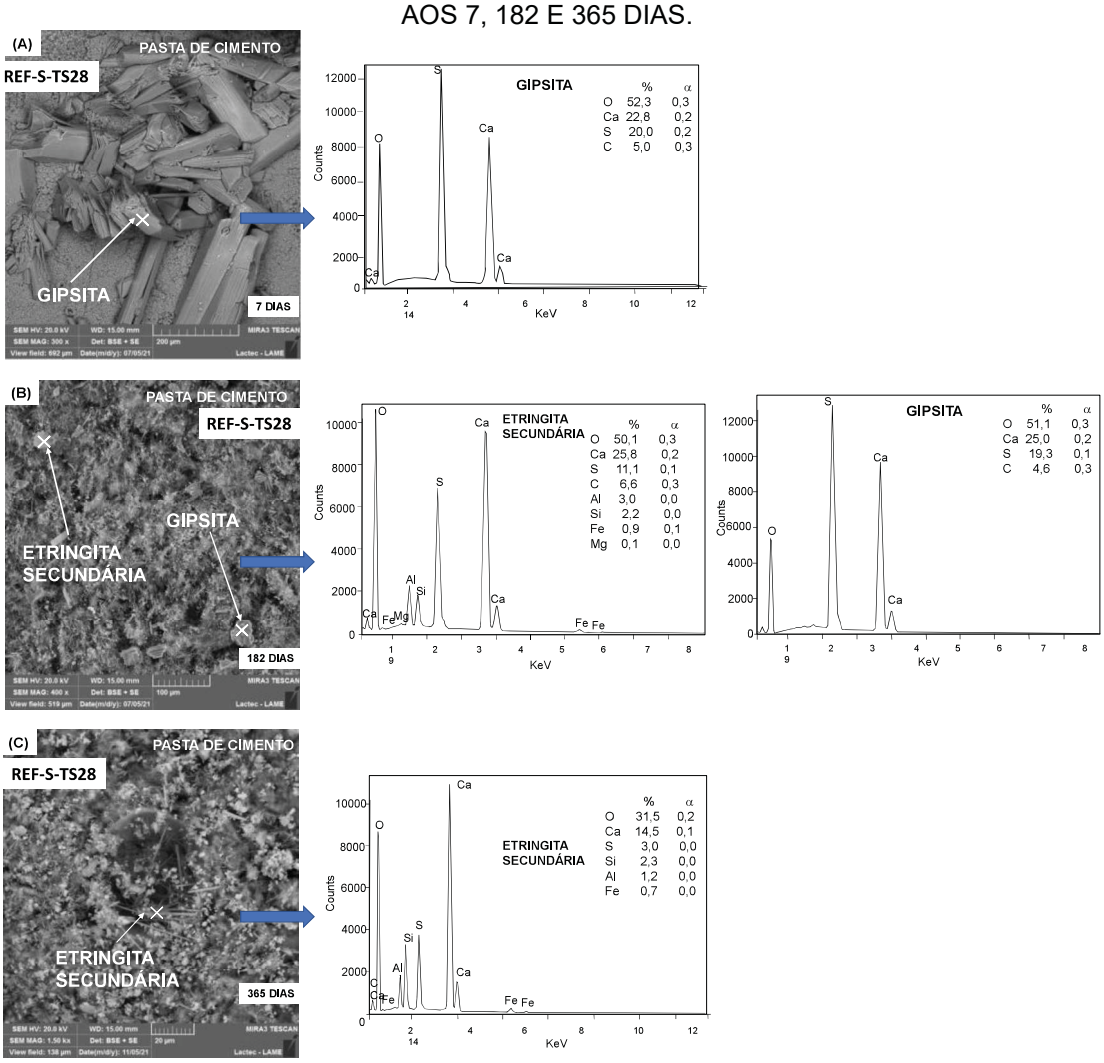
FIGURA 4.27 – AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE CAL - COM TRATAMENTO TS28 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS.



Aos 182 e 365 dias é possível observar etringita nos poros da matriz cimentícia, evidenciando que os tratamentos possivelmente dificultaram o processo de hidratação do cimento. Conforme já citado, umas das desvantagens do uso do TEOS é que eles interferem no processo de hidratação do cimento devido à sua hidrólise (CAI *et al.,* 2016).

A FIGURA 4.28 mostra as micrografias de pasta de cimento Portland com o tratamento TS28, imersas em solução de sulfato de amônio, aos 7, 182 e 365 dias. É possível observar a ocorrência de gipsita aos 7 dias e, de etringita secundária aos 182 e 365 dias, produtos clássicos da reação sulfática.

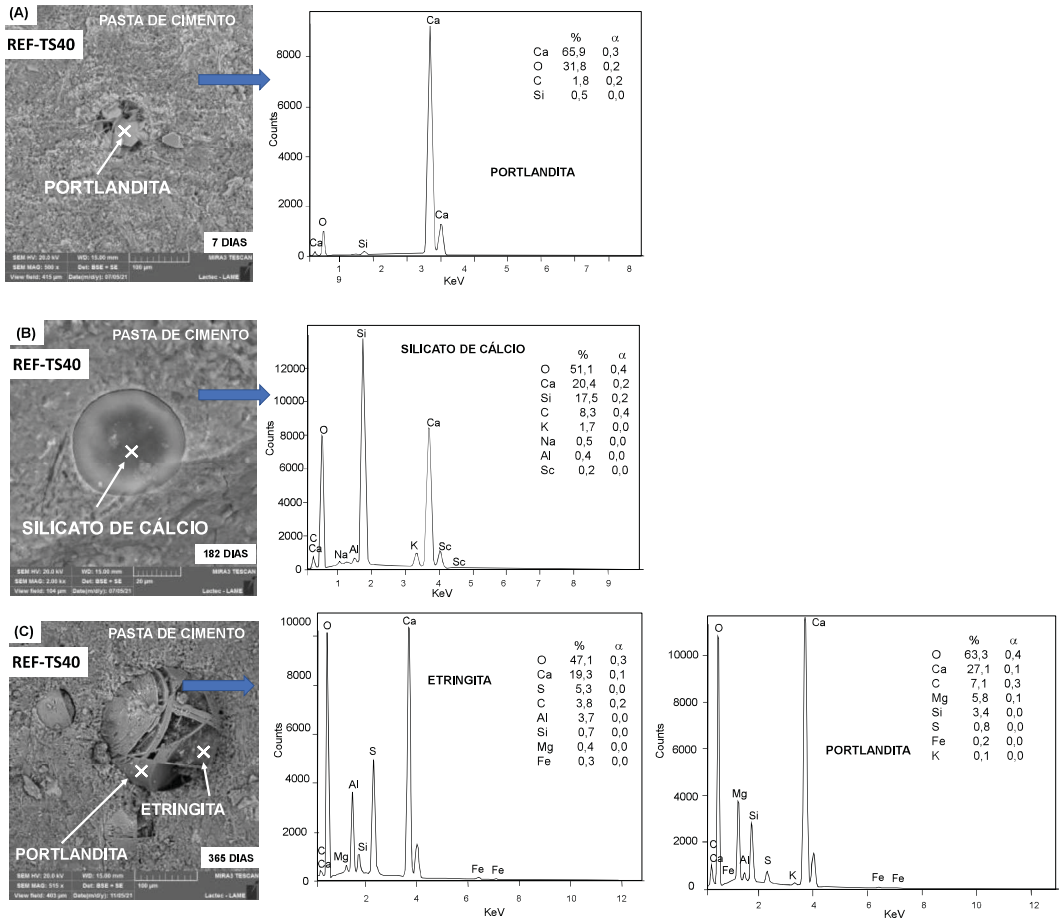
FIGURA 4.28 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - COM O TRATAMENTO TS28 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS.



Esse resultado indica que o tratamento TS28, já nas primeiras idades, não mitigou a formação de produtos expansivos, concordando com os resultados apresentados nos ensaios de TGA e DRX. Percebe-se que a formação dos produtos expansivos é devida à reação sulfática, que apareceu já aos 7 dias de exposição.

A FIGURA 4.29 mostra as micrografias de pasta de cimento Portland com o tratamento TS40, imersas em solução de sulfato de cal, aos 7, 182 e 365 dias.

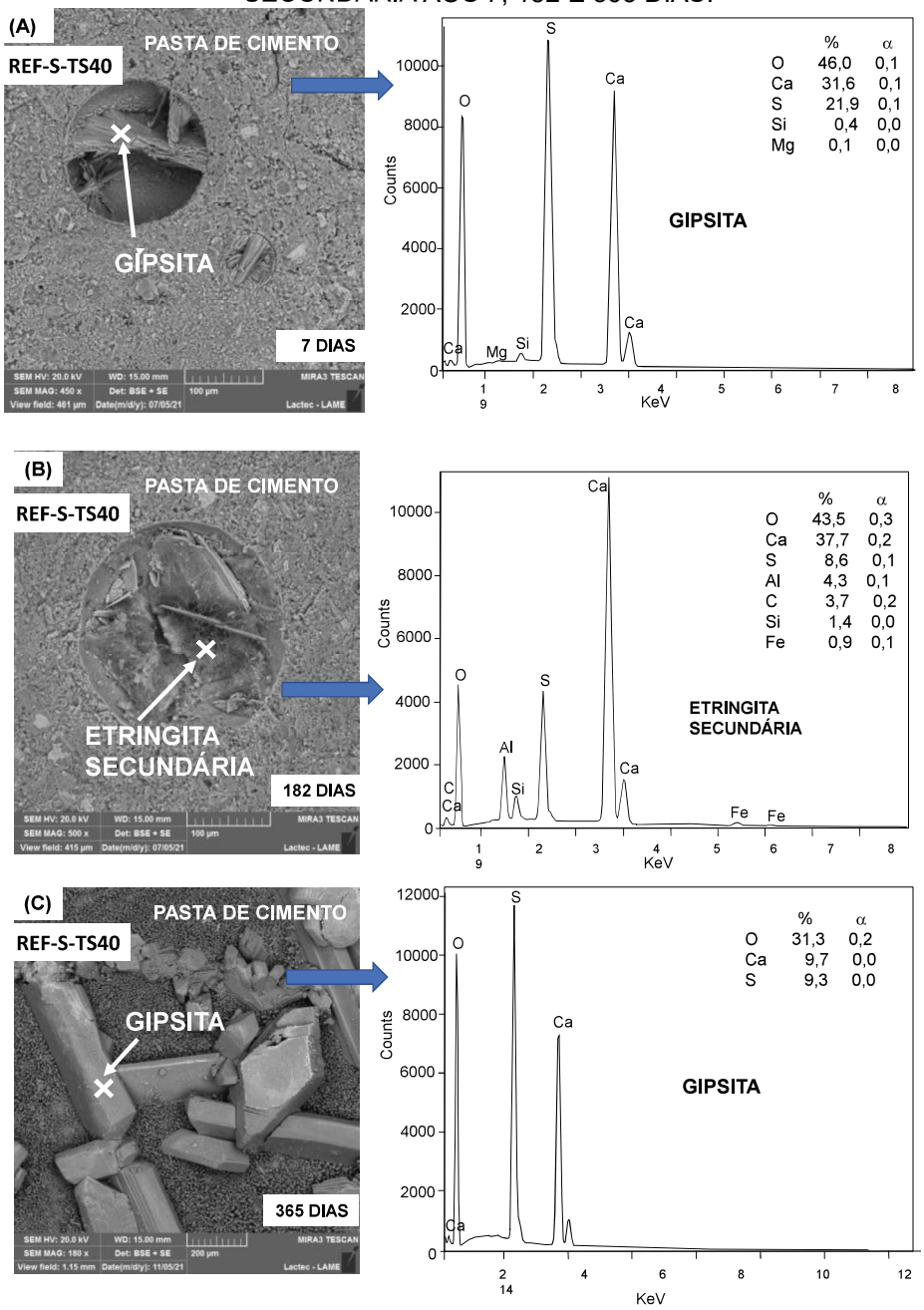
FIGURA 4.29 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE CAL - COM O TRATAMENTO TS40 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE PORTLANDITA, SILICATO DE CÁLCIO E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS.



Nas pastas com o tratamento TS40 foi possível observar poros com a formação de sílica e cálcio em 182 e 365 dias. Esse tratamento possui mais sílica em sua composição, no mínimo 40%. Além disso, esse tratamento é parcialmente hidrolisado, o que o torna menos volátil, e essas características podem ter facilitado que as reações ocorressem (hidrólise e polimerização). De acordo com Sandrolini *et al*., (2012) o uso de TEOS em matriz cimentícia forma sílica gel devido a reação do TEOS com a matriz cimentícia. A sílica hidratada é capaz de reduzir volumes de poros, diminuindo a porosidade da matriz cimentícia após as primeiras idades, como pode ser visto no ensaio de índice de vazios, em amostras em solução de cal.

A FIGURA 4.30 mostra as micrografias de pasta de cimento Portland com o tratamento TS40, imersas em solução de sulfato de sulfato de amônio, aos 7, 182 e 365 dias.

FIGURA 4.30 - AMOSTRAS EM PASTA EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO - COM O TRATAMENTO TS40 MOSTRANDO OCORRÊNCIA DE GIPSITA E ETRINGITA SECUNDÁRIA AOS 7, 182 E 365 DIAS.



Aos 7 dias verificou-se a ocorrência de gipsita e a partir dos 182 dias a formação de gipsita e etringita secundária, indicando que a reação do sulfato de amônio com a matriz cimentícia estava ocorrendo nas primeiras idades.

Com esses resultados é possível afirmar que ambos os tratamentos não mitigaram as reações do ataque por sulfato de amônio. Esses resultados concordam com os ensaios de TGA e DRX.

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente capítulo foram apresentados os métodos, materiais e resultados de ensaios realizados em amostras de concreto e pasta, com uso de dois tipos de tratamentos de superfície, TS28 e TS40, com foco na mitigação do ataque externo de sulfato de amônio. A partir dos resultados pode-se concluir principalmente que o ataque externo de sulfato de amônio causou a degradação do concreto, de forma a reduzir a resistência mecânica, além de afetar a microestrutura das amostras. Há evidências de que os tratamentos de superfície que utilizam TEOS (TS28 e TS40), pioram o desempenho das amostras frente ao ataque por sulfato de amônio. Para explicar esse fenômeno pode-se levantar a hipótese, já observada em outros estudos, de que o TEOS aumenta a porosidade na superfície da amostra nas primeiras idades, devido à reação de hidrólise, o que pode facilitar a entrada do agente agressivo nesse período. Com isso, no presente trabalho, as amostras com tratamento à base de TEOS podem possuir maior quantidade de sulfato de amônio no seu interior, do que as amostras sem tratamento. A seguir são apresentadas outras evidências obtidas nos ensaios:

- Foi evidenciado que os tratamentos de superfície modificaram a cinética da hidratação do cimento devido a reação do TEOS (hidrólise e polimerização) uma vez que, nos ensaios microestruturais, em solução de cal, foi observada etringita em idades mais avançadas, nas amostras com o TS28 e TS40.

- Foi possível observar que os tratamentos TS28 e TS40, isoladamente, não mitigaram as reações frente ao ataque externo por sulfato de amônio. Foi verificado ao longo dos ensaios uma redução progressiva da resistência mecânica das séries imersas em solução agressiva, bem como, perda de massa, fissuração, amolecimento e perda de coesão dos corpos de prova.

- O ensaio de variação dimensional linear isolado não se apresentou adequado para analisar a durabilidade em amostras imersas em

solução de sulfato de amônio, uma vez que a reação degrada a superfície da amostra, por ser um ataque de ácido, tendendo a desintegrá-la de fora para dentro, ao invés de expandir. O nível de expansão do concreto necessita de análises complementares, como os ensaios microestruturais, para confirmar o nível do ataque na região interna do concreto. Também, a medição de expansão volumétrica poderia informar resultados mais coerentes, devido ao tipo de ataque.

- O ensaio de variação de massa resultante mostrou que a série com tratamento TS40 não apresentou diferença significativa com a série sem tratamento, REF-S, aos 365 dias. Já a série TS28, a partir dos 28 dias apresentou perda de massa, mantendo esse comportamento até 365 dias. Em comparação com a série REF-S a diferença de massa é de 6,3%.

- No ensaio de resistência à compressão axial foi possível observar que os corpos de prova com os tratamentos de superfície (TS28 e TS40), em solução agressiva, apresentaram redução da resistência mecânica ao longo das idades de avaliação. A redução das séries com tratamento foi maior que a série sem tratamento, REF, imersa em solução agressiva. Aos 365 dias, a série REF-S reduziu 58% em relação a série REF. Já a série REF-S-TS28 reduziu 87% em relação a série REF-TS28 e, por fim a série REF-S-TS40 reduziu 78% em relação a série REF-TS40. As séries imersas em solução de cal, com os tratamentos TS28 e TS40, aos 365 dias, não apresentaram diferença significativa entre si, contudo, apresentaram um ganho de resistência à compressão axial, em relação a série REF. Esse ganho possivelmente está atrelado ao preenchimento dos poros da matriz cimentícia nas séries com tratamento de superfície.

- Verificou-se a redução da resistência à compressão axial das séries com os tratamentos de superfície. Isso pode ser devido ao

pH da solução de sulfato de amônio. O pH ácido retarda a hidrólise e acelera a polimerização, dificultando as reações de cura dos tratamentos.

- Foi verificada a redução da absorção de água nas amostras de pasta de cimento com tratamento de superfície, analisados a partir dos 7 dias de ensaio, contribuindo na redução da porosidade da matriz cimentícia, quando comparados com a série REF em solução de cal. A partir dos 182 dias ocorreu uma estabilização da absorção. Já as amostras imersas em solução de sulfato de amônio apresentaram maior índice de absorção, e de vazios, em relação às amostras imersas em cal. A séries REF-S aumentou em 13% a absorção em relação a REF, a REF-S-TS28 aumentou em 4,1% em relação a REF-TS28 e, a REF-S-TS40 aumentou em 0,4% em relação a REF-TS40.

- Através do ensaio de ângulo de contato foi possível mensurar o ângulo nas amostras de concreto. A amostra com o tratamento TS40 foi a única que apresentou capacidade hidrofóbica. Contudo, após a imersão em água, o ângulo de contato do TS40 reduziu para aproximadamente 30 graus. Isso indica que após a imersão o tratamento perdeu essa característica.

5 CINÉTICA DA CORROSÃO DE ARMADURAS ASSOCIADA AO ATAQUE POR SULFATO DE AMÔNIO

A revisão bibliográfica apresentada no capítulo dois demonstrou que não foram encontrados estudos que avaliassem corpos de prova de concreto armado imersos em solução de sulfato de amônio, para o monitoramento eletroquímico de barras de aço ao longo do tempo e, também, não foram encontrados estudos em amostras de concreto com tratamento de superfície e substituição parcial de cimento por adições pozolânicas, imersos em solução de sulfato de amônio. No capítulo dois também foram apresentadas algumas técnicas de ensaio eletroquímicos.

Com isso, neste capítulo serão expostos os materiais e métodos, os resultados e as discussões sobre os ensaios eletroquímicos utilizados. Ao final do capítulo será apresentada uma análise da vida útil do concreto, baseada nos resultados dos ensaios e, também, as considerações finais.

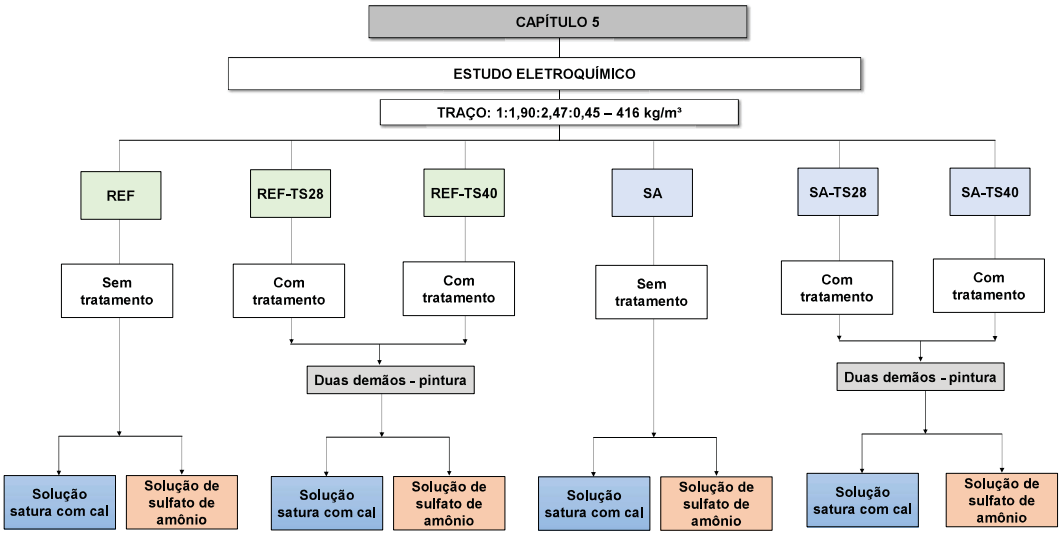
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O planejamento experimental foi focado no acompanhamento da corrosão de armaduras em corpos de prova de concreto armado submetidos a solução saturada de cal e solução de sulfato de amônio. Foram aplicadas as técnicas de OCP, R_{PL} e EIS para avaliação dos corpos de prova.

Foram desenvolvidas amostras com substituição parcial de cimento por sílica ativa, além das amostras de referência. A sílica de casca de arroz não foi utilizada devido ao desempenho inferior se comparada a SA, em solução de sulfato de amônio, conforme os resultados apresentados no capítulo três. Também foram aplicados os dois tratamentos de superfície, TS40 e TS28, avaliados no capítulo quatro, para acompanhar o desempenho dos ensaios eletroquímicos.

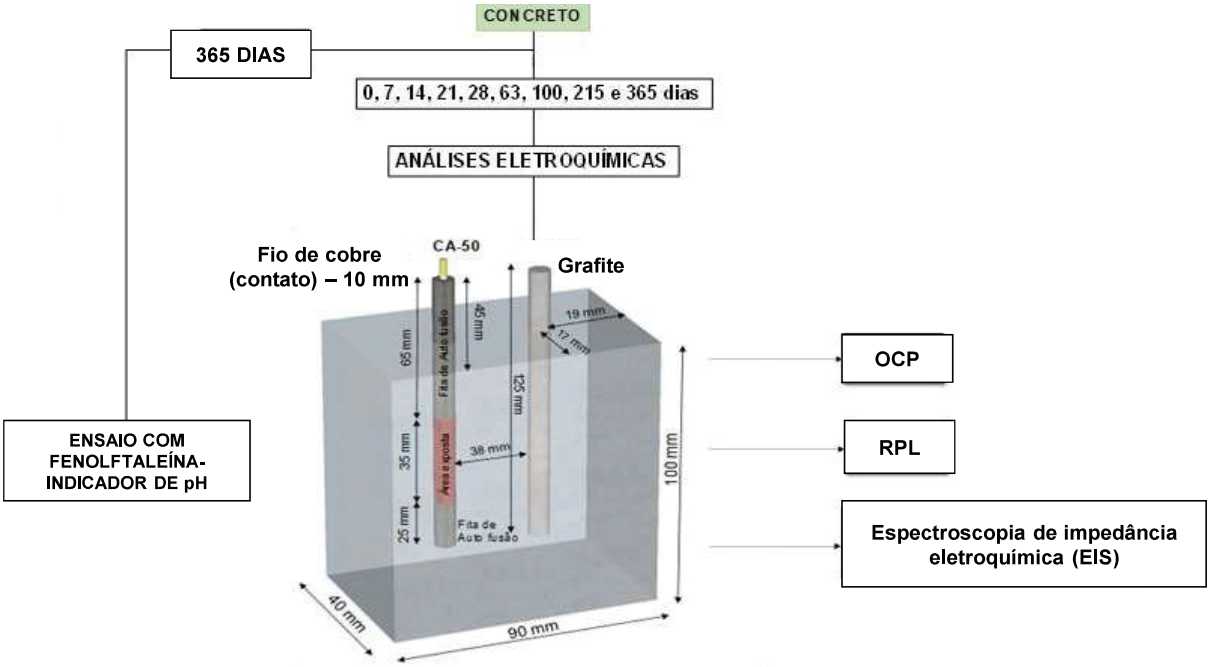
O fluxograma apresentado na FIGURA 5.1 mostra o planejamento das séries desenvolvidas em concreto armado para os ensaios eletroquímicos.

FIGURA 5.1 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA AS DOSAGENS DOS CORPOS DE CONCRETO ARMADO



Os ensaios foram divididos em avalições na corrosão do aço, com aplicação das técnicas de potencial de corrosão (OCP), resistência à polarização (R_{PL}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A verificação da alcalinidade do concreto no interior dos corpos de prova foi realizada por meio da aspersão de solução de fenolftaleína. O monitoramento eletroquímico ocorreu nas idades de 7 até 365 dias e, o ensaio com fenolftaleína no interior do concreto foi realizado apenas aos 365 dias, conforme apresenta a FIGURA 5.2.

FIGURA 5.2 - PLANEJAMENTO ADOTADO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM CORPOS DE PROVA DE CONCRETO ARMADO



FONTE: Adaptado de Bragança (2014).

Apesar dos ensaios eletroquímicos não serem destrutíveis, foram moldados três corpos de prova para cada série, totalizando 36 amostras, devido a possíveis avarias nos corpos de prova que pudessem inviabilizar a continuidade das medições, devido à agressividade da solução de sulfato de amônio.

A seguir, na TABELA 5.1, são apresentadas as nomenclaturas das séries referentes ao tipo de concreto, tratamento de superfície e solução de imersão.

TABELA 5.1 – NOMENCLATURA DAS SÉRIES REFERENTES ÀS SUAS CARACTERÍSTICAS E SOLUÇÃO DE IMERSÃO.

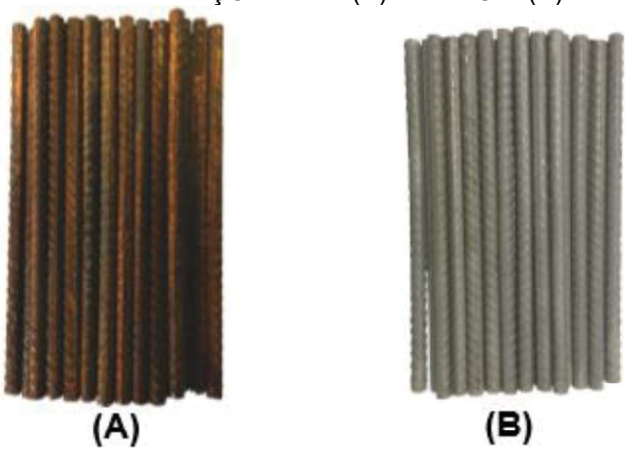
SÉRIE	CONCRETO	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	SOLUÇÃO
REF	Sem adição	Sem tratamento	Saturada de cal
REF-S	Sem adição	Sem tratamento	Sulfato de amônio
REF-TS28	Sem adição	TS28	Saturada de cal
REF-S-TS28	Sem adição	TS28	Sulfato de amônio
REF-TS28	Sem adição	TS40	Saturada de cal
REF-S-TS28	Sem adição	TS40	Sulfato de amônio
SA	Com sílica ativa	Sem tratamento	Saturada de cal
SA-S	Com sílica ativa	Sem tratamento	Sulfato de amônio
SA-TS28	Com sílica ativa	TS28	Saturada de cal
SA-S-TS28	Com sílica ativa	TS28	Sulfato de amônio
SA-TS28	Com sílica ativa	TS40	Saturada de cal
SA-S-TS28	Com sílica ativa	TS40	Sulfato de amônio

Para a produção dos corpos de prova em concreto armado foi utilizado o cimento CPV–ARI, sílica ativa, aditivo plastificante poli funcional de elevada redução de água, dois tratamentos de superfície (TS28 e TS40), e agregados graúdos e miúdos de origem naturais (graníticos). A caracterização dos materiais seguiu as normatizações técnicas conforme já detalhado no capítulo três e quatro.

Para a aplicação das técnicas eletroquímicas foi posicionada, em cada amostra de concreto, uma barra de aço (CA-50) de 6,3 mm de diâmetro (eletrodo de trabalho), e uma barra de grafite de 6,0 mm de diâmetro (contra eletrodo). Previamente à moldagem, os eletrodos de aço foram limpos com o auxílio de uma escova de aço e, em sequência, imersas em uma solução contendo 500 mL

de ácido clorídrico P.A., 3,5 gr de hexametilenotetramina e 1000 mL de água destilada por 15 minutos, conforme ASTM G1 (ASTM 2017). Tal procedimento permitiu a remoção da ferrugem superficial e os resíduos provenientes do local de armazenamento, como é possível verificar na FIGURA 5.3. Após a limpeza as barras ficaram imersas em uma solução saturada de hidróxido de cálcio P.A e água destilada, assim como executado no procedimento de Godinho (2019) e Réus (2022).

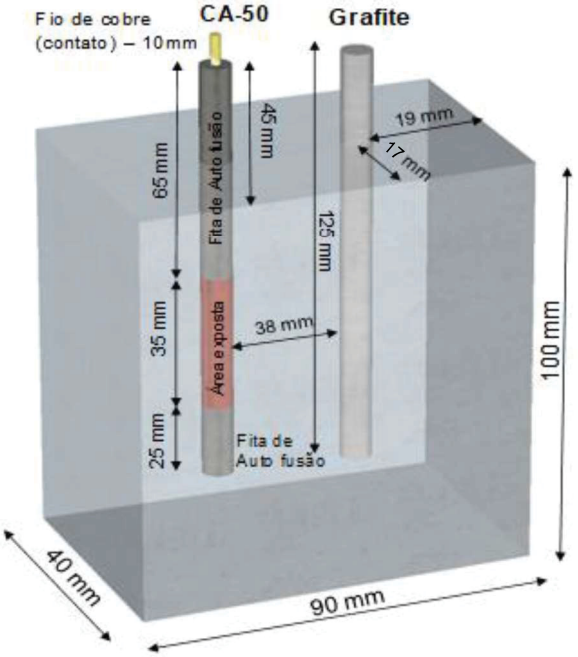
FIGURA 5.3 - BARRAS DE AÇO ANTES (A) E DEPOIS (B) DA LIMPEZA.



Na sequência, as barras de aço foram retiradas da solução, secas e parte das barras de aço foi protegida com fita anticorrosiva de auto fusão, de modo a determinar a região de estudo dos mecanismos de reação que ocorrem naquela interface entre a armadura e o concreto. A área aproximada exposta para cada uma das barras no interior dos corpos de prova foi de 0,692 x 10^{-3} m², conforme apresentado na FIGURA 5.4.

As características referentes a moldagem e qualidade do concreto foram as mesmas descritas no capítulo três, seguindo a NBR 6118 (ABNT, 2014). O traço padrão utilizado se manteve 1: 1,90: 2,47: 0,45, bem como, o consumo de cimento de 416 kg/m³. O processo de mistura e moldagem seguiram os procedimentos da NBR 12655 (ABNT, 2022) e NBR 5738 (ABNT, 2016).

FIGURA 5.4 - ESQUEMA EXPERIMENTAL DOS CORPOS DE PROVA PREPARADOS PARA ANÁLISES ELETROQUÍMICAS



FONTE: Adaptado de Bragança (2014).

Foram desenvolvidas séries de concreto de referência (REF), sem uso de adição pozolânica. Na série com sílica ativa, foi realizada a substituição parcial de 15% em massa em massa de cimento Portland. Após as moldagens, os corpos de prova foram curados em temperatura e umidade ambiente por 24 horas. Na sequência, os corpos de prova foram desmoldados e transferidos para a câmara úmida, e permaneceram imersos em água saturada com cal, por um período de 21 dias. Para completar a cura, as amostras seguiram para câmara seca por um período de 7 dias, conforme também realizado e descrito no capítulo quatro.

Para a aplicação dos tratamentos de superfície, TS28 e TS40, foram realizados os mesmos procedimentos descritos no capítulo quatro. Foram aplicadas duas demãos em toda a superfície dos corpos de prova com pincel. O período de secagem entre as demãos foi de aproximadamente 15 min. O período de secagem total dos dois tratamentos foi de 24 horas.

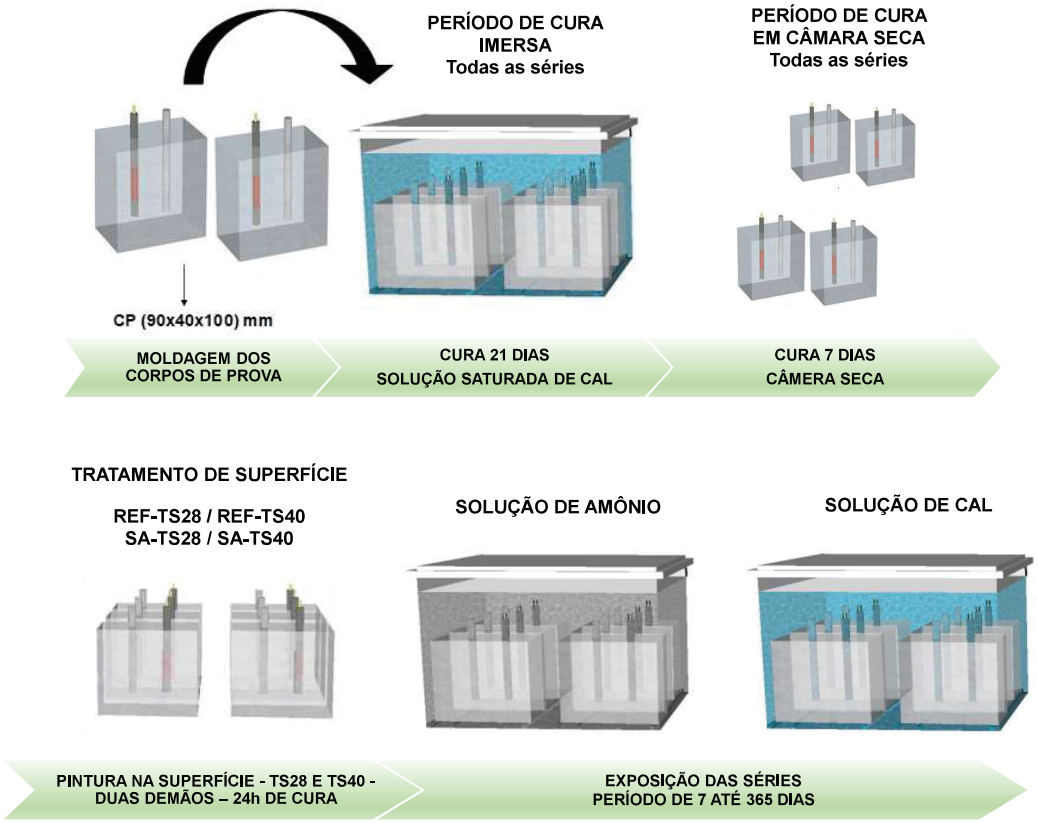
Após o período de secagem dos tratamentos, todas as séries foram submetidas ao processo de exposição acelerada. O armazenamento dos corpos de prova foi feito através de caixas retangulares com tampa. Os corpos de prova foram acomodados de forma que a solução de sulfato de amônio permanecesse em contato com todas as faces dos corpos de prova, com um espaçamento

mínimo de 1 cm. A armadura e o contra eletrodo foram devidamente isolados para não terem contato com a solução agressiva e a solução padrão.

A concentração da solução agressiva de sulfato de amônio utilizada manteve-se em 9,3%. O pH da solução agressiva foi monitorado com um medidor de pH de bancada, seguindo os parâmetros já descritos no capítulo três. O pH inicial da solução foi 7, este foi monitorado durante todo o período de tempo chegando a pH de 8.

A FIGURA 5.5 apresenta o processo desde a moldagem dos corpos de prova até a exposição acelerada.

FIGURA 5.5 - DETALHE DA MOLDAGEM, CURA, TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL.

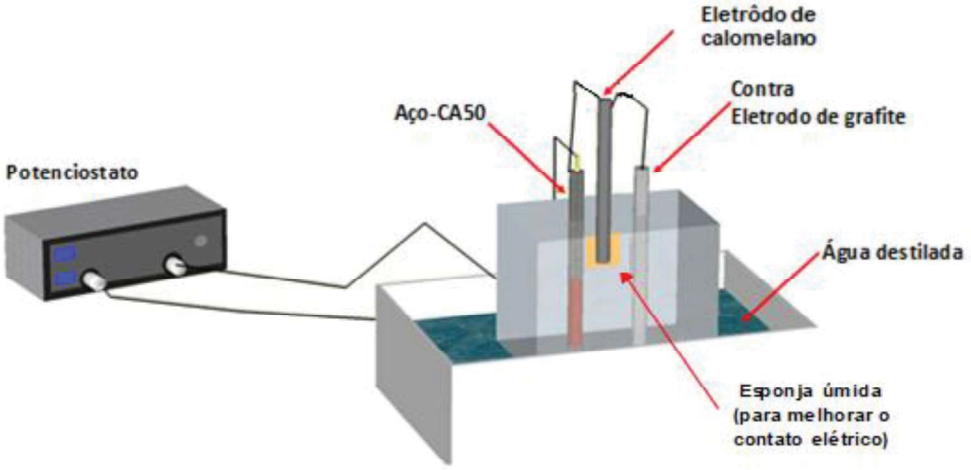


O monitoramento eletroquímico das séries foi realizado após a exposição em solução agressiva de sulfato de amônio, e solução de cal, nas datas de avaliações, com o intuito de investigar o estado e a cinética da corrosão ao longo do tempo. Para tal, foram utilizadas as técnicas de potencial de corrosão de

circuito aberto (OCP), resistência de polarização linear (R_{PL}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Para a aplicação das técnicas, foi utilizado um potenciostato modelo Methohm Autolab PGSTAT 100 com um eletrodo de calomelano saturado (ECS), como eletrodo de referência. O posicionamento do eletrodo foi na vertical. O eletrodo de trabalho (barra de aço) e o contra eletrodo foi conectado ao potenciostato por meio de uma conexão tipo “jacaré”. Para melhorar o contato elétrico foi utilizado uma esponja úmida na interface entre o concreto e o eletrodo referência. A configuração utilizada para a realização das leituras é apresentada na FIGURA 5.6.

FIGURA 5.6– ESQUEMA ILUSTRATIVO DO ARRANJO DE ENSAIO PARA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE OCP, RPL E EIS.



Cabe ressaltar que antes da realização das leituras, os eletrodos de trabalho de todas as amostras foram lixados com o auxílio de um esmeril, com o objetivo de evitar qualquer interferência proveniente da oxidação existente no material e que pudesse prejudicar o contato elétrico nas leituras.

Para estabilizar a célula eletroquímica, os corpos de prova permaneceram em água destilada por 40 minutos antes das leituras. Após a estabilização, as medidas foram realizadas com as amostras imersas em água destilada, para permanecer na mesma condição de umidade. As medidas de EIS foram realizadas aplicando um sinal alternado de amplitude de 25 mV, para um intervalo de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, em potencial de circuito aberto (em

torno de -250 mV, estabilizado por 60 s antes do início da medição), sendo obtidos 10 pontos por década. Para a técnica de R_{PL} foi utilizada uma taxa de varredura de 0,2 mV/s em um potencial de -15 mV a 15.

5.1.1 Parâmetros avaliados nos ensaios eletroquímicos

Os ensaios aplicados não possuem referência normativa no Brasil para comparação dos valores obtidos com a probabilidade ou com a cinética de corrosão da estrutura de concreto. Com isso, os resultados foram analisados com base nos valores descritos em normas internacionais e na literatura, já descritos no capítulo dois.

Para o ensaio de OCP, a norma ASTM C876 (ASTM, 2015) apresenta valores de potencial de corrosão do concreto, obtidos de análises experimentais por ataque de cloretos, não sendo o caso do presente estudo (sulfato de amônio). Não foi encontrado na literatura valores de referência para ataque por sulfato de amônio referentes ao ensaio de OCP. Os parâmetros do potencial de corrosão para o eletrodo cobre/sulfato de cobre, conforme ASTM C876 (ASTM, 2015), estão na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O ELETRODO COBRE/SULFATO DE COBRE.

Potencial de corrosão (mV) relativo ao eletrodo de referência de **cobre/sulfato de cobre - ESC**	Probabilidade de corrosão
> -200	<10%
-200 > E_{corr} > -350	± 50%
< -350	>90%

FONTE: (ASTM C876, 2015)

Para o monitoramento dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}), pela técnica de OCP, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado – ECS, como eletrodo de referência, na qual, quando os valores de potencial for menor que -276 mV a probabilidade de corrosão é superior a 90% (HENIEGAL *et al.*, (2017). As avaliações dos resultados foram realizadas com base na ASTM C876 (ASTM, 2015) que propõe a metodologia de ensaio para obtenção dos potenciais de corrosão de armaduras de concreto, a qual associa os valores de potencial à

probabilidade de corrosão. A TABELA 5.3 mostra os parâmetros do potencial de corrosão para o calomelano saturado - ECS.

TABELA 5.3 - PARÂMETROS PARA ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O ELETRODO CALOMELANO SATURADO-ECS.

Potencial de corrosão (mV) relativo ao eletrodo de referência de **calomelano saturado - ECS**	Probabilidade de corrosão
> -126	<10%
-126 > E_{corr} > -276	± 50%
< -276	>90%

FONTE: Adaptado de Oliveira (2007)

Com isso, os resultados obtidos neste ensaio foram analisados de forma qualitativa, ou seja, comparando as séries, identificando aquelas que apresentam maiores potenciais de corrosão em relação às demais ensaiadas.

Outra técnica de monitoramento empregada foi o método da resistência a polarização linear que tem por base a equação de Stern e Geary (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Quanto aos valores de densidade de corrente de corrosão, foram utilizados os critérios sugeridos por Andrade e Alonso (1996) e para a constante de Stern e Geary foi utilizado o valor de 26 mV. A TABELA 5.4 mostra os intervalos que foram seguidos para as análises da densidade de corrente de corrosão.

TABELA 5.4 – PARÂMETROS PARA ANÁLISE DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO.

NÍVEL DE CORROSÃO	**I_{corr} (μA/cm²)**
Alta	> 1,0
Moderada	0,5 – 1,0
Baixa	0,1 – 0,5
Desprezível	< 0,1

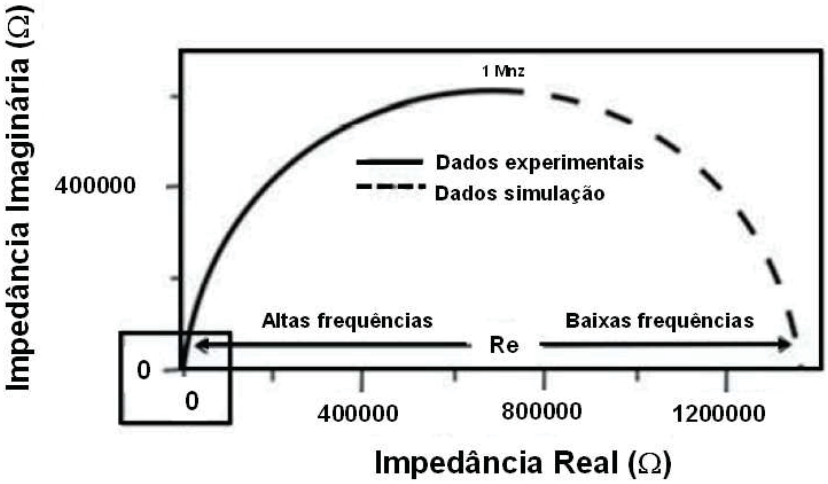
FONTE: ANDRADE E ALONSO, 1996.

Com relação ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica desenvolvido no presente estudo, o foco foi a avaliação da corrosão da armadura. Conforme descrito no capítulo dois, a impedância da armadura referente à transferência de cargas e da dupla camada elétrica, sendo representada por um arco capacitivo no diagrama de Nyquist, e o diâmetro do arco representa a resistência de transferência de cargas, ou seja, quanto menor

o diâmetro do arco, menor a resistência e, portanto, maior será a corrente de corrosão (DAWSON, 1989; WOLYNEC, 2003; RIBEIRO e ABRANTES, 2016). Assim, com foco no diâmetro do arco, foi utilizada uma forma de representação dos dados que facilita a análise para comparação dos ensaios realizados nas mesmas amostras, porém, em idades diferentes. Essa representação foi proposta e utilizada por outros autores (AGUILAR *et al*., 1990; RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015). O método consiste em tratar os dados de forma a inserir no gráfico do diagrama de Nyquist apenas o arco capacitivo e, também, colocar os mesmos de forma sobreposta, com o objetivo de avaliar as alterações ao longo do tempo.

A armadura passivada é caracterizada por uma capacitância elevada, indicada por um arco capacitivo evidenciado no diagrama de Nyquist (MCKENZIE, 1987). Portanto, a mudança abrupta da impedância, apresentando valores menores, caracteriza a despassivação da armadura, com fortes indícios de uma corrosão localizada, e a diminuição gradual caracteriza uma corrosão generalizada (AGUILAR *et al*., 1990; RIBEIRO *et al*., 2015). Na FIGURA 5.7 é demonstrada a forma de representação dos arcos, onde R_e representa a resistência de transferência de cargas.

FIGURA 5.7 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST COM FOCO NA OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGAS DA ARMADURA (R_e).



FONTE: Adaptado de Ribeiro e Abrantes, 2016.

Através da sobreposição dos arcos é possível obter a informação qualitativa, para saber se houve redução ou aumento da resistência à transferência de cargas (R_e), através da comparação dos arcos sobrepostos.

Contudo, para uma análise quantitativa, é possível obter o valor do diâmetro do arco, através da Equação 5.1 (AGUILAR *et al.*, 1990; RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015).

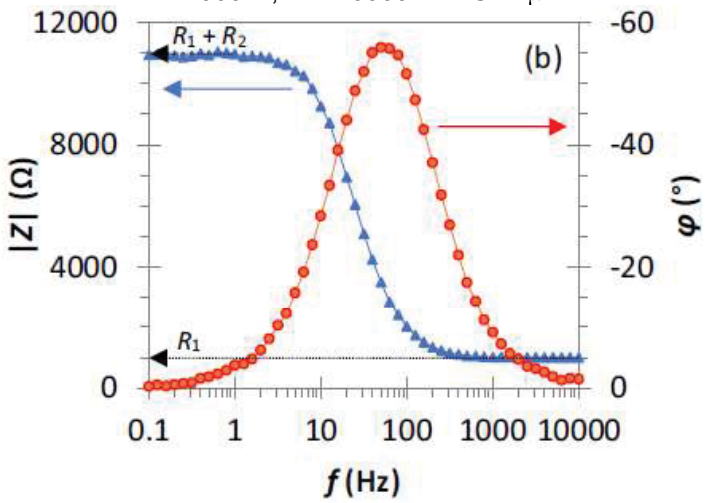
$$R_e = 2Z\,tan(\theta_{máx}) \qquad \text{Equação 5.1}$$

Onde,

- R_e é o diâmetro do arco, que também representa a resistência de transferência de cargas da armadura, em ohms [Ω];
- $\Theta_{máx}$ é o ângulo de fase máximo da impedância do arco, em radianos (rad);
- Z é o módulo da impedância referente ao ângulo de fase máximo, em ohms (Ω).

Outra forma utilizada em diversos trabalhos para análise dos resultados do ensaio de EIS é o uso do diagrama de Bode de módulo e de ângulo, os quais tem por objetivo mostrar o módulo da impedância versus a frequência, e o ângulo de fase, ou ângulo do módulo, versus a frequência. Um exemplo pode ser visto na FIGURA 5.8 (RODRIGUES *et al.*, 2021).

FIGURA 5.8 - GRÁFICO DE BODE OBTIDO A 10 mV ENTRE 10^4 E 10^{-1} Hz COM 10 PONTOS POR DÉCADA USANDO UMA CÉLULA FICTÍCIA COM PARÂMETROS R1=1000 Ω, R2=10000 Ω E C=1 μF.



FONTE: RODRIGUES *et al.*, (2021).

Na FIGURA 5.8 é possível ver o diagrama de bode do módulo em azul e o diagrama de bode do ângulo de fase em vermelho. Destaca-se na curva azul

o patamar que representam a resistência elétrica da matriz cimentícia “R_1” e o patamar que representa a soma da resistência de transferência de cargas “R_2” com a resistência da matriz cimentícia “R_1”.

No método proposto por Christensen (1994) e utilizado por Bragança (2014), as faixas de frequência representam o seguinte: alta frequência (superior a 10^6 Hz): associada à resistência de partida ou “offset” (R0), a qual não apresenta significado físico aparente, podendo ser desprezada. Média frequência (10^2 a 10^6 Hz): região de resposta do eletrólito ou solução (concreto ou argamassa), a qual pode ser influenciada pelo grau de umidade da amostra. Nesta região a resistência correspondente às características da matriz de concreto ou argamassa. Baixa frequência (10^2 a 10^{-3} Hz): região de resposta do eletrodo (armadura de aço) que está associada aos processos corrosivos de transferência de carga e massa desenvolvidas nas amostras em estudo. Nesta região é possível caracterizar a resistência de transferência de cargas, correspondente à armadura, a qual pode ser obtida também a partir da observação do raio do semicírculo verificado no diagrama de Nyquist (BRAGANÇA, 2014).

No gráfico do ângulo de fase é possível verificar o aumento ou diminuição da capacitância referente à formação da dupla camada passivadora, através do aumento ou diminuição do ângulo máximo no diagrama (RODRIGUES *et al.*, 2012).

5.1.2 Ensaio com fenolftaleína (indicador de pH)

Com o objetivo de avaliar a alcalinidade da região interna das amostras de concreto armado foi utilizado uma solução alcoólica de fenolftaleína, como indicador químico, aos 365 dias. A fenolftaleína torna-se vermelho carmim quando o pH é próximo de 8,5. Contudo, com pH abaixo de 8,5 o indicador permanece incolor (AMIN, 2017; ORTOLAN *et al.*, 2016).

Após os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram fraturados, limpos com pincel e a solução indicadora de pH foi aspergida na superfície recém fraturada do corpo de prova. Para a preparação da fenolftaleína, adicionou-se 10

g de fenolftaleína para 700 ml de etanol puro, após realizada essa mistura, adicionou 300 ml de água destilada, conforme as recomendações da RILEM 1988 CPC-18 (CASTRO, 2003). As leituras das regiões incolores (região menos alcalina) foram realizadas com uma régua graduada.

5.2 RESULTADOS

5.2.1 Ensaios de OCP, R_{PL} e EIS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de OCP, R_{PL} e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras referência. Na FIGURA 5.9 e na FIGURA 5.10 são mostrados os resultados do ensaio de OCP e R_{PL}, em amostras com e sem tratamento de superfície em solução de sulfato de amônio e solução de cal, com monitoramento até 365 dias.

FIGURA 5.9 – MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CORROSÃO E_{CORR} (mV) PARA A SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

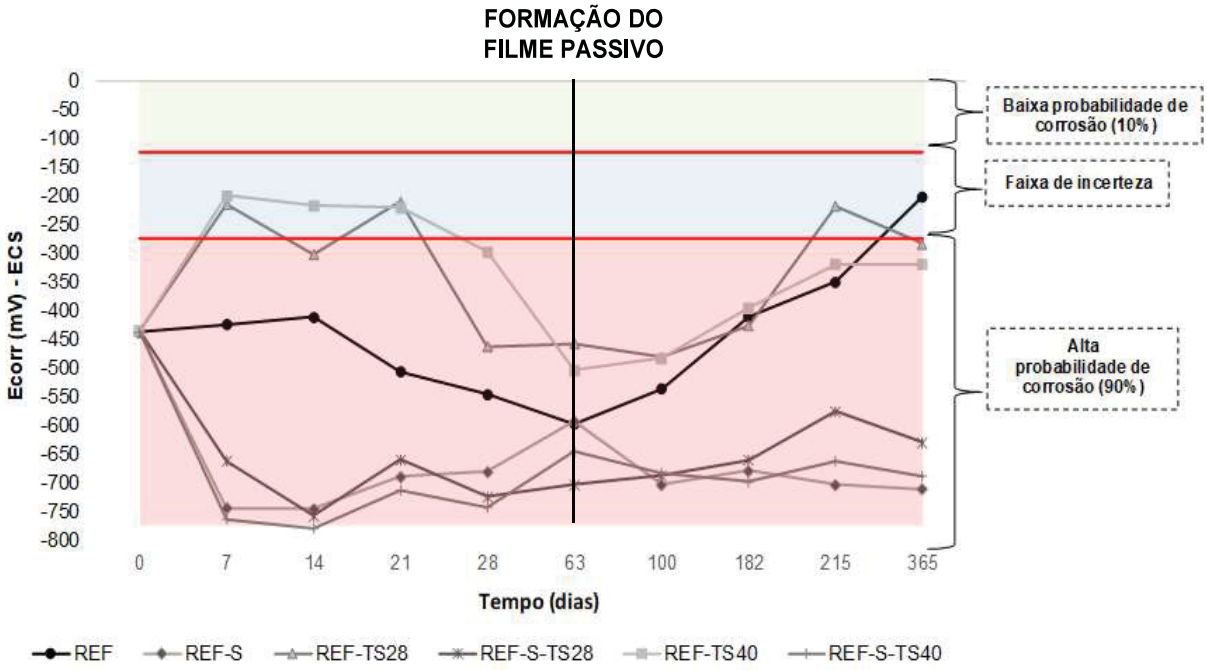
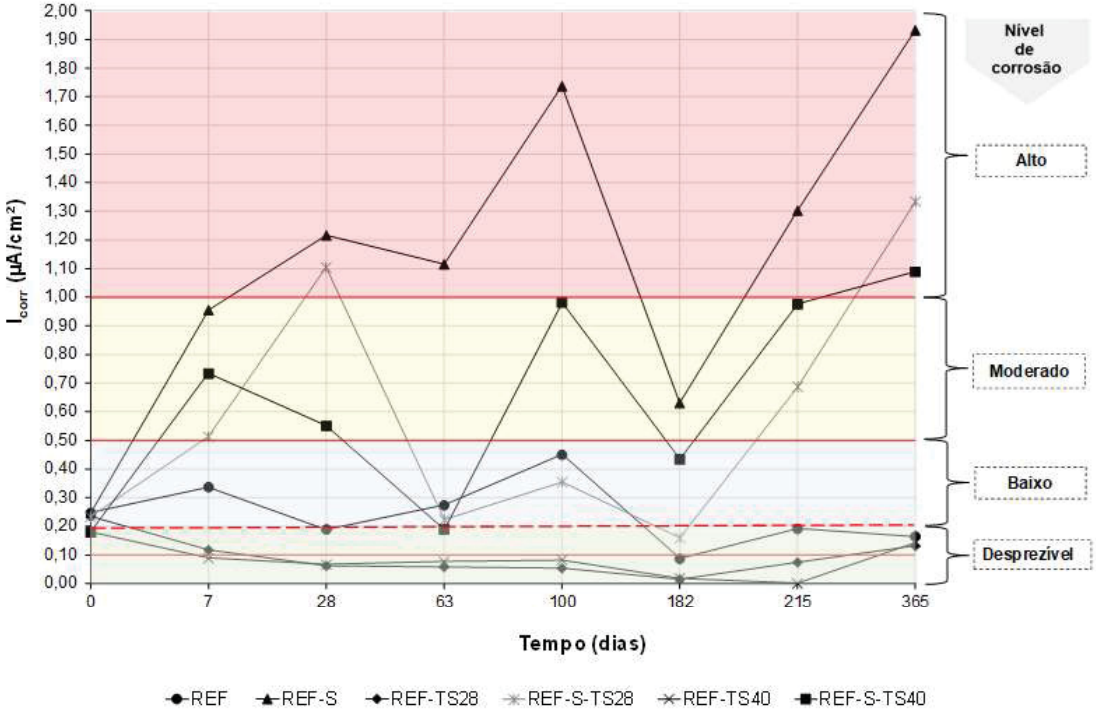


FIGURA 5.10 – DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO (ICORR) PARA A SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Verifica-se ao analisar a FIGURA 5.9, que as amostras imersas em sulfato de amônio possuem maior potencial de corrosão no ensaio de OCP do que as imersas em cal. As amostras imersas em sulfato de amônio permaneceram entre -600mV/-750mV ao longo do tempo indicando alta probabilidade de corrosão. Entre as séries imersas em sulfato, a com tratamento de superfície TS40 é a que possui o melhor desempenho, seguida daquela com tratamento TS28 e, por fim, com pior desempenho, aquela sem tratamento de superfície.

As séries imersas na cal apresentaram valores de potencial de corrosão até 63 dias entre -400mV/-600mV. Foi observada a tendência de aumento dos valores de potencial de corrosão a partir desse período e, aos 365 dias, os valores ficaram em torno de -250mV/-300mV. Esse aumento dos valores de potencial de corrosão pode ser explicado pela formação do filme passivo na superfície da armadura (ROCHA, 2012). Assim, considerando a tendência da curva, é possível que as amostras imersas em cal fiquem na região de baixa probabilidade de corrosão, após os 365 dias. O processo para formar o filme passivo não é totalmente compreendido e alguns fatores podem interferir na formação da película que protege a armadura. Alguns desses fatores relaciona-

se com a concentração dos íons hidroxila (OH^-) nos poros do concreto e o uso de adições pozolânicas na mistura (WILLIAMSON e ISGOR, 2016; SUN *et al.,* 2017). A matriz cimentícia hidratada precisa estar com elevada alcalinidade nos poros para que ocorra o processo de passivação da armadura e, com a redução do pH na solução dos poros, a solubilidade do filme de passivação é modificada (PRUCKNER, 2001).

Ao final do monitoramento, 365 dias, as amostras imersas em cal estão próximas do limite entre alta probabilidade de corrosão e região de probabilidade incerta de corrosão. Como trata-se de amostras de referência imersas em cal, é provável também que os valores obtidos nesse ensaio podem ter uma imprecisão devido a diversos fatores citados no capítulo dois e, além disso, Meira e Ferreira (2019) sugerem que a indicação de corrosão da armadura deve ser confirmada em conjunto com o ensaio de R_{PL}. Essa hipótese é reforçada ao analisar a FIGURA 5.10 referente ao ensaio de R_{PL}, na qual constata-se que as amostras imersas em sulfato de amônio possuem nível de corrosão elevado, enquanto as amostras imersas em cal possuem nível de corrosão desprezível. Ainda, é possível que os critérios desse ensaio (OCP) não se apliquem para soluções de sulfato de amônio, pois os mesmos foram desenvolvidos para soluções de cloretos, conforme descrito na norma ASTM C876 (ASTM, 2015), assim, para amostras imersas em cal, é provável que a probabilidade seja baixa para corrosão.

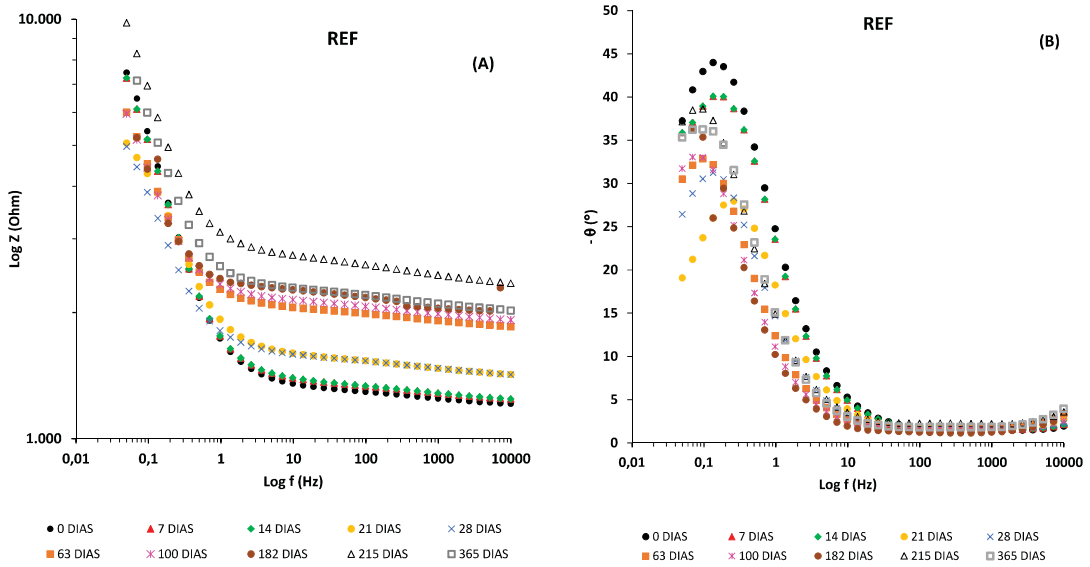
Já para os resultados do ensaio de R_{PL}, demonstrados na FIGURA 5.10, nos parâmetros para a avaliação da formação do filme de passivação da armadura foi considerado uma zona de incerteza entre 0,1 μA/cm^2, corrosão desprezível, e 0,2 μA/cm^2, corrosão ativa (GONI e ANDRADE *et al.,* 1990). De acordo com Gonzalez *et al.*, (1996) somente quando o I_{corr} é maior que 0,2 μA/cm^2 deve ser considerado como um risco para a durabilidade do concreto armado. Andrade e Alonso (2004) também afirma que I_{corr} menor que 0,1 μA/cm^2 indica corrosão insignificante, de modo que é possível considerar a armadura passivada. O intervalo dos valores de I_{corr} entre 0,1 μA/cm^2 e 0,2 μA/cm^2 pode ser considerado como uma zona de transição entre o estado passivo e a corrosão ativa.

Para as séries em solução de sulfato de amônio, os valores de densidade de corrente de corrosão ficaram acima de 0,2 μA/cm² já nas primeiras idades, como pode ser visto na FIGURA 5.10. Todas as séries em solução agressiva ficaram acima de 1,0 μA/cm², aos 365 dias, o que indica nível de corrosão alto. A maior densidade de corrente de corrosão foi da série sem tratamento REF-S, com 1,92 μA/cm², aos 365 dias. Também, entre as amostras imersas em sulfato de amônio, o melhor desempenho é da amostra com tratamento TS40 (1,08 μA/cm²), seguido da amostra com tratamento TS28 (1,33 μA/cm²) e, por fim, da amostra sem tratamento de superfície (1,92 μA/cm²). Contudo, todas as séries em solução agressiva estão na região de corrosão ativa, acima de 0,2 μA/cm², em todo o período de ensaio.

As séries com tratamento de superfície (REF-TS28 e REF-TS40), imersas em solução de cal, permaneceram desde as primeiras idades com valores de densidade de corrente de corrosão abaixo de 0,1μA/cm, e continuaram com essa tendência até 365 dias. A série sem tratamento de superfície (REF) demorou mais tempo para atingir a região considerada corrosão desprezível (abaixo de 0,1 μA/cm).

Conforme citado no capítulo dois, alguns autores (GHANEI *et al*., 2020; BERRAMI *et al*., 2021) recomendam o uso de mais técnicas para a avaliação da corrosão para a realização de análises mais assertivas, e esse é um dos motivos da aplicação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS. Com isso, na FIGURA 5.11 estão demonstrados os resultados dos ensaios de EIS das amostras, REF, imersas em cal.

FIGURA 5.11 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF, SEM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

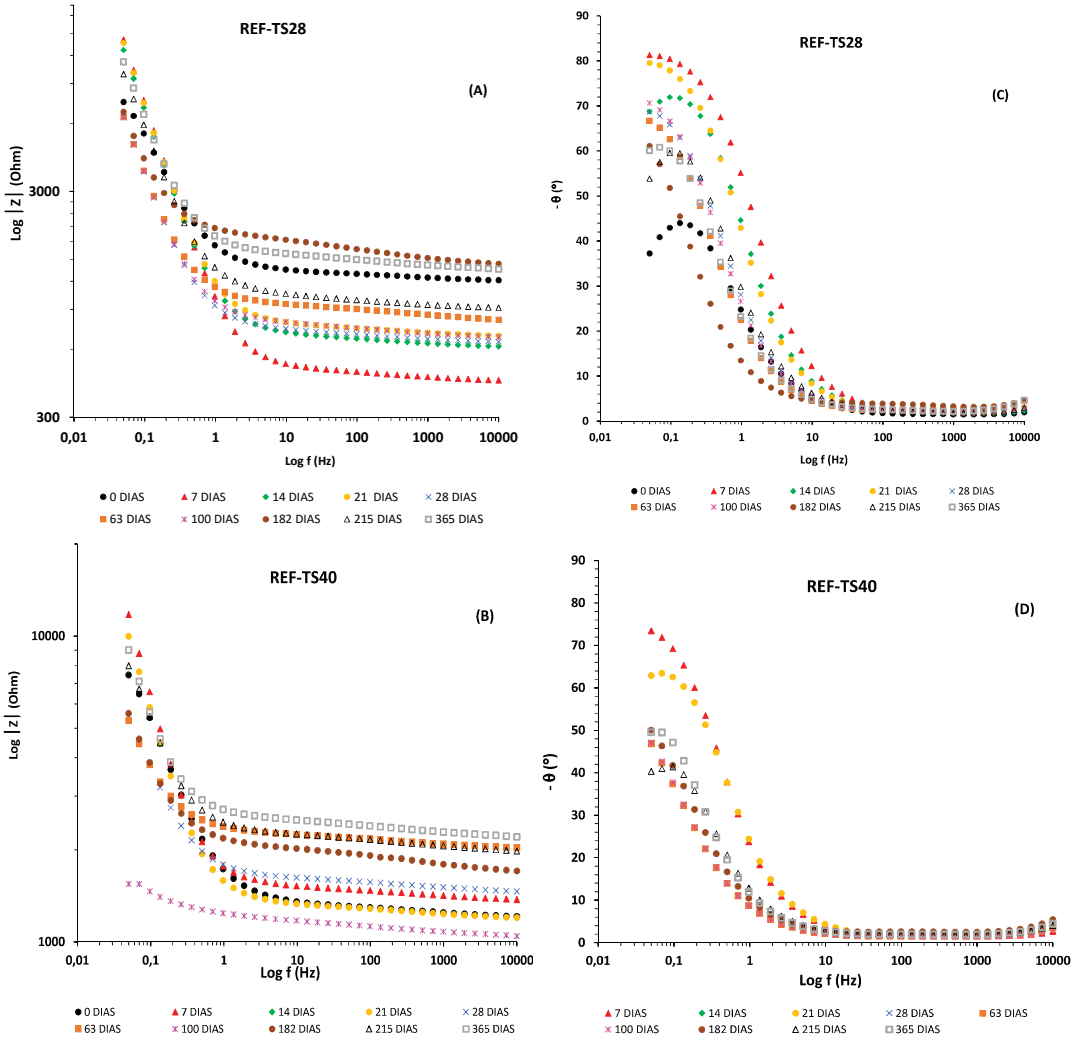


Verifica-se ao analisar o diagrama de bode do módulo, FIGURA 5.11A, que a região de médias frequências (acima de 100 Hz), que representa a impedância da matriz cimentícia, aumentou até os 63 dias, indicando, ao longo de sua cura, a melhora das propriedades da matriz cimentícia, decorrente das reações de formação dos hidratos, que preenchem os vazios e os poros, contribuindo para o isolamento e a proteção da armadura. A região entre o aço e o concreto (dupla camada) pôde ser analisada na região de baixas frequências (menores que 100 Hz) (SERDAR *et al.*, 2013). Verifica-se que a amostra apresentou um aumento da resistência de transferência de cargas devido à elevação da curva nessa faixa de frequências até os 365 dias. Bragança (2014) também observou esse comportamento em amostras de concreto referência com e sem o uso de adição de nanomaterial (nano-Fe_3O_4).

Já ao analisar o diagrama de fase, na FIGURA 5.11B, percebe-se que os picos do ângulo de fase diminuíram até os 21 dias e que, após esse período, se elevaram e estabilizaram após 215 dias. Isso indica que houve um aumento da capacitância a partir dos 21 dias, ou seja, a dupla camada capacitiva aumentou e, com isso, a proteção da armadura à corrosão. Esse comportamento pode indicar a formação de uma camada de óxido compacto e passivo na superfície das armaduras de aço carbono (SÁNCHEZ *et al.,* 2008; BRAGANÇA,

2014). A seguir na FIGURA 5.12 seguem os diagramas de bode, de módulo e ângulo de fase, das amostras de referência com tratamento de superfície, TS28 e TS40, imersas em cal.

FIGURA 5.12 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-TS28 e REF-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Ao analisar a FIGURA 5.12(A), do módulo da impedância para o TS28, verifica-se nas médias frequências, que a resistência elétrica da matriz cimentícia diminuiu de 0 a 7 dias. Após isso, essa resistência elétrica se eleva e volta ao patamar inicial. Ao analisar a FIGURA 5.12(B), do módulo da impedância das amostras com TS40, verifica-se que, exceto para 100 dias, a resistência aumentou até 365 dias. Aos 100 dias é observado, através da análise das

médias frequências, que a resistência da matriz e a resistência de transferência de cargas apresentam uma queda brusca. Contudo, não foi observado essa queda na capacitância dessa amostra, ao analisar os picos de ângulo de fase do gráfico da FIGURA 5.12(D). Também não foi observado essa queda brusca aos 100 dias nos ensaios de R_{PL} e OCP. Como trata-se de amostras imersas na cal, é pouco provável que aos 100 dias ocorresse a despassivação da armadura, com a diminuição brusca da resistência de transferência de cargas, que é reforçada, em idades mais avançadas, pelos demais parâmetros analisados no ângulo de fase e nos ensaios de R_{PL}, contudo, não se pode descartar a hipótese de que ocorreu alguma reação transitória que foi detectada aos 100 dias.

A queda de resistência elétrica da matriz nas primeiras idades (7 dias), das amostras com tratamento TS28, FIGURA 5.12(A), pode estar relacionada com as reações iniciais, na superfície do corpo de prova. Como visto no capítulo quatro, a reação do TEOS ocorre em duas etapas, hidrólise e polimerização. A hidrólise é a primeira reação, para formar hidroxila, e há o consumo de água disponível nos poros da matriz cimentícia, nas idades iniciais (SANDROLINI; FRANZONI; PIGINO, 2012). Com isso, é provável que a redução de água interferiu na hidratação do cimento. Esse comportamento aumenta a porosidade e diminui a resistência mecânica da matriz cimentícia (CAI *et al.*, 2016). Devido a isso, ocorreu a redução inicial da resistência. Contudo, após os 7 dias há um ganho novamente da resistência provavelmente pela melhora das propriedades da matriz cimentícia.

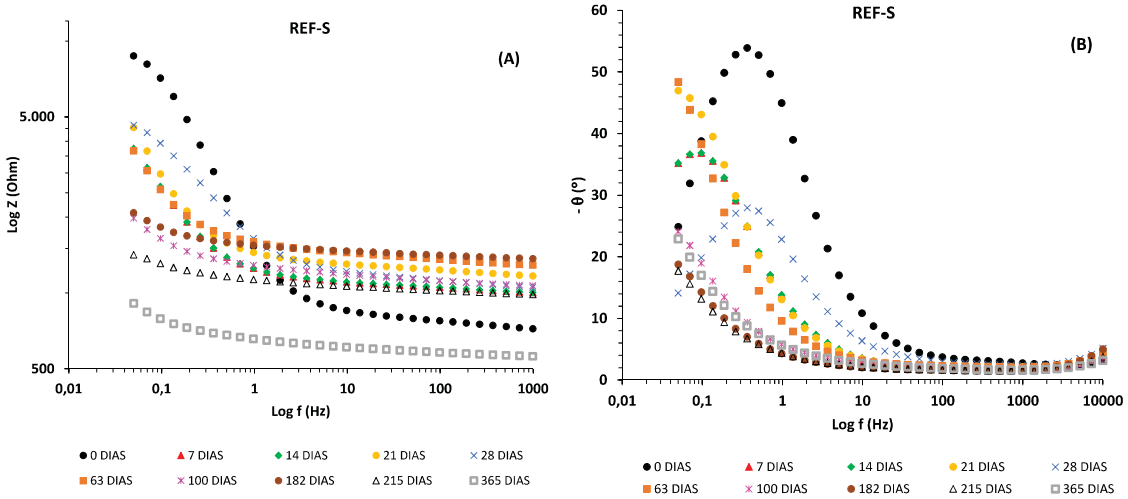
Ao analisar o gráfico da FIGURA 5.12(C e D), do ângulo de fase, verifica-se que, para baixas frequências (abaixo de 100 Hz), o pico do ângulo aumenta consideravelmente de 0 a 7 dias, para ambos os tratamentos, partindo de valores próximo a 45 graus até valores na ordem de 80 graus. Após os 7 dias os picos reduzem até valores próximos a 60 graus aos 365 dias. Essa variação inicial brusca aos 7 dias está associada com a reação ocorrida com o TS28 nas primeiras idades, conforme explicado no parágrafo anterior. Ressalta-se que, apesar da queda após os 7 dias, o valor do pico do ângulo aos 365 dias é de 60 graus para o TS28 e 50 graus para TS40, o que indica uma capacitância superior à observada nas amostras sem tratamento imersas na cal, FIGURA 5.11B, que apresentou aos 365 dias ângulo máximo de 35 graus. Picos no gráfico com

ângulos maiores indicam capacitâncias maiores que, por sua vez, indicam a existência de um filme passivo mais efetivo para proteção da armadura (BERRAMI *et al.,* 2021).

Ainda, ao analisar as curvas nas idades de 215 e 365 dias, para todas as amostras de referência, pode-se levantar a hipótese de que a formação da dupla camada, responsável pela capacitância, ainda não atingiu a estabilidade, devido à diferença entre as curvas, sendo possível o aumento da capacitância em idades mais avançadas.

A FIGURA 5.13 mostra os diagramas de bode, de módulo e ângulo de fase, das amostras, REF, em solução de sulfato de amônio, com monitoramento até 365 dias.

FIGURA 5.13 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-S, SEM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Ao analisar os diagramas de bode para as amostras de referência imersas em sulfato (REF-S) verifica-se no gráfico da FIGURA 5.13A que, para médias frequências, o módulo da impedância se eleva até os 182 dias e, após, diminui consideravelmente aos 365 dias. O aumento da resistência elétrica, nessa faixa de frequências, nas primeiras idades, provavelmente se deve ao preenchimento dos poros da matriz cimentícia com os produtos expansivos formados pela reação sulfática. Já a redução da resistência elétrica em idades mais avançadas, pode ser decorrente da degradação ocorrida no concreto, devido à reação dos

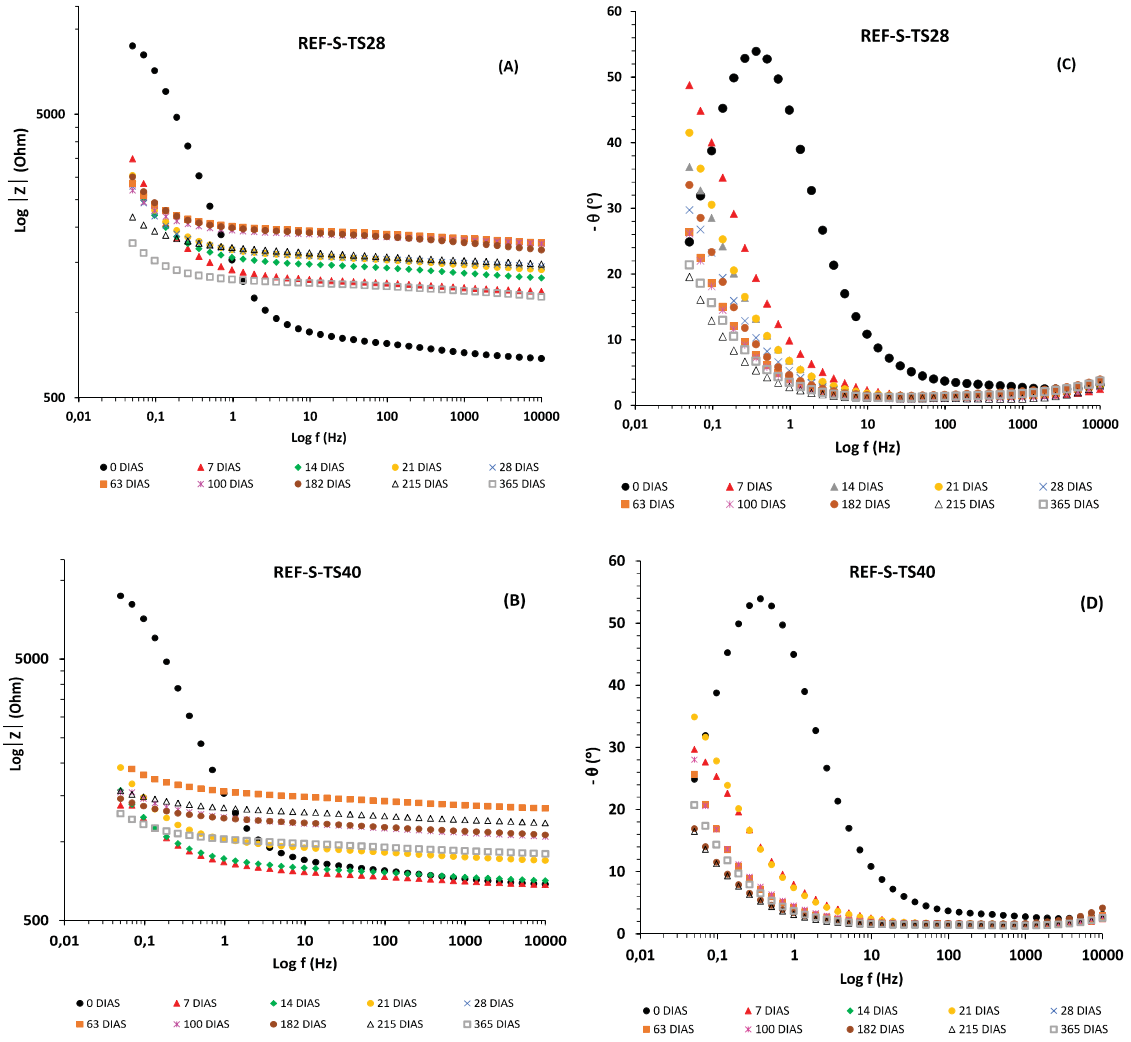
hidratos com o sulfato de amônio, os quais promovem a formação de produtos expansivos (gipsita e etringita secundária), que levam ao aumento da pressão no interior dos poros e proporcionam a microfissuração da matriz cimentícia. Para a região de baixas frequências, foram evidenciados o processo de transferência de carga do aço. É possível verificar que, a partir dos 100 dias, houve uma queda da resistência de transferência de cargas, ou seja, ocorreu um aumento da corrente de corrosão, que permaneceu até os 365 dias. Isso indica corrosão no aço da armadura.

Ao verificar a FIGURA 5.13B para baixas frequências, verifica-se que há a diminuição da capacitância ao longo do tempo, devido à diminuição dos picos do ângulo máximo o que confirma a despassivação da armadura (SERDAR, ZULJ, & BJEGOVIC, 2013; CASTELA *et al.*, 2013).

Na FIGURA 5.14 seguem os diagramas de bode, de módulo e ângulo de fase, das amostras com tratamento imersas em sulfato, REF-S-TS28 e REF-S-TS40.

Ao analisar a FIGURA 5.13(A e B) percebe-se o mesmo comportamento qualitativo das amostras sem tratamento (REF-S), contudo, para as amostras com tratamento TS28 imersas em sulfato FIGURA 5.14(A e B), os valores indicam um desempenho superior às amostras sem tratamento também imersas em sulfato, pois, aos 365 dias, a resistência elétrica para altas frequências se manteve em um patamar mais elevado do que as amostras sem tratamento. Contudo, para baixas frequências a curva foi atenuada, apresentado valores menores para a resistência de transferência de cargas e, também, ao analisar a FIGURA 5.13(C e D), constata-se que houve a diminuição do ângulo máximo ao longo do tempo. Esses resultados indicam a despassivação da armadura.

FIGURA 5.14 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, REF-S-TS28 E REF-S-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



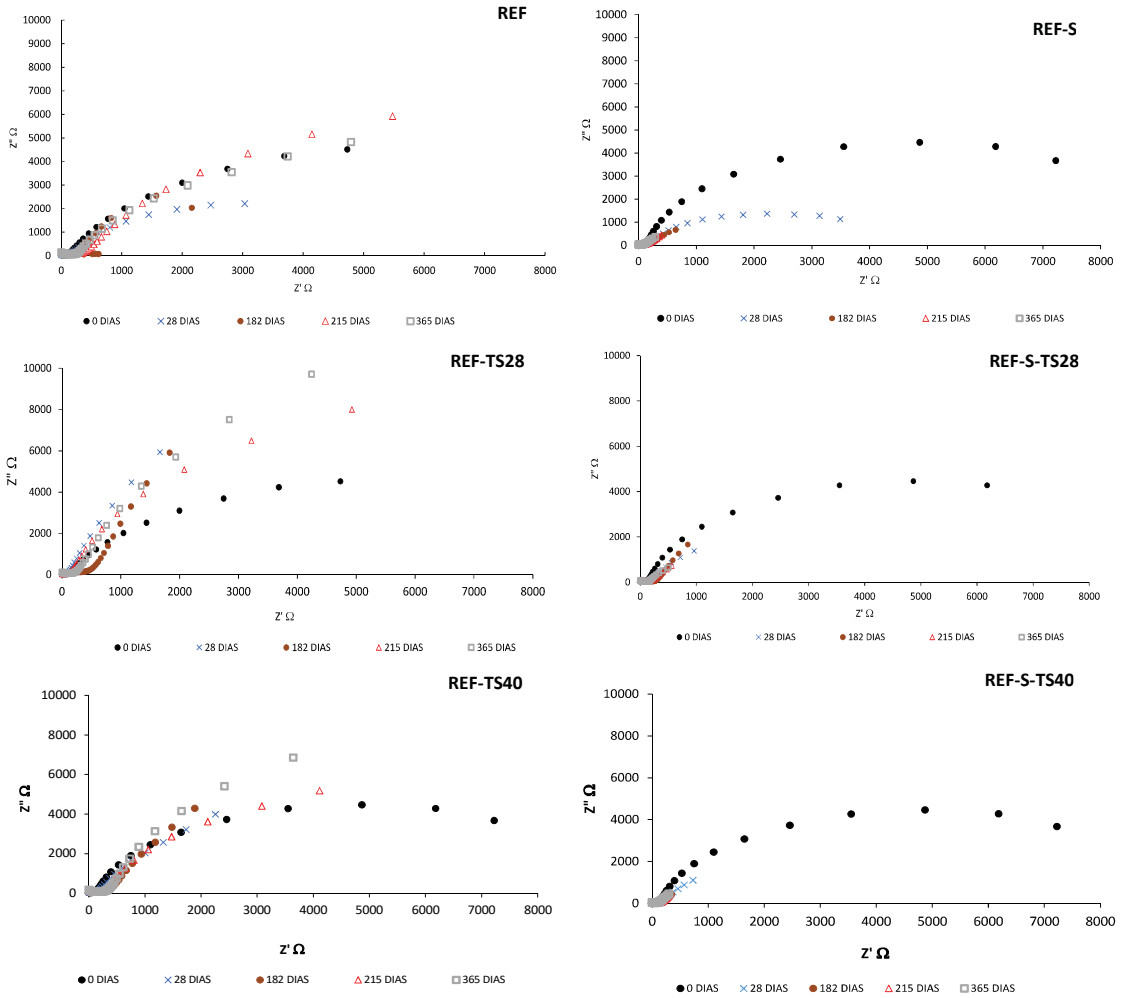
Verifica-se ao comparar as amostras REF-S, REF-S-TS28 e REF-S-TS40 que todos os diagramas de bode indicam corrosão da armadura devido à queda das curvas para a região de baixas frequências, que representam a região da armadura, ou seja, da resistência de transferência de cargas e da capacitância da dupla camada.

Ao analisar a resistência elétrica em médias frequências da FIGURA 5.14(A e B), que engloba a matriz cimentícia, pode-se constatar que as amostras TS28 apresentaram um desempenho superior, seguido da amostra com TS40 e das amostras sem tratamento, aos 365 dias. Apesar da resistência elétrica da amostra com TS28 ser maior, ressalta-se que esse aumento pode ser devido

aos produtos expansivos que tamponam os poros, por isso a resistência elétrica é maior, porém, os produtos expansivos causam a degradação do concreto nas idades mais avançadas.

A seguir na FIGURA 5.15 são apresentados os diagramas de Nyquist das amostras de referência, imersas em solução de cal e de sulfato. A forma de apresentação dos gráficos tem como objetivo a representação apenas dos arcos capacitivos, pois é a região de interesse do presente capítulo, ou seja, é a região que fornece informações da corrosão da armadura. Assim, os dados foram tratados para que os arcos capacitivos, que representam idades diferentes da mesma amostra, ficassem sobrepostos. Esse procedimento está descrito no capítulo dois e foi proposto por Ribeiro, Souza e Abrantes, (2015) e Xu *et al.*, 2019.

FIGURA 5.15 – DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A SÉRIE REF, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Quanto menor for o diâmetro do arco, no diagrama de Nyquist, menor será a resistência da transferência de cargas e, com isso, maior será o transporte de carga elétrica (corrente de corrosão). Em outras palavras, quanto menor o arco maior será a corrosão. Ao analisar a FIGURA 5.15 verifica-se que nas primeiras idades os arcos das amostras imersas em sulfato de amônio são proeminentes e, ao longo do tempo, reduzem consideravelmente, tornando difícil sua identificação. Nessa situação o que se identifica no gráfico é apenas a impedância difusional, que não possui relevância para análise da corrosão da armadura. Para efeitos de análise, será considerado que arcos que diminuíram ao ponto de não ser possível a sua identificação, serão considerados desprezíveis. Arcos com diâmetros desprezíveis, observados na FIGURA 5.15, indicam que o nível de corrosão é elevado (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015).

Na TABELA 5.5 estão descritos os valores do diâmetro dos arcos, que representam a resistência de transferência de carga.

TABELA 5.5 - RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DAS AMOSTRAS REF, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS.

	RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA					
DIAS	**REF** R (Ω)	**REF-S** R (Ω)	**REF-TS28** R (Ω)	**REF-S-TS28** R (Ω)	**REF-TS40** R (Ω)	**REF-S-TS40** R (Ω)
0	8603,6	3966,2	183943,7	7945,6	79117,7	1571,7
28	4070,0	2530,0	32627,7	**desprezível**	11676,0	**desprezível**
182	7656,4	**desprezível**	24474,6	**desprezível**	13369,9	**desprezível**
215	11094,3	**desprezível**	20090,6	**desprezível**	9639,5	**desprezível**
365	8785,2	**desprezível**	30768,5	**desprezível**	21124,4	**desprezível**

Ao analisar a FIGURA 5.15 e a TABELA 5.5 é possível concluir que o ensaio de EIS indica, para as amostras referência, REF, o seguinte:

- Todas as séries imersas em sulfato de amônio possuem alto nível de corrosão, pois a sua resistência à corrosão diminuiu consideravelmente

ao longo do tempo, fato evidenciado pela diminuição considerável do arco de baixa frequência no ensaio de EIS, o que indica que houve despassivação do aço, pois todas as amostras apresentaram resistência à transferência de cargas desprezível a partir das primeiras idades.

- Ao analisar as resistências de transferência de carga aos 365 dias, verifica-se que as amostras de referência com tratamento de superfície TS28 e TS40 apresentam maior proteção contra a corrosão da armadura, em comparação às amostras imersas em cal. Nessas condições o tratamento de superfície TS28 é melhor do que o TS40.

- Todas as amostras imersas em solução de cal apresentaram passivação da armadura, as amostras que apresentaram maior resistência à transferência de cargas e, portanto, apresentaram um desempenho melhor foram, em ordem decrescente: REF-TS28, REF-TS40 e REF.

Ao comparar os resultados de EIS com os ensaios de OCP e R_{PL} nas mesmas amostras, fica evidenciado que os resultados dos ensaios estão qualitativamente coerentes entre si. Contudo, para o diagnóstico de corrosão, considerando os valores resultantes, e os parâmetros de corrosão de cada tipo de ensaio, é necessária uma interpretação em conjunto, para ser possível tirar conclusões sobre a corrosão do aço (MEIRA e FERREIRA, 2019). Com isso, na TABELA 5.6 é mostrado um resumo dos resultados, aos 365 dias, do ensaio de OCP, R_{PL} e EIS, realizados nas amostras de referência, com a hipótese do estado de corrosão do aço, considerando os resultados dos três ensaios.

TABELA 5.6 - RESUMO DOS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS NA SÉRIE REF, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS.

AMOSTRAS	OCP Probabilidade de corrosão	R_{PL} Nível de corrosão	EIS Resistência de transferência de cargas (Ω)	HIPÓTESE CONSIDERANDO OS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS
REF	INCERTA	ARMADURA PASSIVADA	8785,2	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
REF - S	ALTA	ALTA	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO
REF TS28	ALTA (próximo do limite de INCERTA)	ARMADURA PASSIVADA	30768,5	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
REF - S - TS28	ALTA	ALTA	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO
REF TS40	ALTA (próximo do limite de INCERTA)	ARMADURA PASSIVADA	21124,4	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
REF - S -TS40	ALTA	ALTA	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO

A FIGURA 5.16 mostra os corpos de prova da série referência (REF) aos 365 dias. É possível observar que todos os corpos de prova apresentaram degradação da superfície como: fissuras, esfarelamento e amolecimento.

FIGURA 5.16 – SÉRIE REF EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, COM E SEM TRATAMENTO, AOS 365 DIAS.

REF **REF-TS28** **REF-TS40**

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios para as amostras com sílica ativa. Na FIGURA 5.17 e

FIGURA 5.18 estão expostos os resultados de OCP e R_{PL} das amostras imersas em solução de sulfato de amônio e solução de cal, com monitoramento até 365 dias.

FIGURA 5.17 – MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CORROSÃO E_{CORR} (mV) PARA A SÉRIE SA, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, COM MONITORAMENTO ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

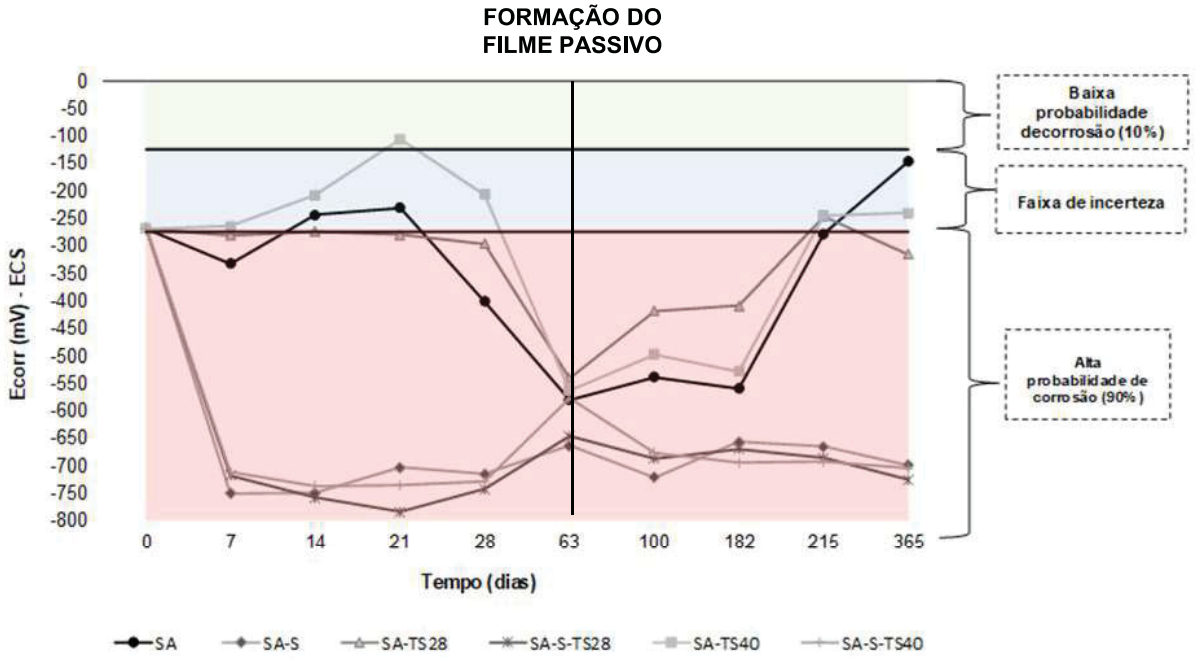
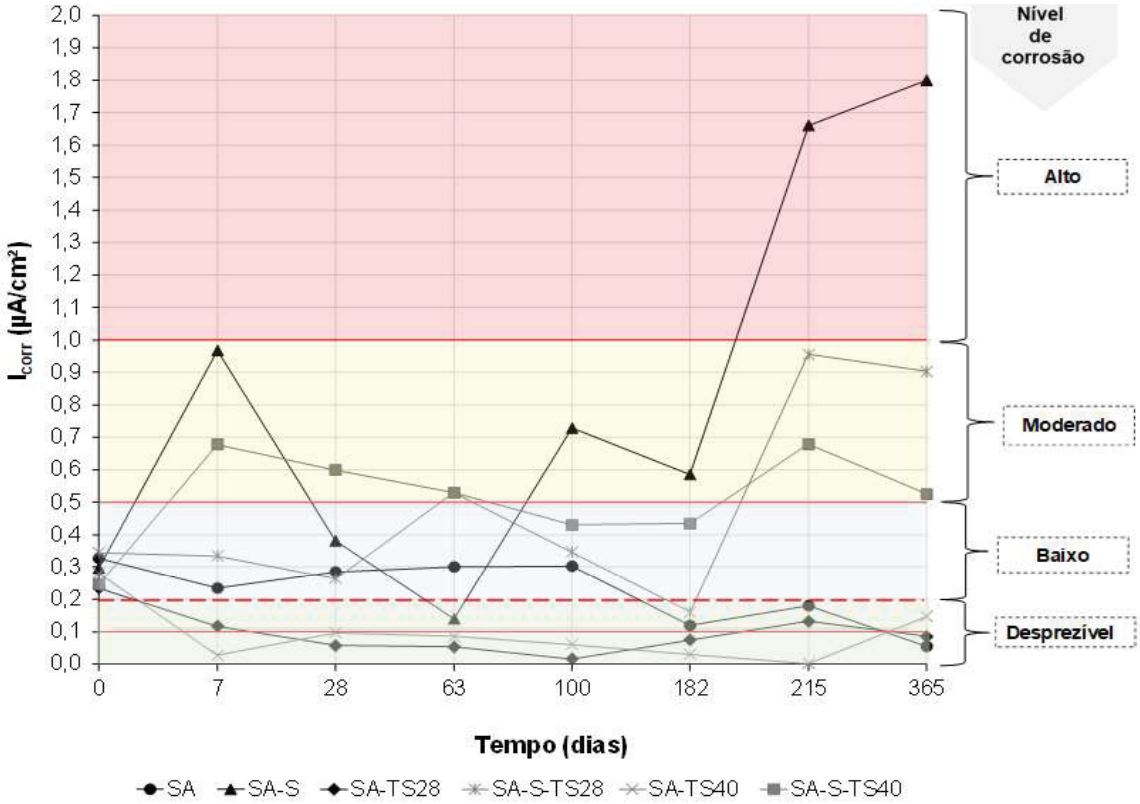


FIGURA 5.18 – DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO (I_{CORR}) PARA A SÉRIE SA, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, COM E SEM TRATAMENTO, COM MONITORAMENTO ATÉ 365 DIAS, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Ao analisar a FIGURA 5.17, constata-se que, assim como ocorrido com as amostras de referência (REF), todas as amostras imersas na solução de sulfato de amônio possuem maior potencial de corrosão do que aquelas imersas na solução de cal, conforme previsto na literatura.

Percebe-se que ao longo do tempo as amostras com substituição de sílica ativa (SA), com e sem o uso de tratamento de superfície, imersas em sulfato de amônio, permaneceram na região de maior probabilidade de corrosão (-700mV/-750mV). Esse padrão também foi observado anteriormente nas séries sem sílica ativa (REF) em solução agressiva.

As séries SA imersas na cal apresentaram valores de potencial de corrosão até 63 dias entre -150mV e -600mV, para todas as séries. Também foi observada a tendência de aumento dos valores de potencial de corrosão a partir desse período e, aos 365 dias, os valores ficaram em torno de -150mV e -300mV. Essa foi a mesma tendência observada na série REF em solução de cal. O aumento desses valores a partir dos 63 dias também pode ser explicada pela formação do filme passivo na superfície da armadura (ROCHA, 2012). Aos 365 dias verifica-se que, assim como nas amostras REF analisadas anteriormente no ensaio de OCP, as amostras SA imersas em cal estão na região do limite da faixa de alta probabilidade de corrosão e faixa de incerteza, assim como observado nas amostras REF.

Para o ensaio de R_{PL}, ao analisar a FIGURA 5.18 verifica-se novamente que as amostras imersas em solução de sulfato de amônio possuem maior nível de corrosão em relação aquelas imersas em solução de cal.

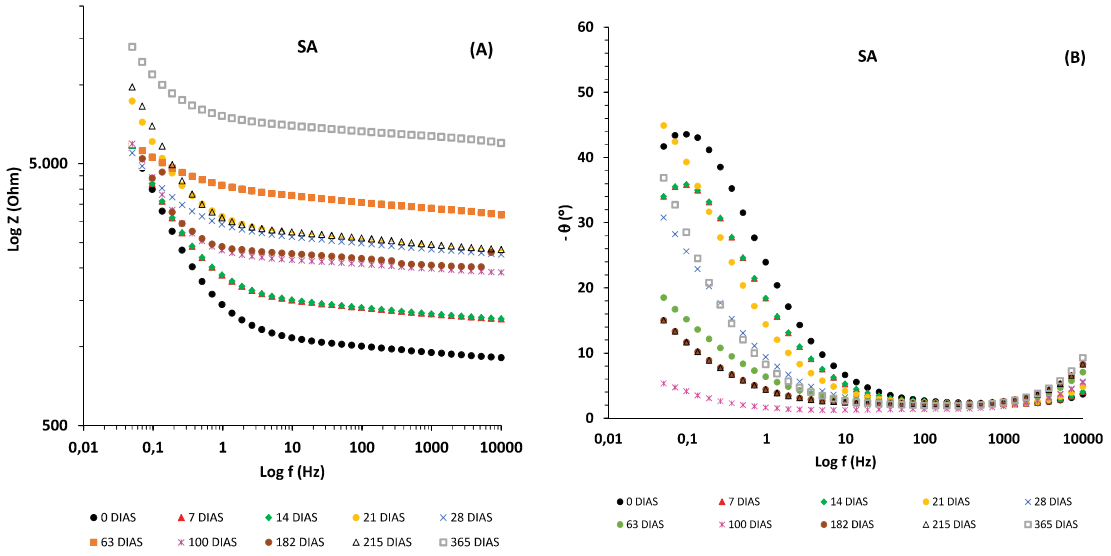
É possível analisar que as séries em solução agressiva tiveram valores de densidade de corrente de corrosão acima de 0,2μA/cm² a partir dos 7 dias de ensaio, caracterizando corrosão ativa (GONI e ANDRADE, 1990). Comparando as séries com sílica ativa (SA, SA-TS28 e SA-TS40) na FIGURA 5.18, com as séries sem sílica ativa, ambas em solução de cal, (REF, REF-TS28 e REF-TS40) na FIGURA 5.10, aos 365 dias, foi possível observar uma variação na densidade de corrente de corrosão de -67,1%, -34,7% e 2,2% da série SA em relação à série REF. O que indica um desempenho melhor para as amostras com sílica ativa sem tratamento, e com tratamento TS28.

Realizando a mesma comparação para as séries imersas em sulfato de amônio, com sílica ativa (SA-S, SA-S-TS28 e SA-S-TS40 - FIGURA 5.18), com as séries sem sílica ativa (REF-S, REF-S-TS28 e REF-S-TS40 - FIGURA 5.10), foi possível observar uma variação na densidade de corrente de corrosão de -6,8%, -32,3% e -51,8% da série SA em relação à série REF. Todas as amostras apresentaram nível alto de corrosão. Contudo, comparando as amostras imersas em sulfato, o melhor desempenho, aos 365 dias, em sequência do melhor para o pior é: com tratamento de superfície TS40 (0,52μA/cm²), com tratamento de superfície TS28 (0,90μA/cm²), e sem tratamento de superfície (1,80μA/cm²). Isso evidencia que os tratamentos TS28 e TS40 reduziram pelo menos pela metade a corrente de corrosão e, consequentemente, a cinética do processo de corrosão de armaduras.

A seguir, assim como realizado para as mostras referência, REF, seguem os resultados do ensaio de EIS para as séries com sílica ativa, SA, com e sem tratamento de superfície, em solução de cal e de sulfato de amônio.

Na FIGURA 5.19 estão ilustrados os diagramas de bode de módulo e do ângulo de fase para as amostras (SA) sem tratamento, imersa em cal, com monitoramento até 365 dias.

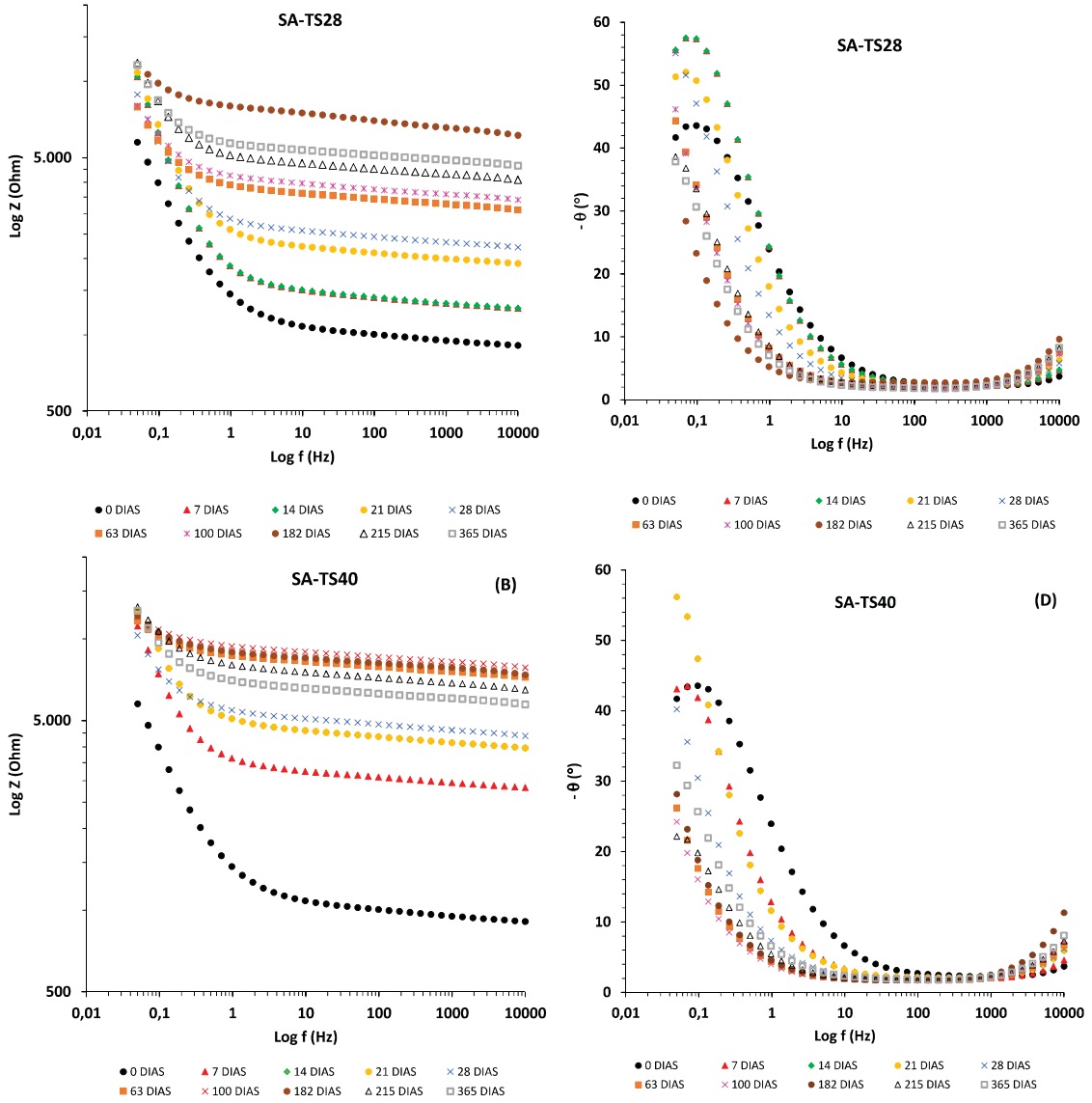
FIGURA 5.19 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA, SEM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Ao analisar o diagrama do módulo, FIGURA 5.19A, para regiões de médias frequências (acima de 100 Hz), percebe-se que a matriz cimentícia das amostras SA apresentou um aumento da resistência elétrica (8367 Ω) em comparação à amostra REF (4823 Ω), FIGURA 5.12A, aos 365 dias. Isso se deve ao fato de que a sílica ativa reage com o hidróxido de cálcio remanescente na solução de poros da matriz cimentícia. Essa reação forma produtos mais resistentes, como o C-S-H, no interior dos poros remanescentes da matriz cimentícia, o que proporciona a obtenção de um concreto de microestrutura mais homogênea e, consequentemente, de mais elevada resistência elétrica ao longo do tempo, quando comparado com a amostra REF. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Bragança (2014) que avaliou amostras de concreto com uso de adições pozolânicas em meio agressivo contendo íons cloreto e sulfato. Ao analisar a região de baixas frequências na FIGURA 5.19A, verifica-se que a resistência de transferência de cargas é maior aos 365 dias, o que indica aumento da passivação da armadura. Com relação às curvas do ângulo de fase máximo, expostas na FIGURA 5.19B, verifica-se que elas tiveram seus picos reduzidos até os 14 dias e depois começaram a se elevar, indicando o início da formação do filme (SERDAR, ZULJ e BJEGOVIC, 2013; CASTELA *et al.*, 2013).

A FIGURA 5.20 estão expostos os diagramas de bode para as amostras com sílica ativa e com tratamento de superfície, TS28 e TS40, imersas em cal.

FIGURA 5.20 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-TS28, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE CAL, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHZ A 0,05 HZ, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Ao analisar o diagrama do módulo, FIGURA 5.20A, para regiões de médias frequências, percebe-se que a matriz cimentícia das amostras SA-TS28 apresentou um aumento da resistência elétrica (4640 Ω) em comparação à amostra REF-TS28 (1358 Ω), FIGURA 5.14A, aos 365 dias. Fazendo a mesma comparação para amostras com tratamento TS40, ou seja, comparando as amostras SA-TS40 com as amostras REF-TS40, tem-se 5723 Ω e 2203 Ω, respectivamente. Os resultados das comparações evidenciam que a sílica ativa aumentou a resistência elétrica da matriz cimentícia, devido ao efeito pozolânico da sílica ativa na matriz cimentícia.

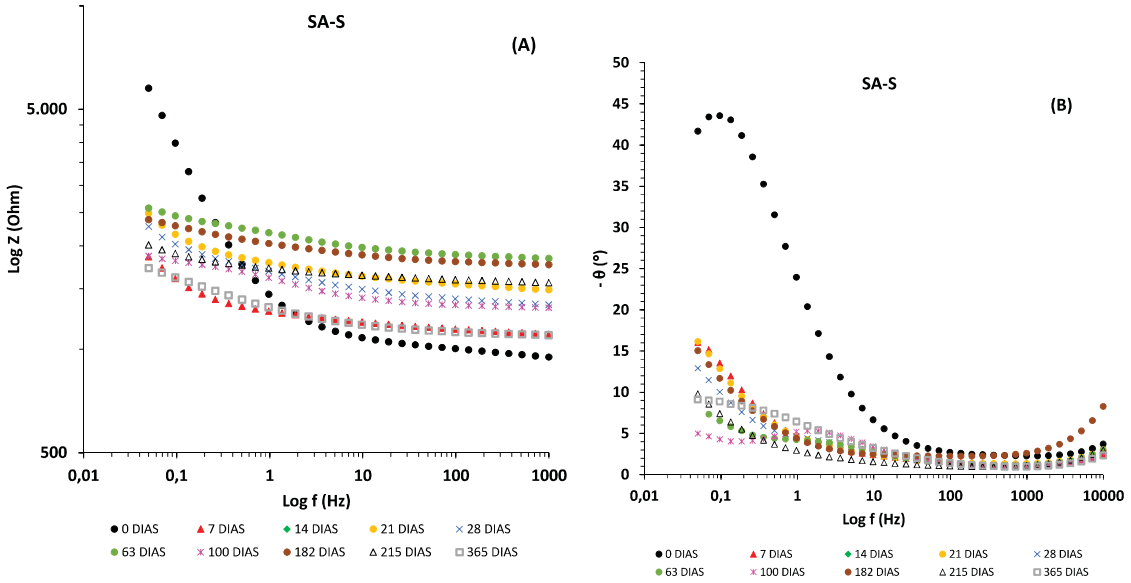
Ao comparar as amostras com sílica ativa entre si, pode-se obter uma análise dos tratamentos. Verifica-se que os tratamentos TS28 e TS40 não aumentaram a resistência elétrica da matriz cimentícia, em relação às amostras sem tratamento, pois os valores, aos 365 dias, são SA (5990 Ω), SA-TS28 (4640 Ω) e SA -TS40 (5723 Ω), ou seja, os tratamentos apresentam um desempenho inferior para a matriz cimentícia, em relação à amostra sem tratamento.

Uma observação importante é que a resistência elétrica da matriz cimentícia não caiu abaixo do valor inicial (aos 0 dias) para a amostra SA-TS28, ao contrário do que ocorreu com as amostras com o mesmo tratamento, mas sem sílica ativa (REF-TS28). Isso indica que com sílica ativa na matriz não ocorre a reação que causa porosidade nas primeiras idades, devido à reação do TS28.

Com relação ao ângulo de fase, ao analisar a FIGURA 5.20(C e D), verifica-se que há um aumento do pico do ângulo, o que indica formação da dupla camada, devido ao aumento da capacitância. Destaca-se que a obtenção de uma matriz cimentícia com alta resistência elétrica, bem como a formação de um filme passivo sobre a armadura tende a contribuir com a proteção do metal, evitando a deterioração da estrutura (CHRISTENSEN, 1994; FORD *et al.,* 1998; SERDAR *et al.,* 2013; BRAGANÇA, 2014).

A seguir serão expostos os resultados de EIS para as amostras imersas em sulfato. Na FIGURA 5.21 estão expostos os diagramas de bode para as amostras com sílica ativa, sem tratamento de superfície.

FIGURA 5.21 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-S, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHZ A 0,05 HZ, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

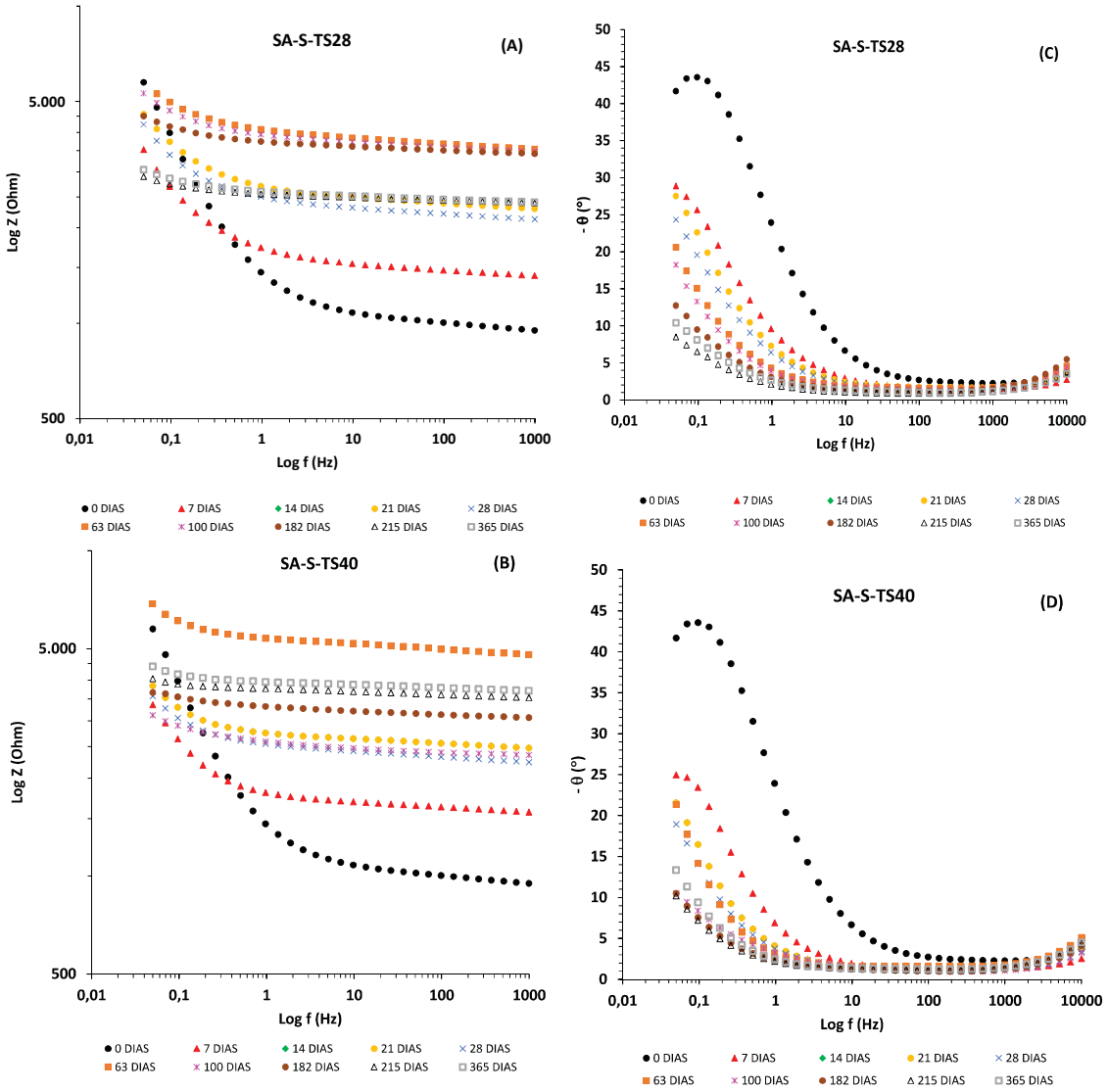


Na FIGURA 5.21A observa-se, assim como visto nas amostras sem sílica ativa imersas em sulfato, que a resistência de transferência de cargas aparece aos zero dias, devido à elevação da curva no gráfico na região de baixas frequências. Contudo, nas medições seguintes a elevação não aparece para ordens de grandezas inferiores, indicando a diminuição da resistência de transferência de cargas e despassivação da armadura. Isso é confirmado ao analisar a FIGURA 5.21B do ângulo de fase, na qual verifica-se que o ângulo máximo de fase diminui com o tempo. Nota-se que no diagrama de módulo (FIGURA 5.21A) a resistência da matriz se eleva até os 63 dias e, após, oscila e diminui até os 365 dias. Esse comportamento já foi discutido nas amostras REF-S, ou seja, possivelmente deve-se à reação do sulfato de amônio com os produtos hidratados do cimento gerando produtos expansivos que preenchem os poros, nas primeiras idades, aumentando a resistência elétrica, contudo, a reação não cessa o que degrada a matriz cimentícia, nas idades mais avançadas, facilitando a entrada do agente agressivo. Comparando as amostras com e sem sílica ativa, ou seja, SA-S com REF-S, tem-se os seguintes valores da resistência elétrica da matriz cimentícia: SA-S (1078 Ω) e REF-S (547 Ω). Ao analisar os valores das resistências elétricas em médias frequências, verifica-se

que a sílica ativa apresentou um desempenho superior à amostra sem sílica ativa. Isso se deve à reação pozolânica da sílica ativa na matriz cimentícia.

A seguir, na FIGURA 5.22 estão expostos os diagramas de bode para as amostras com sílica ativa e com tratamento de superfície TS28 e TS40, imersas em sulfato de amônio, com monitoramento até 365 dias.

FIGURA 5.22 – DIAGRAMA DE BODE OBTIDO PARA A ANÁLISE DE EIS DAS AMOSTRAS ARMADA, SA-S-TS28 e SA-S-TS40, COM TRATAMENTO, IMERSAS EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, POR 365 DIAS. ESPECTRO OBTIDO PARA A FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 1 MHz A 0,05 Hz, COM UMA AMPLITUDE DE 25 mV, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.



Nota-se ao analisar a FIGURA 5.22 (A e B) do módulo de impedância das amostras com tratamento TS28 e TS40, ou seja, amostras SA-S-TS28 e SA-S-TS40, que, semelhante à amostra sem tratamento (SA-S), a elevação da curva

em baixas frequências, que indica a existência da resistência de transferência de cargas, aparece no dia zero, porém, nas idades seguintes é atenuada, indicando que houve diminuição da resistência de transferência de cargas.

Ao analisar a FIGURA 5.22 (C e D) do ângulo de fase verifica-se que a capacitância também diminuiu ao longo do tempo, indicando a despassivação da armadura desde as primeiras idades. Ao comparar as amostras SA-S, SA-S-TS28 e SA-S-TS40 verifica-se que as amostras com tratamento se superfície possuem um desempenho superior nas primeiras idades, evidenciado pelo ângulo de fase máximo maior, contudo, aos 365 dias todas apresentaram evidencias de corrosão na armadura devido à diminuição do ângulo máximo. Já ao analisar a resistência elétrica da matriz cimentícia de todas as amostras com sílica ativa imersas em sulfato de amônio, aos 365 dias, tem-se os seguintes valores: SA-S (1078 Ω), SA-S-TS28 (2352 Ω) e SA-S-TS40 (3599 Ω). Ao analisar os valores verifica-se que os tratamentos de superfície proporcionaram um desempenho melhor aos 365 dias para a matriz cimentícia das amostras imersas em sulfato, apesar de todas indicarem degradação da matriz aos 365 dias. O melhor desempenho foi da amostra com TS40 seguido da amostra com TS28.

Na FIGURA 5.23 e TABELA 5.7 são mostrados os diagramas de Nyquist para as amostras com sílica ativa, SA, e os valores obtidos da resistência de transferência de carga, no ensaio de EIS.

FIGURA 5.23 – DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A SÉRIE (SA), COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, EM RELAÇÃO A UM ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

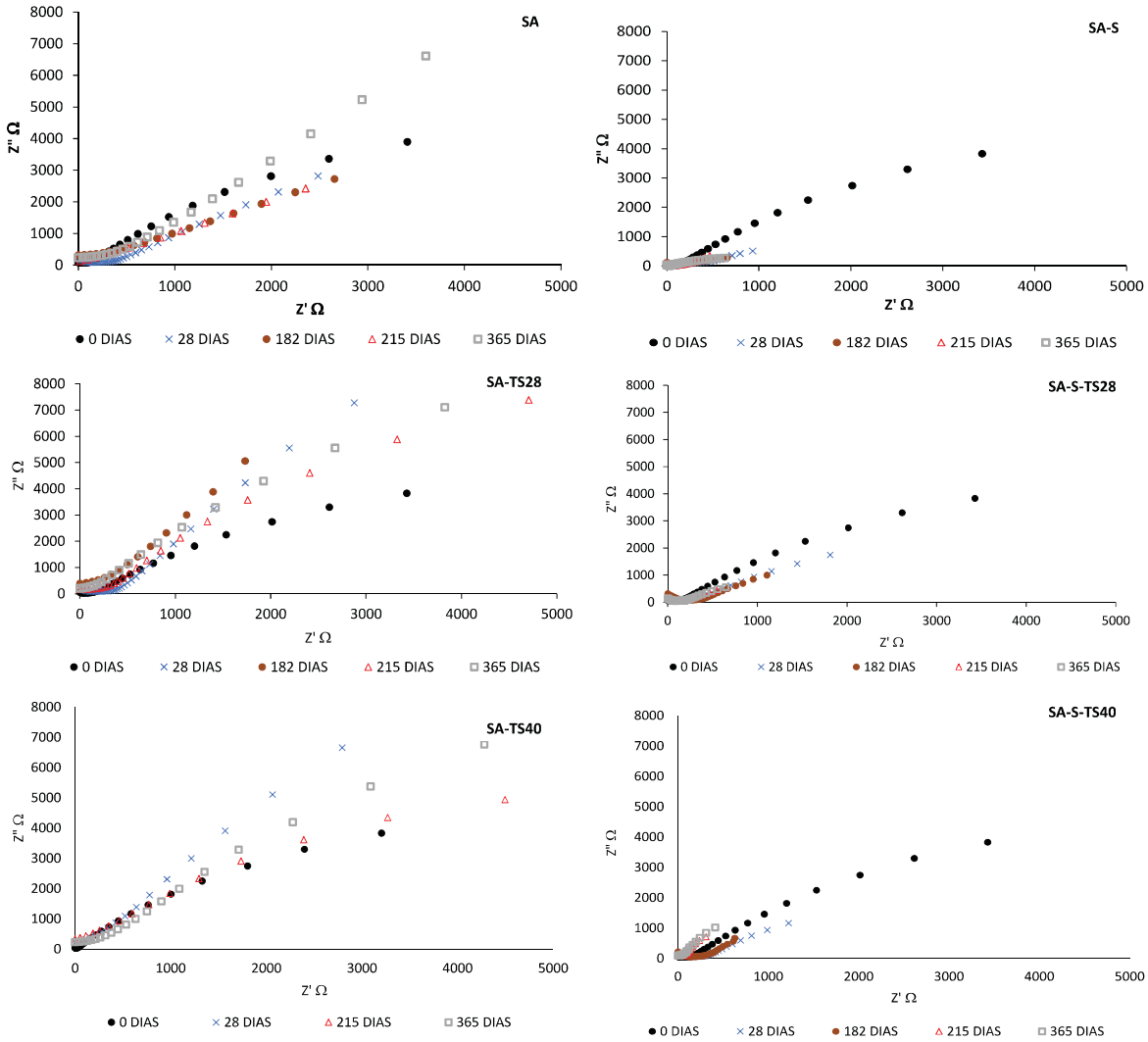


TABELA 5.7 - RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DAS AMOSTRAS (SA), COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS.

	RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA					
DIAS	**SA** R (Ω)	**SA-S** R (Ω)	**SA-TS28** R (Ω)	**SA-S-TS28** R (Ω)	**SA-TS40** R (Ω)	**SA-S-TS40** R (Ω)
0	7577,4	1070,2	30476,9	3890,0	17233,7	3131,0
28	6555,4	1044,0	25450,2	3827,5	17427,0	2455,3
182	5633,7	Desprezível	11505,1	Desprezível	12991,5	Desprezível
215	11744,0	Desprezível	18911,2	Desprezível	10664,2	Desprezível
365	20922,3	Desprezível	17996,3	Desprezível	15991,2	Desprezível

Ao analisar a TABELA 5.7 verifica-se que os resultados estão qualitativamente coerentes com os demais ensaios, de OCP e R_{PL}, pois as amostras imersas em sulfato de amônio apresentam resistência de transferência de cargas menores desde as primeiras idades, caracterizando um alto nível de corrosão, assim como também encontrado nas investigações de Aguilar *et al*., 1990 e Ribeiro *et al*., 2015. Isso fica evidenciado nos resultados, visto que houve diminuição gradual e, após os 28 dias, o diâmetro do arco se tornou desprezível.

Assim, para as amostras com sílica ativa, na TABELA 5.8 está apresentado o resumo dos resultados dos ensaios de OCP, R_{PL} e EIS, bem como a hipótese ao analisar o resultado dos três ensaios.

TABELA 5.8 - RESUMO DOS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS NA SÉRIE SA, COM E SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO E SOLUÇÃO DE CAL, AOS 365 DIAS.

AMOSTRAS	OCP Probabilidade de corrosão	R_{PL} Nível de corrosão	EIS Resistência de transferência de cargas (Ω)	HIPÓTESE CONSIDERANDO OS RESULTADOS DE OCP, R_{PL} E EIS
SA	INCERTA	ARMADURA PASSIVADA	20922,3	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
SA - S	ALTA	ALTA	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO
SA TS28	ALTA (próximo do limite de INCERTA)	ARMADURA PASSIVADA	17996,3	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
SA - S - TS28	ALTA	MODERADO	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO
SA TS40	INCERTA	ARMADURA PASSIVADA	15991,2	NÍVEL DE CORROSÃO BAIXO
SA - S -TS40	ALTA	MODERADO	DESPREZÍVEL	NÍVEL ELEVADO DE CORROSÃO

Percebe-se na TABELA 5.8 que a série com sílica ativa resultou, no ensaio de R_{PL}, em um nível moderado de corrosão para as amostras com tratamento de superfície e imersas em sulfato de amônio. Esse fenômeno pode ser devido ao efeito pozolânico da sílica ativa, em conjunto com os tratamentos de superfície, que contribuíram para retardar o processo de degradação. É possível que tenha ocorrido uma otimização, talvez pela melhor interação química dos tratamentos com o compósito com SA, de modo que o efeito dos tratamentos foi potencializado.

Contudo, devido ao arco capacitivo ser desprezível no ensaio de EIS, o que indica a ocorrência da despassivação da armadura, a hipótese, ao analisar os resultados dos três ensaios, é de nível de corrosão elevado.

A FIGURA 5.24 mostra os corpos de prova da série com sílica ativa, aos 365 dias. É possível observar que todos os corpos de prova imersos em sulfato de amônio apresentaram degradação da superfície tais como fissuras, esfarelamento e amolecimento. Contudo, o corpo de prova sem tratamento de superfície foi o que mais apresentou degradação. Os corpos de prova com tratamento apresentaram degradação, porém, com menor perda de material cimentício. Essa constatação está coerente com os resultados obtidos nos ensaios, os quais demonstram que, apesar de todas as amostras apresentarem evidências de degradação, as amostras com tratamento de superfície tiveram um desempenho superior.

FIGURA 5.24 – SÉRIE COM SÍLICA ATIVA (SA), EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, COM E SEM TRATAMENTO, AOS 365 DIAS.

SA **SA-TS28** **SA-TS40**

5.2.2 Avaliação da redução da alcalinidade

Para as avaliações da alcalinidade na região interna do concreto, as amostras imersas em sulfato de amônio foram fraturadas na idade de 365 dias. A FIGURA 5.25, FIGURA 5.26 e a FIGURA 5.27 mostram a série REF, com e sem tratamento de superfície, em solução agressiva, após aspergir fenolftaleína.

Foram realizadas 8 leituras da profundidade da redução do pH, região incolor na borda das amostras. A profundidade média da região incolor (redução do pH) variou de 1 a 2 mm de espessura. Entre as séries, a amostra com o tratamento TS40 apresentou a maior profundidade, com média de 2 mm, conforme destacado na FIGURA 5.27. Em todas as amostras, a região onde encontra-se a armadura apresenta uma predominância da cor vermelho carmim, ou seja, pH maior que 8,5. Desse modo, o processo de corrosão por ataque por sulfato de amônio não é ocasionado pelo avanço da frente de redução de pH até a armadura.

FIGURA 5.25 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA (REF), SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.

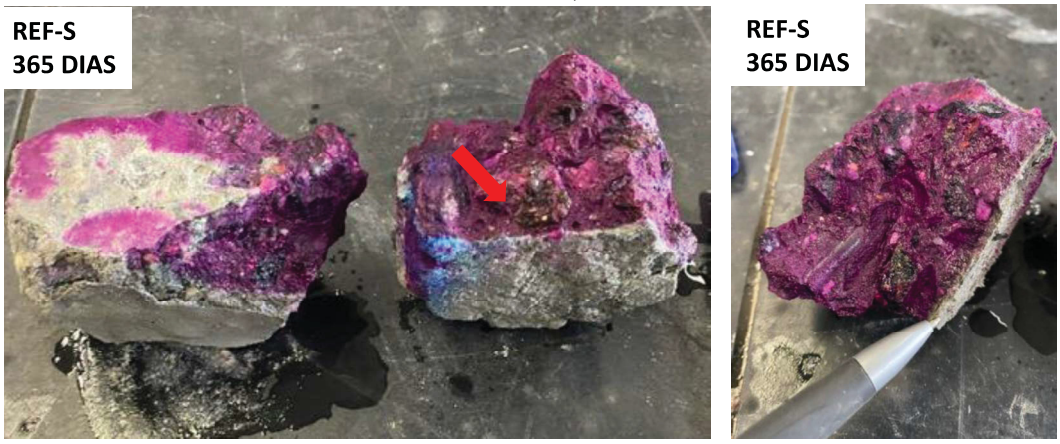


FIGURA 5.26 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA REF, COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.

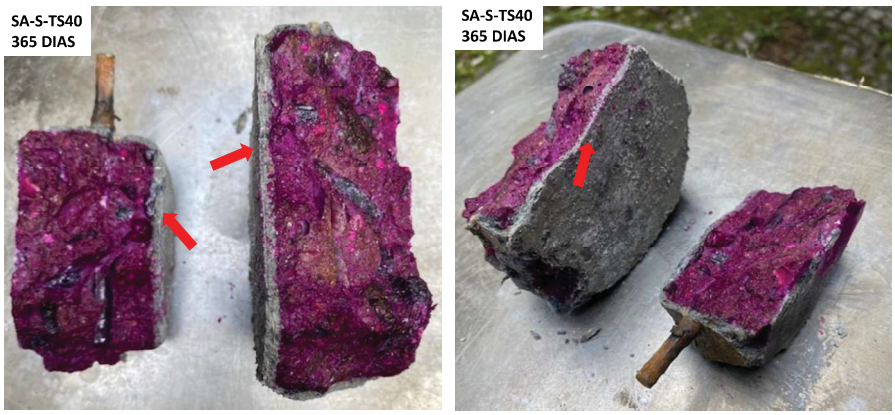
FIGURA 5.27 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA REF, COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.

As FIGURA 5.28, FIGURA 5.29, FIGURA 5.30 mostram a série com substituição de sílica ativa, SA, com e sem tratamento de superfície, em solução de sulfato de amônio, após aspergir fenolftaleína na região interna dos corpos de prova, aos 365 dias.

FIGURA 5.28 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA, SA, SEM TRATAMENTO, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.

FIGURA 5.29 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA SA, COM TRATAMENTO TS28, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.

FIGURA 5.30 – MUDANÇA DE COR DA FENOLFTALEÍNA APLICADA À SEÇÃO TRANSVERSAL DO CORPO DE PROVA SA, COM TRATAMENTO TS40, EM SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO, AOS 365 DIAS.



Todas as séries com substituição de sílica ativa apresentaram uma espessura da frente de redução de pH maior em comparação as séries sem o uso de adições. A profundidade média das séries com o uso dos tratamentos (TS28 e TS40) foi de 5 mm, a da série sem tratamento 1 mm. Em todas as amostras, a região das armaduras estão com o pH acima de 8,5, visto que a cor predominante é vermelho carmim. Amin (2017) verificou que as séries com adições minerais em solução de sulfato de amônio apresentaram uma profundidade maior da redução do pH (região incolor interna) em comparação à série sem uso de adição de sílica ativa (referência). Isto pode estar relacionado com o fato que quando uma mistura pozolânica é utilizada, o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento reage com a pozolana e altera as características físicas e químicas da pasta de cimento (MEHTA E MONTEIRO, 2014). A alteração química ocorre com o consumo de hidróxido de cálcio pela pozolanas formando silicato de cálcio hidratado (C–S–H), que reduz a reserva alcalina da solução dos poros. Contudo, a redução do pH causada por misturas pozolânicas não é capaz de atingir valores críticos de despassivação do aço (SILVA, 2007; ORTOLAN *et al.*, 2016). Os efeitos físicos são causados pela mudança na microestrutura do concreto, que preenche os poros, aumenta a resistência e a resistividade elétrica e reduz a permeabilidade do sistema (MOLIN, 2011; MEHTA E MONTEIRO, 2014).

É possível observar que o núcleo de todas as séries, região onde estavam localizadas as armaduras, aos 365 dias, apresentaram a cor vermelho carmim, evidenciando que o pH também está maior que 8,5, em solução agressiva.

Contudo, os resultados das análises eletroquímicas (R_{PL} e EIS) indicam que o processo de corrosão pode estar ativo nas amostras em solução de sulfato de amônio.

5.3 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL

A corrosão da armadura ao longo do tempo causa a redução da seção do aço e o surgimento de fissuras no concreto, o que pode gerar a necessidade de intervenção no mesmo, pois esse fenômeno reduz a vida útil do concreto armado.

Existem modelos matemáticos que possibilitam estimar a abertura de fissuras, baseados na corrente de corrosão (i_{corr}). Para o presente estudo, foram utilizados dois modelos diferentes de previsão de perda de seção das armaduras, Andrade (1993) e Stewart (1998), e um modelo de abertura de fissuras descrito no Eurocode 2 (EUROPEAN PRESTANDARD, 1992). O objetivo é apenas fazer demonstração, através de uma estimativa, dos impactos dos resultados obtidos no ensaio de R_{PL}, apresentados neste capítulo.

O modelo de Andrade (1993) para perda de seção é apresentado na Equação 5.2 onde φt é o diâmetro residual da armadura (em mm), φi é o diâmetro inicial da armadura (em mm), i_{corr} é a corrente de corrosão (em μA/cm²) e t é o tempo (em anos).

$$\varphi_t = \varphi_i - 0{,}023\, i_{corr}\, t \qquad \text{Equação 5.2}$$

A Equação 5.3 apresenta o modelo proposto por Stewart (1998) para perda de seção. Neste modelo, a diferença para a Equação 5.2 está na constante matemática.

$$\varphi_t = \varphi_i - 0{,}016\, i_{corr}\, t \qquad \text{Equação 5.3}$$

Na Equação 5.4 é descrito o modelo utilizado para o cálculo da previsão de abertura de fissuras.

$$w = 0{,}05 + \beta\,[P_x - P_{x0}] \text{ para } w \leq 1{,}0 \text{ mm} \qquad \text{Equação 5.4}$$

Onde,

- w é a abertura de fissuras do concreto (em mm);
- β é o coeficiente que depende da posição da barra (10 para armadura superior e 12,5 para armadura inferior);
- P_x é a penetração do ataque (em mm);
- P_{X0} é a penetração do ataque para iniciação da fissura (em mm).

Para o cálculo de P_x utiliza-se a Equação 5.5 dada por CONTECVET IN30902I (2001).

$$Px = (\varphi_i - \varphi_t)/2 \qquad \text{Equação 5.5}$$

Onde,

- φ_i é o diâmetro original da barra (em mm);
- φ_t é o diâmetro da barra no tempo t (em mm).

Para o cálculo de P_{X0} utiliza-se a *Equação 5.6* dada por Uomoto e Misra (1987), citado em CONTECVET IN30902I (2001).

$$P_{x0} = (83{,}8 + 7{,}4\ c/\varphi i - 22{,}6\ f_{c,sp})10^{-3} \text{ para } P_{x0} \geq 0 \qquad \text{Equação 5.6}$$

Onde,

- c é o cobrimento da barra de aço (em mm);
- φi é o diâmetro original da barra de aço (em mm);
- $f_{c,sp}$ é a resistência a tração do concreto (em MPa).

A *Equação 5.7* apresenta o cálculo da resistência do concreto à tração indireta ($f_{ct,sp}$), conforme Réus (2022).

$$f_{c,sp} = 0,333\ f_{ck}^{2/3}$$ Equação 5.7

Onde,

- f_{ck} é a resistência característica à compressão do concreto (em MPa).

A TABELA 5.9 mostra os valores de entrada utilizados nos cálculos da perda de seção e tempo de abertura de fissura utilizados nos dois modelos supracitados.

TABELA 5.9 – VALORES UTILIZADOS PARA OS CÁLCULOS DE PERDA DE SEÇÃO DA ARMADURA E TEMPO DE ABERTURA DE FISSURAS.

	Diâmetro inicial da barra (mm)	**Cobrimento (mm)**	**β Considerando a posição inferior da barra**	**f_{ck} aos 28 dias (MPa)**	**I_{corr} aos 365 dias (μA/cm²)**
REF-S	6,3	17	12,5	46	1,932
REF-S-TS28	6,3	17	12,5	33	1,335
REF-S-TS40	6,3	17	12,5	33	1,080
SA-S	6,3	17	12,5	45	1,800
SA-S-TS28	6,3	17	12,5	45	0,903
SA-S-TS40	6,3	17	12,5	45	0,525

Os valores de resistência à compressão axial (f_{ck}) apresentados na TABELA 5.9, foram obtidos através do uso de um fator de correção para as amostras de concreto, aos 28 dias. Conforme já exposto no capítulo três e quatro, os ensaios mecânicos utilizaram amostras de concreto cúbicas, com lado de 4 cm. Contudo, para o modelo matemático apresentado, é necessário que o valor da resistência dos corpos de prova seja determinado em amostras cilíndricas com diâmetro de 10 cm e altura de 20 cm. Com isso, foi realizada uma correção, devido à diferença da forma geométrica das amostras. O fator de correção utilizado foi de 0,55, ou seja, o valor da ruptura no corpo de prova cúbico de aresta igual a 4 cm foi multiplicado por 0,55 para converter para a resposta da resistência à compressão que equivale a uma ruptura em um corpo de prova cilíndrico de 10 x 20 cm. Esse fator foi obtido através da razão entre a resistência à compressão de corpos de prova com o formato exigido para o modelo (medido

em laboratório para o trabalho, em desenvolvimento, do mestrando João Henrique Vicenzi) e os corpos de prova da série de REF, sem sílica ativa. Deve-se destacar que ambas as pesquisas usavam a mesma proporção de mistura para os concretos dos experimentos que são desenvolvidas em paralelo. Desse modo, o fator de correção de 0,55 foi aplicado em todas as séries analisadas.

Os resultados dos cálculos de perda de seção do aço da armadura, ao logo do tempo, estão expostos na FIGURA 5.31 para o modelo Andrade (1993), e na FIGURA 5.32 para o modelo de Stewart (1998).

FIGURA 5.31 - PERDA DE SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA AO LONGO DO TEMPO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF) E SÍLICA ATIVA (SA), SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).

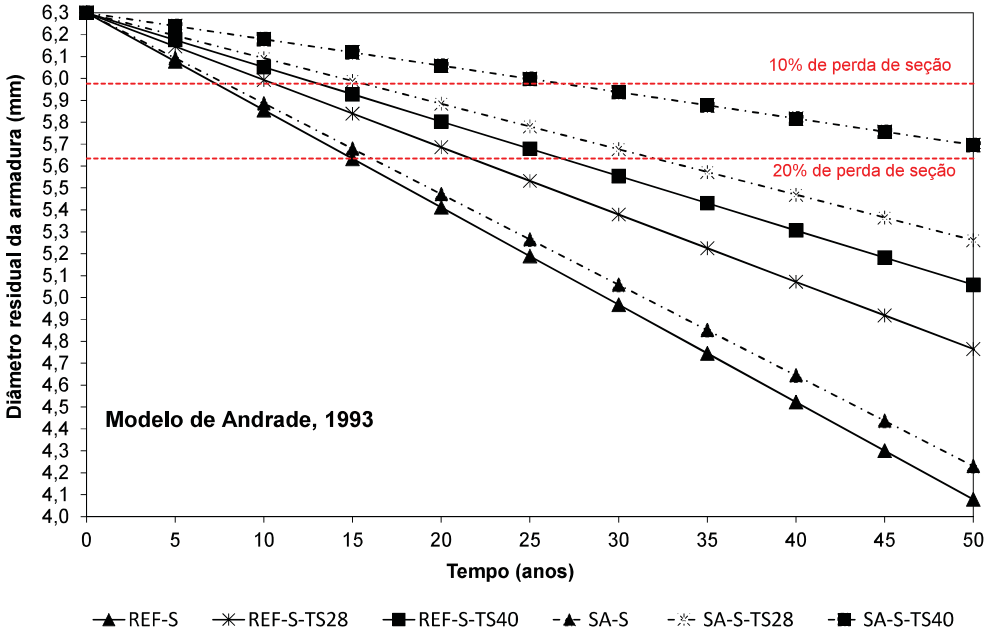
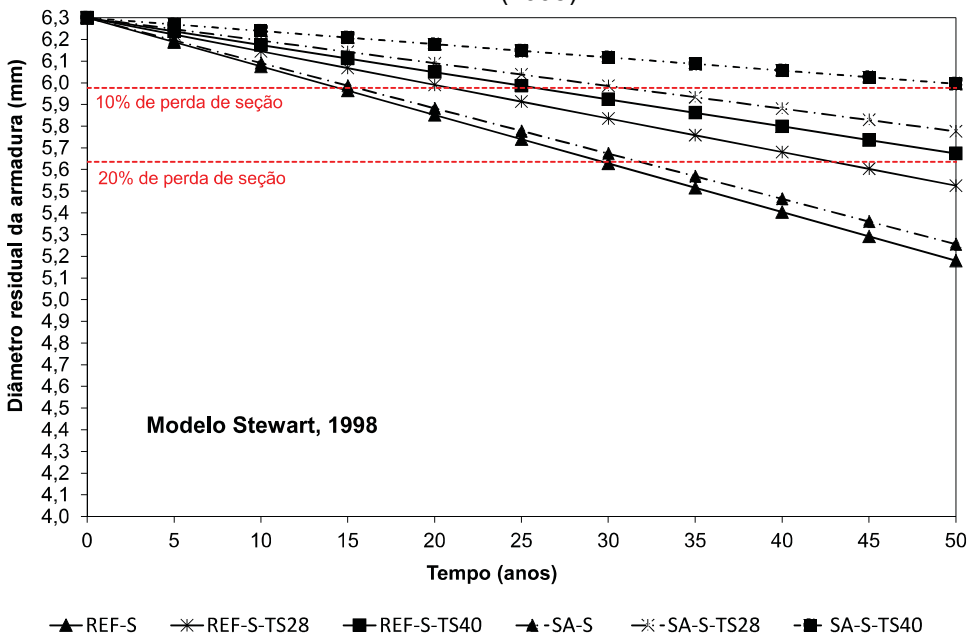


FIGURA 5.32 - PERDA DE SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA AO LONGO DO TEMPO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF) E SÍLICA ATIVA (SA), SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).



Ao analisar a FIGURA 5.31 e a FIGURA 5.32, verifica-se que o modelo Andrade (1993) indica uma perda maior de seção do aço ao longo do tempo, ou seja, é um modelo mais conservador.

É importante também a informação do tempo necessário para que seja alcançada a perda de 10% e 20% da seção, pois essa informação pode ser usada como um dos parâmetros para tomadas de decisão relacionadas a possíveis intervenções na estrutura de concreto armado. Com isso, a seguir são destacados os tempos para perda de 10% e 20% da seção do aço.

Na FIGURA 5.33 estão apresentados os valores para o modelo Andrade (1993), e na FIGURA 5.34 para o modelo de Stewart (1998). Ambos os gráficos para amostras de REF, ou seja, sem sílica ativa.

FIGURA 5.33 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA (REF), SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).

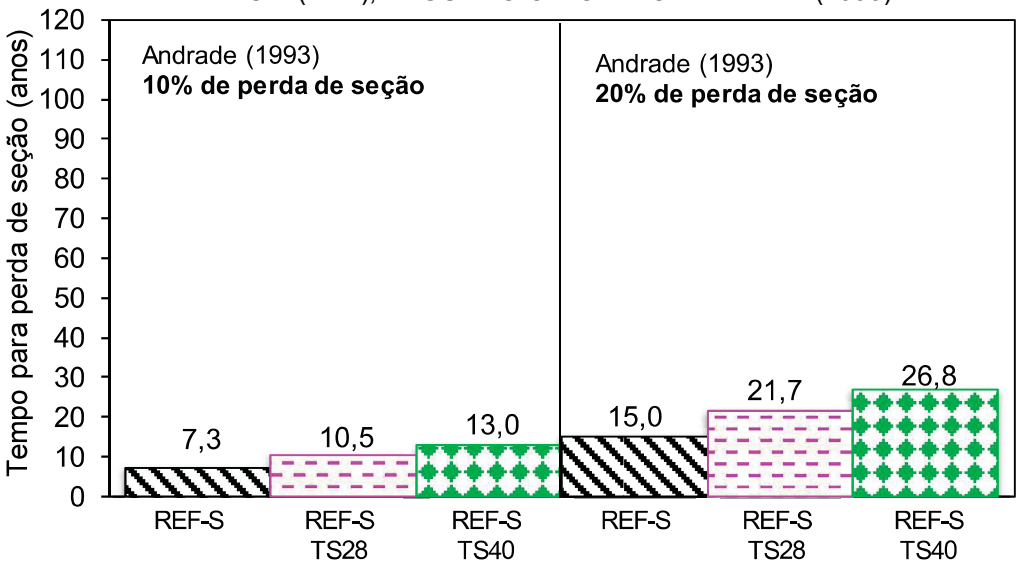
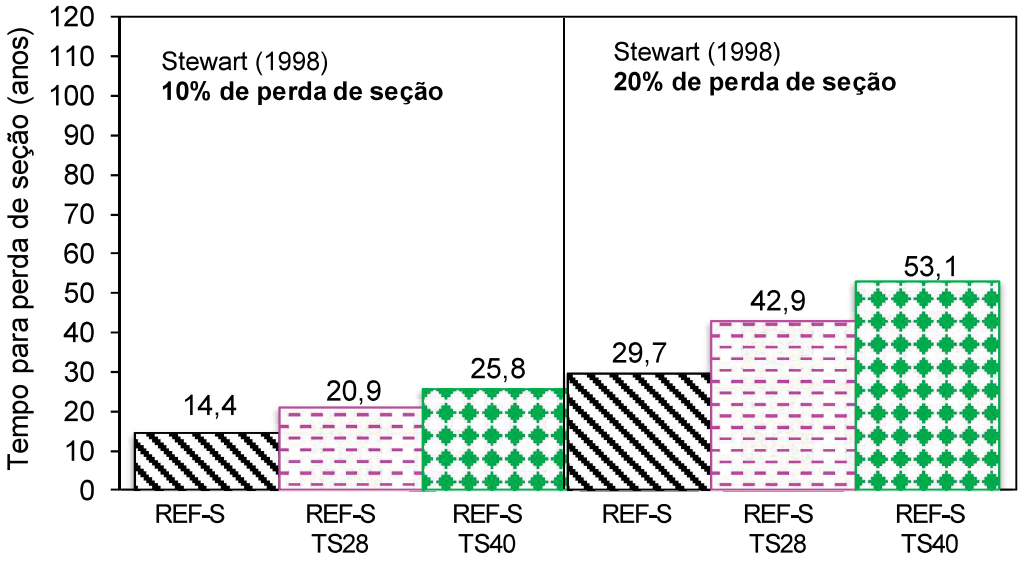


FIGURA 5.34 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).



Ao analisar a FIGURA 5.33 e a FIGURA 5.34 constata-se que o sulfato de amônio, segundo as estimativas realizadas, pode agir no concreto e causar a perda de 10% da seção do aço já aos 7,3 anos, no modelo Andrade (1993), e 14,4 anos para o modelo de Stewart (1998), conforme resultados das amostras sem tratamento REF-S.

Verifica-se também que os tratamentos de superfície aumentaram o tempo para a perda de 10% da seção. O tratamento que apresentou o melhor desempenho foi o TS40, com tempos de 13,0 anos (78,1 % maior que a série

REF-S) para o modelo Andrade (1993), e 25,8 anos (79,2 % maior que a série REF-S), para o modelo Stewart (1998). Já o tratamento TS28 indicou 10,5 anos (43,8% maior que a série REF-S) para o modelo Andrade (1993), e 20,9 anos (45,1 % maior que a série REF-S), para o modelo Stewart (1998).

Ao realizar a mesma análise para a perda seção de 20% verifica-se o mesmo resultado qualitativo em comparação à perda de 10% da seção, contudo, há uma consideração importante: se o critério para intervenção no concreto for perda de seção de 20% do aço, verifica-se que o tratamento TS40 leva 53,1 anos para apresentar perda de 20% da seção segundo o modelo Stewart (1998), sendo que, nas mesmas condições, e modelo, a amostra sem tratamento (REF-S) leva 29,7 anos. Considerando esses valores, destaca-se que a norma NBR 6118 (ABNT, 2014) cita que as edificações de concreto armado devem apresentar vida útil de, no mínimo, 50 anos, ou seja, o tratamento TS40 pode ajudar no cumprimento desse tempo de vida útil sugerido, visto que a amostra sem tratamento (REF-S) não atinge, segundo a estimativa realizada no presente trabalho.

A seguir são expostos o tempo estimado para o concreto reduzir 10% e 20% da seção do aço, para as séries com sílica ativa (SA). Na FIGURA 5.35 estão os resultados para o modelo Andrade (1993), e na FIGURA 5.36 para o modelo de Stewart (1998).

FIGURA 5.35 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).

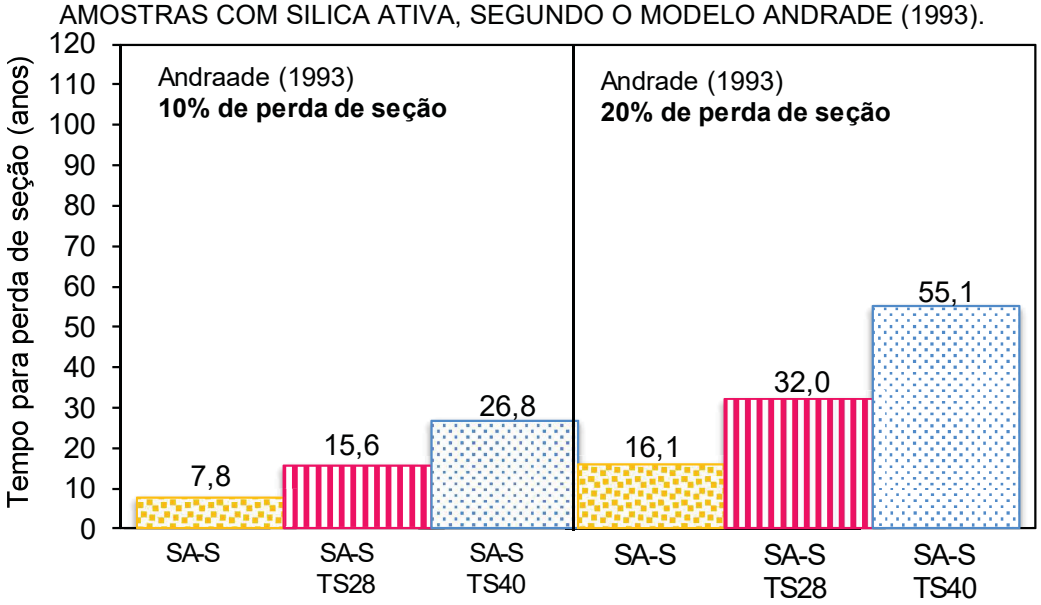
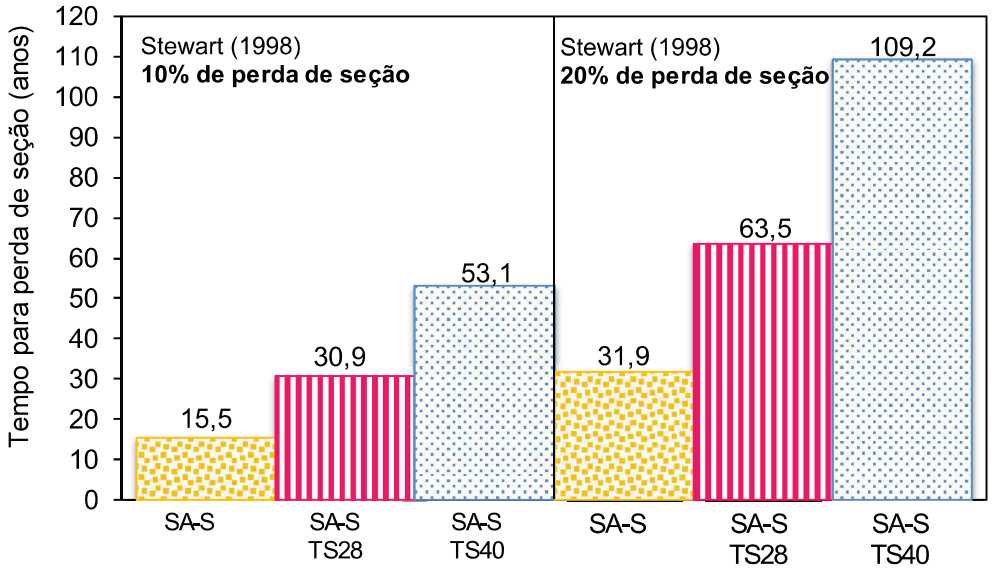


FIGURA 5.36 - PERDA DE 10% E 20% DA SEÇÃO DO AÇO DA ARMADURA DAS AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).



Ao analisar a FIGURA 5.35 e a FIGURA 5.36 verifica-se que a sílica ativa melhorou o desempenho das amostras em comparação às amostras sem sílica ativa. Considerando o parâmetro de tempo de vida da norma NBR 6118 de 50 anos, nota-se que, com o tratamento TS40, as amostras levam mais de 50 anos para perder 10% no modelo Stewart (1998), isso também ocorre para perda de 20 % nos dois modelos. Destaca-se que para as amostras sem sílica ativa isso somente ocorreu para perda de 20% no modelo de Stewart (1998).

Ao realizar uma análise qualitativa dos resultados, para a perda de 10% da seção, verifica-se que a amostra com tratamento TS40 apresentou tempo de 26,8 anos (243,6% maior que a série SA-S, que apresentou 7,8 anos) para o modelo Andrade (1993), e 53,1 anos (242,6% maior que a série SA-S, que apresentou 15,5 anos), para o modelo Stewart (1998). Já a amostra com tratamento TS28 apresentou 15,6 anos (100,0 % maior que a série SA-S) para o modelo Andrade (1993), e 30,9 anos (99,3% maior que a série SA-S), para o modelo Stewart (1998). Para perda de 20% os resultados foram semelhantes, ressaltando que o maior valor de tempo foi de 109,2 anos da amostra com tratamento TS40 no modelo de Stewart (1998).

Com relação à abertura de fissuras, segundo a norma NBR 6118 (ABNT 2014) a abertura máxima das fissuras, desde que não exceda valores entre 0,2

mm a 0,4 mm, não tem importância significativa na corrosão das armaduras passivas.

Como para as armaduras ativas existe a possibilidade de corrosão sob tensão, os limites de fissura são mais restritos, e são dependentes diretamente da agressividade do ambiente, dada pela classe de agressividade. No presente estudo, conforme descrito no capítulo dois, foi considerada a classe de agressividade ambiental IV, que indica um limite de fissura de 0,2 mm.

Embora as estimativas de abertura de fissuras devam respeitar esses limites, não se deve esperar que as aberturas reais correspondam estritamente aos valores estimados, isto é, fissuras reais podem eventualmente ultrapassar esses limites (NBR 6118, 2014).

Nas figuras seguintes, FIGURA 5.37, FIGURA 5.38 e FIGURA 5.39 são expostos os resultados para o tempo de abertura de fissuras das amostras, REF e SA, em solução de sulfato de amônio, utilizando os dados de entrada para o modelo matemático de Andrade (1993).

FIGURA 5.37 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, REF, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).

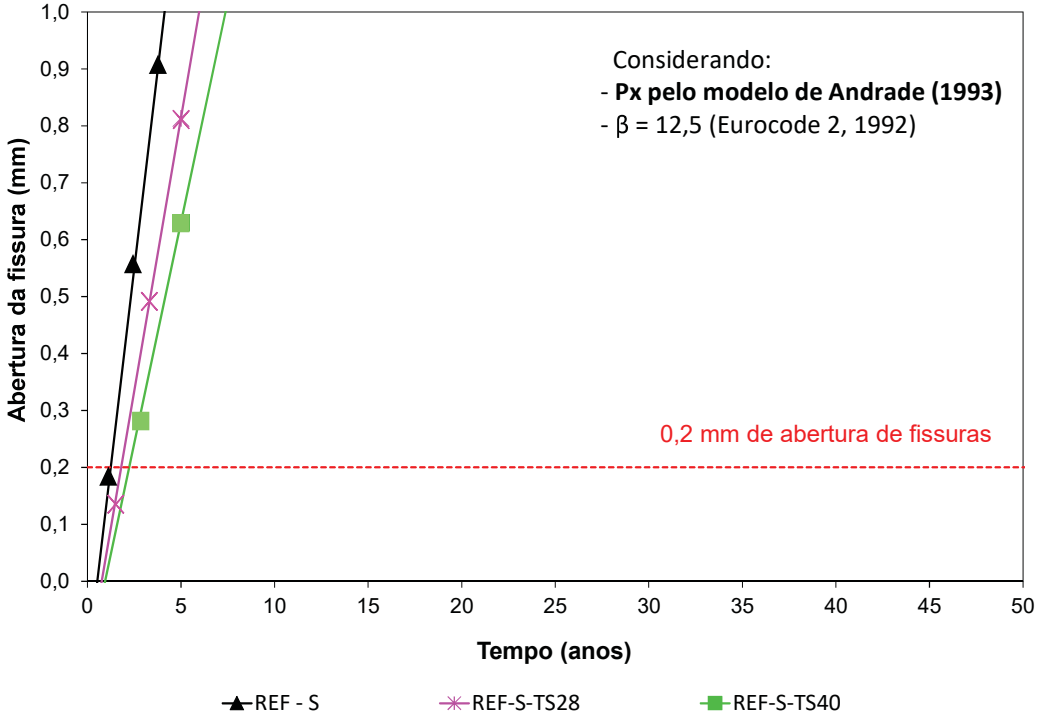


FIGURA 5.38 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).

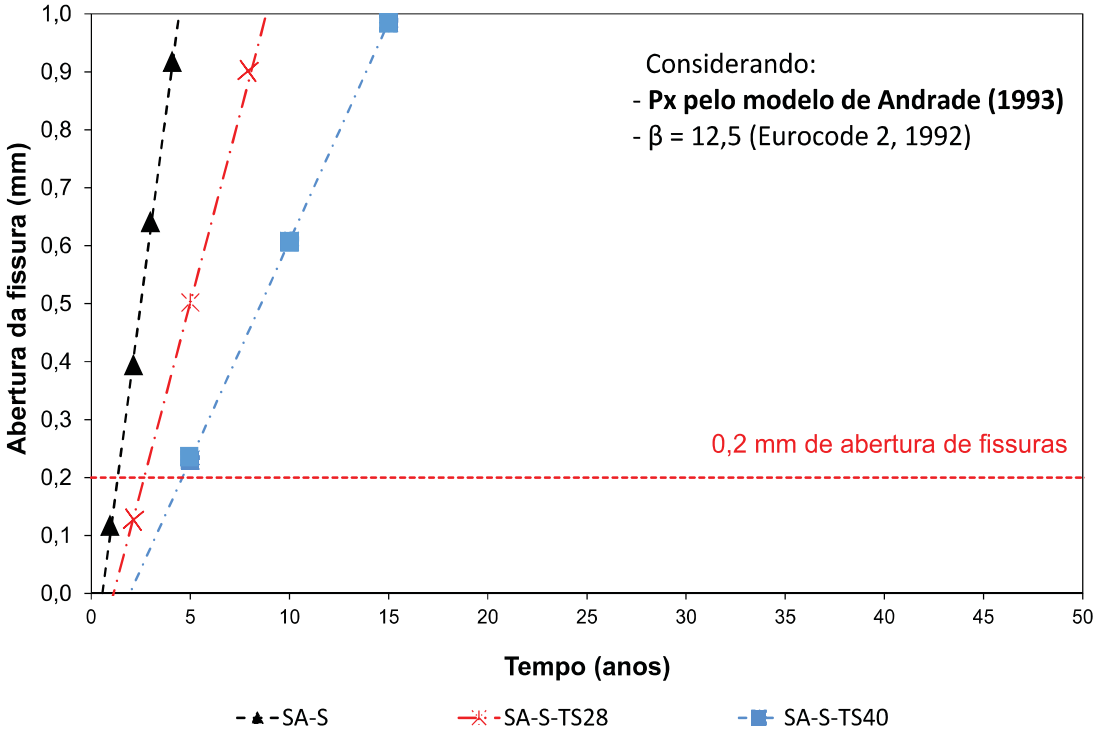
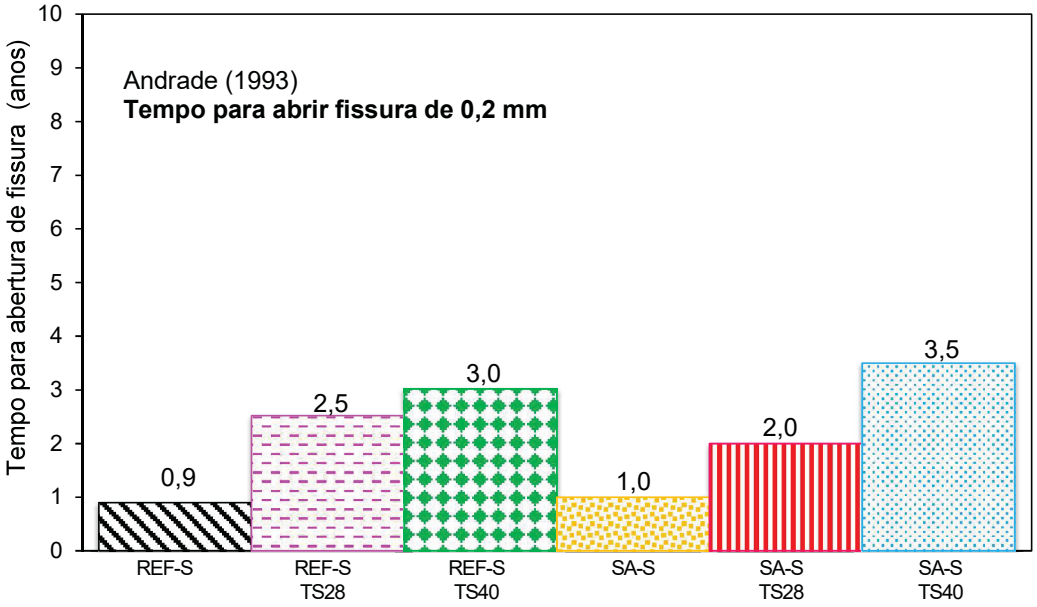


FIGURA 5.39 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA DE 0,2 MILÍMETROS NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS REF E SA, SEGUNDO O MODELO ANDRADE (1993).



Ao analisar os resultados expostos na FIGURA 5.37, FIGURA 5.38 e FIGURA 5.39, verifica-se que ao fazer a comparação dos tratamentos de superfície, o tempo de abertura de fissura de 0,2 mm nas amostras com tratamento TS40 foi superior às demais amostras (sem tratamento e com TS28).

Ao fazer a comparação das amostras com sílica ativa com as amostras sem sílica ativa, percebe-se que as amostras com sílica ativa possuem um tempo de abertura de fissura maior do que as amostras sem sílica ativa, com exceção da amostra que possui tratamento TS28, na qual a amostra sem sílica ativa REF-S-TS28 possui tempo de abertura de 2,5 anos, enquanto a amostra com sílica ativa possui tempo de abertura de 2,0 anos.

A amostra que apresentou o maior tempo de abertura foi a com sílica ativa e com tratamento TS40 (SA-S-TS40) com tempo de 3,5 anos. A amostra que apresentou o menor tempo de abertura foi a sem sílica ativa e sem tratamento (REF-S) com tempo de 0,9 anos.

A seguir na FIGURA 5.40, FIGURA 5.41 e FIGURA 5.42 são expostos os resultados para o tempo de abertura de fissuras com e sem sílica ativa, utilizando os dados de entrada do modelo matemático de Stewart (1998).

FIGURA 5.40 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS DE REFERÊNCIA, REF, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).

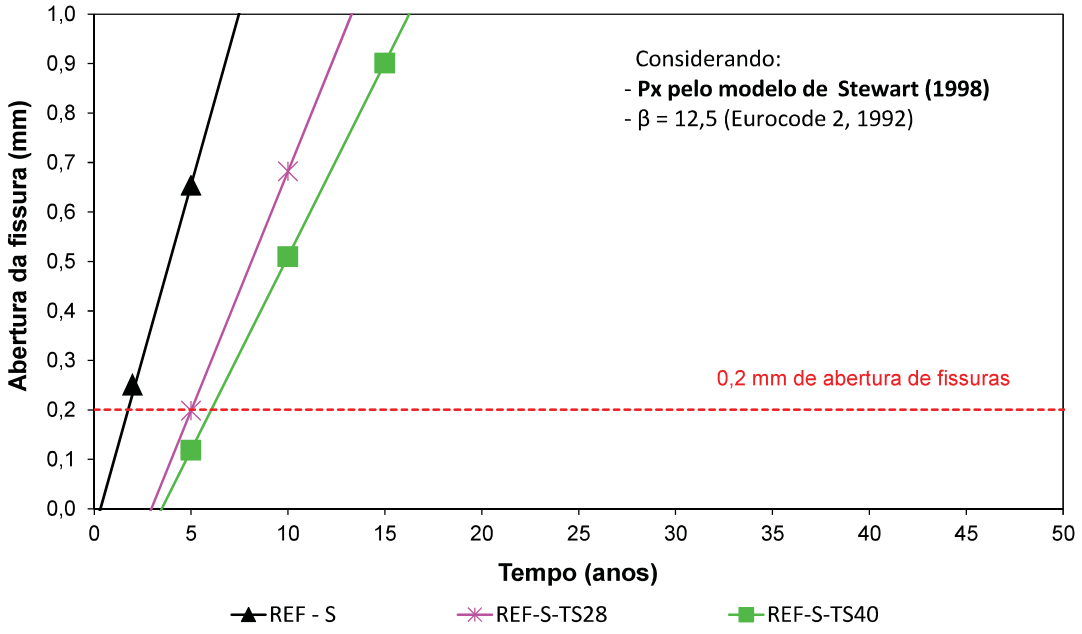


FIGURA 5.41 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS COM SILICA ATIVA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).

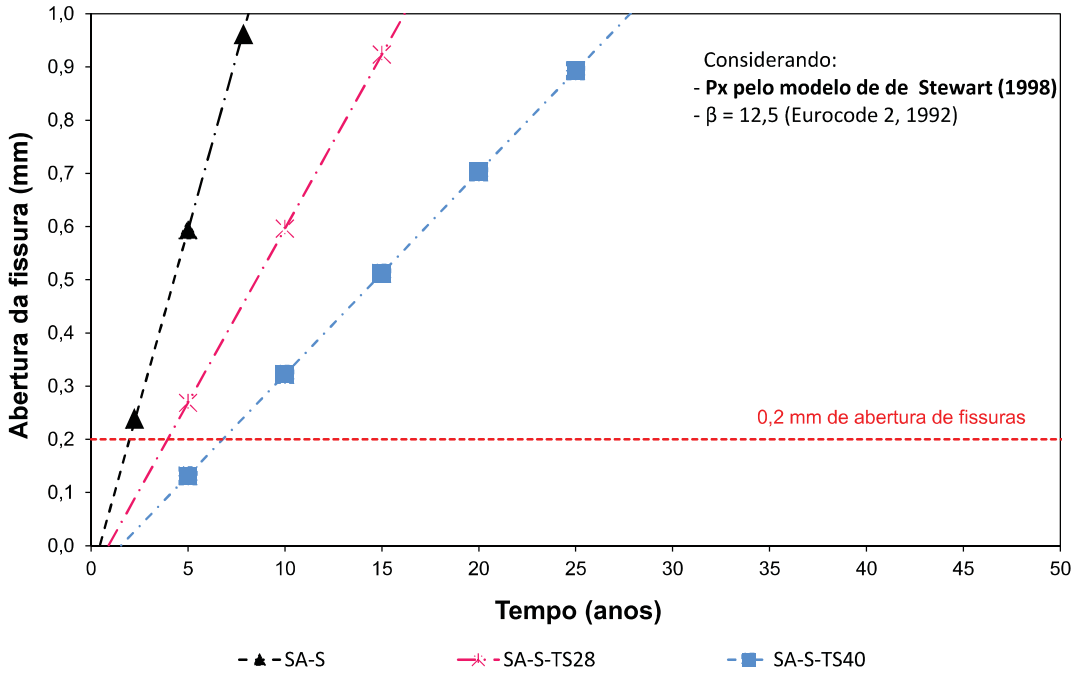
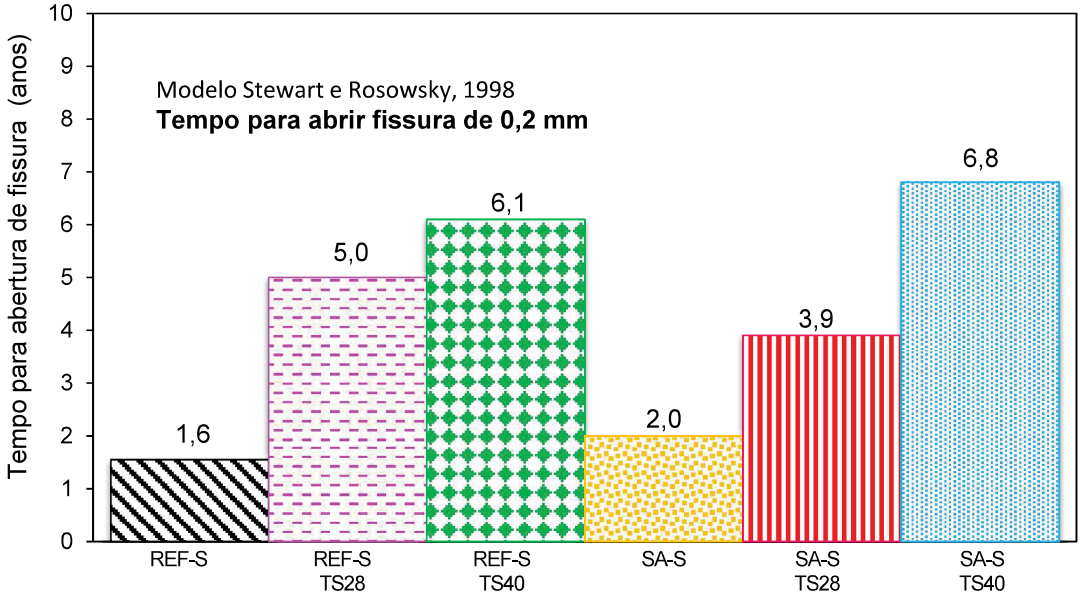


FIGURA 5.42 - TEMPO PARA ABERTURA DE FISSURA DE 0,2 MILÍMETROS NO CONCRETO ARMADO PARA AMOSTRAS REF E SA, SEGUNDO O MODELO STEWART (1998).



Ao analisar os resultados da FIGURA 5.40, FIGURA 5.41 e FIGURA 5.42, constata-se novamente que, comparando todas as amostras, o tempo de abertura de fissuras das amostras com tratamento TS40 foi superior à demais

amostras (sem tratamento e com TS28), apresentando 6,1 anos para amostras sem sílica ativa e 6,8 para amostras com sílica ativa.

Ao fazer a comparação das amostras com sílica ativa com as amostras sem sílica ativa, percebe-se também que as amostras com sílica ativa possuem um tempo de abertura de fissura maior do que as amostras sem sílica ativa, com exceção da amostra que possui tratamento TS28, na qual a amostra sem sílica ativa REF-S-TS28 possui tempo de abertura de 5,0 anos, enquanto a amostra com sílica ativa possui tempo de abertura de 3,9 anos.

A amostra que apresentou o maior tempo de abertura foi a com sílica ativa e com tratamento TS40 (SA-S-TS40) com tempo de 6,8 anos. A amostra que apresentou o menor tempo de abertura foi a sem sílica ativa e sem tratamento (REF-S) com tempo de 1,6 anos. Os resultados são qualitativamente semelhantes aos obtidos no modelo de Andrade (1993). Isso ocorre porque os dois modelos matemáticos são semelhantes, sendo o de Andrade (1993) mais conservador, ou seja, apresenta tempos inferiores para abertura de fissuras.

A ordem de grandeza dos tempos de abertura de fissuras obtidos estão dentro do sugerido por alguns autores que citam que o ataque por sulfato de amônio é um dos mais severos para o concreto armado e que a degradação é intensa, ocorrendo desde expansão até dissolução dos compostos do cimento e, devido a esse comportamento agressivo, a vida útil da estrutura é consideravelmente reduzida, visto que as manifestações patológicas podem iniciar com apenas três anos após a exposição (GIRARDI e DI MAGGIO, 2011; MILETIC *et al.,* 1998; BAXI; PATEL, 1998; AL-DULAIJAN *et al.,* 2003; JAUBERTHIE *et al.,* 2003; XIONG *et al.,* 2016; AMIN *et al.,* 2017; WANG *et al.,* 2017.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, o efeito da corrosão da armadura com o uso de dois tratamentos de superfície (TS28 e TS40), aliados ao uso de adições pozolânicas, puderam ser avaliados em amostras de concreto armado. Desse modo, o

presente trabalho possibilita elaborar as seguintes conclusões para as amostras ensaiadas:

- Todas as amostras imersas em sulfato de amônio apresentam evidências de corrosão nos ensaios de OCP, R_{PL} e EIS desde as primeiras idades.

- Ao comparar todas as amostras, as que possuem tratamento de superfície TS40 e TS28 possuem melhor desempenho em relação à corrosão da armadura do que as amostras sem tratamento e, ao se adicionar sílica ativa na matriz cimentícia, o desempenho é ainda superior. Em números, considerando o ensaio de R_{PL}, todas as amostras imersas em cal apresentaram nível de corrosão desprezível. Para as amostras REF, aos 365 dias, imersas em sulfato, as amostras com tratamento TS40 apresentaram densidade de corrente de corrosão de 1,1 μA/cm², e as amostras com tratamento TS28 1,3 μA/cm², enquanto que a amostra sem tratamento apresentou corrente de corrosão de 1,9 μA/cm², ou seja, a densidade de corrente de corrosão foi 42,1% menor para o tratamento TS40, e 31,6% menor para o TS28, quando comparados com a amostra sem tratamento. Para as amostras SA, as amostras com TS40 apresentaram densidade de corrente de corrosão de 0,53 μA/cm², as amostras com TS28 0,90 μA/cm² e, sem tratamento, 1,80 μA/cm². Em porcentagem as amostras com TS40 e TS28 apresentaram densidade de corrente de corrosão 70,5% e 50,0% menores que a amostra sem tratamento, respectivamente.

- Foi verificado no ensaio de EIS, para todas as amostras, que a sílica ativa melhora as propriedades da matriz cimentícia, pois os valores da resistência elétrica, na faixa de frequência entre 10^2 Hz e 10^6 Hz, foram superiores às das amostras sem sílica ativa nas mesmas condições de solução e tratamento de superfície. Seguem os valores percentuais referentes às resistências elétricas da matriz cimentícia para as amostras imersas em cal aos 365 dias: a amostra SA foi

196% superior à amostra REF; SA-TS28 foi 242% superior à amostra REF-TS28; SA-TS40 foi 160% superior à amostra REF-TS40. Para as amostras imersas em sulfato: a amostra SA-S teve o valor de resistência elétrica da matriz cimentícia 97% superior à amostra REF-S. A amostra SA-S-TS28 foi 107% superior à amostra REF-S-TS28 e a amostra SA-S-TS40 foi 300% superior à amostra REF-S-TS40. Apesar do aumento da resistência elétrica devido à presença de sílica ativa, ressalta-se que todas as amostras imersas em sulfato indicaram degradação do concreto, e corrosão com nível elevado, aos 365 dias.

- O ensaio de fenolftaleína mostrou que a região interna dos corpos de prova, em solução de sulfato de amônio, apresentou a cor vermelho carmim, evidenciando pH acima de 9. Contudo, as mesmas amostras apresentaram corrosão ativa nos ensaios de OCP e EIS, sendo uma evidência que a corrosão por ataque de sulfato de amônio se inicia mesmo sem reduzir o pH próximo da barra de aço.

- Nas estimativas de redução da seção da armadura, as amostras com tratamento de superfície TS40 apresentaram o melhor desempenho, ou seja, o maior tempo para a redução da seção da armadura e, as séries com sílica ativa, o tempo para redução da seção aumentou, melhorando o desempenho. Em valores, as amostras REF-S-TS40 apresentaram, no modelo mais conservador (ANDRADE, 1993), 13 anos para perda de 10% da seção da armadura e 26,8 anos para perda de 20%. Para as amostras com sílica ativa, SA-S-TS40, no mesmo modelo, o tempo foi de 26,8 anos para perda de 10% da seção da armadura e de 55,1 anos para perda de 20%. Segundo os critérios do Comitê Euro-Internacional du Beton (1983), a perda de seção de 10%, com presença de fissuras generalizadas e destacamento do cobrimento do concreto, já caracterizam um nível de deterioração intensa do concreto armado.

- O tempo para abertura de fissuras estimado está dentro do citado na literatura pois, segundo as estimativas realizadas no presente

trabalho com base nos modelos de Andrade (1993) e Steward (1998), considerando todas as amostras, é possível que apareçam fissuras, de 0,2 mm, no concreto exposto ao sulfato de amônio entre 0,9 anos e 6,8 anos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A seguir serão apresentadas as conclusões obtidas através das análises dos resultados obtidos no presente trabalho e, na sequência, serão propostas sugestões de temas para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

6.1.1 Quanto ao efeito na matriz cimentícia devido às adições pozolânicas

Os resultados demonstraram que o uso de adições pozolânicas (sílica ativa e sílica de casca de arroz) mitigou o processo de degradação das amostras devido aos seus mecanismos físicos (efeito de preenchimento) e químicos (reação pozolânica).

O consumo inicial de portlandita pelas adições pozolânicas ajudou a reduzir a formação de gipsita nas amostras em solução de sulfato de amônio. Entre as adições analisadas, a sílica ativa apresentou os melhores resultados. Porém, apesar da evidência de que as adições pozolânicas retardam e dificultam o processo de degradação pelo agente agressivo, não houve a mitigação total, visto que, nas primeiras idades, foi possível observar alterações microestruturais nas amostras em solução de sulfato de amônio.

No ensaio de variação dimensional (expansão) as duas amostras contendo adições pozolânicas apresentaram resultados inconclusivos. Assim, foram necessários testes complementares para analisar a degradação das amostras ao longo do tempo, pois, no ensaio de expansão, os resultados demostraram que as amostras com sílica de casca de arroz apresentaram o melhor desempenho, contudo, nos demais ensaios, foi constatado que esse tipo de adição foi a que apresentou maior degradação em relação à amostra com sílica ativa. É importante ressaltar que a série com sílica ativa apresentou um desempenho superior às amostras de referência (sem adições).

Outra observação com relação ao ensaio de expansão, é que as normas ASTM 1012 (2013) e NBR 13583 (2014) relatam o procedimento para avaliação

do concreto quando submetido a ataques de sulfato, no entanto, os critérios foram baseados em estudos com sulfato de sódio, ou seja, as normas não contemplam alguns fenômenos observados durante o ensaio com solução de sulfato de amônio. Um exemplo é como proceder durante os ensaios, quando as amostras são retiradas da solução de sulfato de amônio, pois há precipitação de cristais (gipsita) nas superfícies das amostras, e a lavagem da superfície pode agravar a degradação do concreto.

6.1.2 Quanto ao efeito na matriz cimentícia devido aos tratamentos de superfície

Os resultados demonstraram que foi possível identificar que os tratamentos modificaram a cinética da hidratação do cimento, na superfície das amostras, devido a reação inicial de hidrólise. Também ficou evidenciado que os tratamentos com TS28 e TS40, isoladamente, não mitigaram totalmente as amostras frente ao ataque por sulfato de amônio.

No ensaio de resistência à compressão axial, as séries com TS28 e TS40 apresentaram resistência mecânica menor que a série sem tratamento, aos 365 dias, pois as amostras com TS40 e TS28 em solução agressiva reduziram a resistência mecânica em 78% e 87% em relação às séries imersas em cal. Enquanto a série sem tratamento imersa em solução agressiva teve sua resistência mecânica reduzida em 58% em relação à série imersa na cal. A hipótese apresentada, baseada no estudo de Cai *et al.*, (2016), é que o uso de TEOS em matriz cimentícia retarda a hidratação do cimento nas primeiras idades, devido à hidrólise, o que aumenta a porosidade na superfície da matriz cimentícia.

Após análise microestrutural foi verificado que, para as amostras imersas em cal, a série com o TS40 apresentou os melhores resultados. Isso ocorreu porque em idades avançadas, na amostra com o tratamento de superfície TS28 foi possível observar etringita. Já no tratamento TS40, apesar de haver etringita, foi constatado também poros preenchidos com silicato de cálcio na matriz cimentícia.

Para o ensaio de ângulo de contato, foi observado que a amostra com o tratamento TS40 apresentou capacidade hidrofóbica nas primeiras idades, contudo, ao longo do tempo, os tratamentos imersos em água perderam a capacidade de hidrorepelência.

No ensaio de capilaridade, o uso dos tratamentos TS28 e TS40 reduziu a absorção por capilaridade no concreto, aos 365 dias, em 15% e 36%, respectivamente em relação à amostra sem tratamento.

No ensaio de variação dimensional (expansão), os resultados não apresentaram resultados satisfatórios para analisar o processo de degradação das amostras imersas em solução de sulfato de amônio, conforme também constatado no capítulo três, para amostras com adições pozolânicas. Isso indica que a degradação ocorre de fora para dentro, degradando a superfície da amostra, ao invés de expandir. Novamente a amostra com TS28 obteve o melhor desempenho nesse ensaio, contudo, nos demais ensaios isso não se confirmou.

6.1.3 Quanto ao monitoramento da corrosão do aço no concreto armado

No capítulo cinco foi observado o efeito da corrosão da armadura com o uso de dois tratamentos de superfície (TS28 e TS40) aliados ao uso de adições pozolânicas em amostras de concreto armado.

Aos 365 dias, os resultados dos ensaios de R_{PL} e EIS demonstraram que todas as amostras imersas em cal apresentam nível de corrosão baixo. Contudo, para o ensaio de OCP, as amostras com tratamento de superfície apresentaram resultados que indicaram probabilidade de corrosão alta (próximo ao limite da faixa de incerteza). Essas amostras estão imersas em cal e, portanto, normalmente não deveriam apresentar nível de corrosão elevado e, associado a isso, os ensaios de RPL e EIS indicaram nível de corrosão baixo para essas amostras, então, é possível que os critérios desse ensaio não se apliquem para soluções de sulfato de amônio, pois os mesmos foram desenvolvidos para soluções de cloretos, conforme descrito na norma ASTM C876 (ASTM, 2015).

Para as amostras imersas em sulfato de amônio, todas as amostras apresentaram, aos 365 dias, evidências de nível de corrosão elevado, segundo

os ensaios de OCP, RPL e EIS. Contudo, os tratamentos de superfície TS40 e TS28 melhoraram o desempenho frente à corrosão da armadura em relação às amostras sem tratamento e, quando os tratamentos são associados à adição de sílica ativa, o desempenho aumenta.

No ensaio de EIS foi possível confirmar o efeito da reação de hidrólise do TS28 nas primeiras idades, que retarda a hidratação do cimento, gerando uma maior porosidade na superfície do concreto. Esse fenômeno foi verificado na amostra REF-TS28 que apresentou redução da resistência elétrica da matriz cimentícia (acima de 100 Hz) do início do ensaio até 7 dias, em relação a amostra REF. Após esse período a resistência elétrica se elevou. Esse comportamento pode indicar que o tratamento TS28 proporcionou o aumento a porosidade da superfície da amostra no início dos ensaios. Com esse aumento da porosidade, nas primeiras idades, é possível que a solução penetre mais para o interior do corpo de prova, em comparação com as demais amostras.

O ensaio de fenolftaleína mostrou que todas as amostras de concreto possuem pH acima de 8,5 no seu interior, em solução agressiva, aos 365 dias. Com isso, fica em evidência que a corrosão da armadura por sulfato de amônio não é ocasionada pelo avanço da frente de redução de pH até a região da armadura.

Por fim, ao aplicar o valor de I_{corr}, aos 365 dias, em modelos matemáticos para estimar a vida útil do concreto, foi verificado que o tempo para abertura de fissuras estimado está dentro do citado na literatura pois, segundo as estimativas realizadas no presente trabalho, considerando todas as amostras, é possível que apareçam fissuras, de 0,2 mm, no concreto exposto ao sulfato de amônio entre 0,9 anos e 6,8 anos.

6.2 ATUAÇÃO EM PUBLICAÇÕES

MARTINS, M. C.; LANGARO, E.; AMARAL, M.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. *Influência de adições minerais nas propriedades mecânicas do concreto submetido a um microclima agressivo de sulfato de amônio*. Artigo completo aceito para apresentação oral no **61º Congresso Brasileiro do Concreto**

IBRACON, Fortaleza – CE – Brasil, 14 a 18 de outubro de 2019 **(PUBLICADO E APRESENTADO ORALMENTE NO EVENTO)**.

AMARAL, M.; VALDES, A.; LANGARO, E.; **MARTINS, M. C.**; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. *Ataque interno por sulfato de amônio em concretos com incorporação de adições pozolânicas de elevada reatividade.* **Congreso Latinoamericano de Patología de Construcción y XVII Congreso de Control de Calidad en la Construcción**, 2019. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México **(PUBLICADO NO EVENTO)**.

MARTINS, MONALISA C.; LANGARO, ELOISE A.; MACIOSKI, GUSTAVO; MEDEIROS, MARCELO H.F*. External ammonium sulfate attack in concrete: Analysis of the current methodology.* **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, v. 277, p. 122252, 2021. **(PUBLICADO***).*

MARTINS, MONALISA C.; MEDEIROS, MARCELO H.F. *Study of the effect of ammonium sulphate on the corrosion of reinforced concrete through electrochemical techniques,* **ESPAÇO ENERGIA**, ISSUE 37. 2022. **(PUBLICADO***).*

MARTINS, M. C.; SENISKI, A.; MEDEIROS, M. H. *Monitoramento da corrosão do aço pela técnica de resistência a polarização linear (R_{PL}) e OCP - Concreto convencional exposto ao ataque externo de sulfato de amônio, 2021.* **(EM FASE DE ELABORAÇÃO***).*

LANGARO, ELOISE A.; MARTINS, MONALISA C.; GOBBI, ANDRESSA.; MEDEIROS, MARCELO H. F. *Uso de tratamento de superfície para o concreto: características e performance, 2022.* **(EM FASE DE ELABORAÇÃO***).*

MARTINS, MONALISA C.; MEDEIROS, MARCELO H.F. *Análise do desempenho de dois silicatos de etila para tratamento de superfície de concreto exposto em ambiente contaminado com sulfato de amônio, 2022.* **(EM FASE DE ELABORAÇÃO***).*

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com as análises e resultados deste estudo, algumas dúvidas e dificuldades geraram pontos para indicações de trabalhos futuros que vão auxiliar no avanço do conhecimento sobre o ataque externo de sulfato de amônio, em estruturas de concreto armado de cimento Portland. A seguir seguem algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Analisar diferentes traços de concreto com o uso combinado de adições de elevada reatividade submetidas ao envelhecimento acelerado em ambiente com sulfato de amônio;

- Desenvolver traços de concreto com diferentes concentrações de silicato de etila, TS40, devido ao mesmo ter apresentado formação de silicato de cálcio, que preencheram os poros da matriz cimentícia, com o objetivo de mitigar a degradação de amostras de concreto em ambiente contaminado por sulfato de amônio;

- Avaliar mediante a ensaios químicos se o processo de corrosão do aço, em solução de sulfato de amônio, realmente se inicia sem necessariamente reduzir o pH da matriz cimentícia próximo da barra.

REFERÊNCIAS

ACI COMMITTEE 201. 201-2R-08. GUIDE TO DURABLE CONCRETE. FARMINGTONHILLS, MICHIGAN, 2008, ESTADOS UNIDOS: AMERICAN CONCRETE INSTITUTE.

ACI 546.3R-14: GUIDE TO MATERIALS SELECTION FOR CONCRETE REPAIR , 2014, ESTADOS UNIDOS: AMERICAN CONCRETE INSTITUTE.

ANDRADE, C. **Monitoring techniques.** Ed. Corrosion of steel in concrete. 1988. London.

ABDALKADER, A.; LYNSDALE, C.; CRIPPS, J. Corrosion behaviour of steel rebar in mortars subjected to magnesium sulfate and sodium chloride mixtures at 5 and 20 °C. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 358–363, 2017. Elsevier Ltd.

ALKADER, A.; LYNSDALE, C.; CRIPPS, J. Corrosion behaviour of steel rebar in mortars subjected to magnesium sulfate and sodium chloride mixtures at 5 and 20 °C. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 358–363, 2017. Elsevier.

AGUIAR, J. B.; CAMÕES, A.; MOREIRA, P. M. Performance of Concrete in Aggressive Environment. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 2, n. 1, p. 21–25, 2008.

AHMED, N. M.; MOHAMED, M. G.; MABROUK, M. R. Study on the anticorrosive behavior of new core-shell pigments for protection of reinforced concrete steel in sulfate environment. **Construction and Building Materials**, 2016. Elsevier.

AL-AKHRAS, N. M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 9, p. 1727–1734, 2006.

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

AL-AMOUDI, O. S. B. Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environments. **Construction and Building Materials**, v. 9, n. 3, p. 149–158, 1995.

AL-DULAIJAN, S. U.; MASLEHUDDIN, M.; AL-ZAHRANI, M. M.; SHARIF, A. M.; SHAMEEM, M.; IBRAHIM, M. 2003. Sulfate resistance of plain and blended.

AL-TAYYIB, A. J.; SHAMIM KHAN, M. Effect of sulfate ions on the corrosion of rebars embedded in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 13, n. 2, p. 123–127, 1991.

ALGHAMDI, S. A.; AHMAD, S. Service life prediction of RC structures based on correlation between electrochemical and gravimetric reinforcement corrosion rates. **Cement and Concrete Composites**, v. 47, p. 64–68, 2014. Elsevier Ltd.

ALEXANDER, M., BERTRON, A., DE BELIE, N. “Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments.” Springer Netherlands, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1012/C1012M – 18a. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM. C150/C150M - Standard Specification for Portland cement.** p. 1–10, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM**. C 876-15. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.** Estados Unidos: Standard Worlwide, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM**. ASTM. G1: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens.** Estados Unidos: Standard Worlwide, 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 27**: Agregados-redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. Rio de Janeiro, 2001.

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

_____. **NBR NM 26**: Agregados - Amostragem. 2009. Rio de Janeiro, 2001.

_____.**NBR NM 53:** Agregado graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2006.

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

_____.**NBR 12655:** Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento, 2022.

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

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

_____.**NBR 15895:** Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

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

_____.**NBR 5739:** Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos, 2018.

_____.**NBR NM 15:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2012.

_____.**NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

_____.**NBR 7211:** Agregados para concreto - Especificação Rio de Janeiro Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2022.

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

_____.**NBR 12655:** Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

_____.**NBR 16697:** Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

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

_____.**NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

AMIN, M. Performance of Concrete with Blended Binders in Sulfuric Acid and Ammonium Sulphate Solutions By, 2017.

AMIN, M.; BASSUONI, M. T. Performance of concrete with blended binders in ammonium-sulphate solution. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 7, n. 1, p. 15–37, 2017. Taylor & Francis.

BAROGHEL-BOUNY, V. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – **Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction** – Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, Bagneux, 2004.

BARBERENA-FERNÁNDEZ, A. M.; CARMONA-QUIROGA, P. M.; BLANCO-VARELA, M.T. Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects. **Cement & Concrete Composites** 55 P. 145–152. 2015.

BASHEER, P. A. M.; BASHEER, L.; CLELAND, D. J.; LONG, A. E. Surface treatments for concrete: Assessment methods and reported performance. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 7–8, p. 413–429, 1997.

BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to ammonium sulphate attack. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 45, n. 7, p. 977–994, 2012.

BASSUONI, M T; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to ammonium sulphate attack. **Materials and structures**, 2012. Springer.

BASHEER, P. A. M.; BASHEER, L.; CLELAND, D. J.; LONG, A. E. Surface treatments for concrete: Assessment methods and reported performance. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 7–8, p. 413–429, 1997.

BAXI, C., AND PATEL, S. K. “Concrete exposed to calcium ammonium nitrate.” In: Gjorv, O.E., Sakai, K., Banthia, N. (eds.) Concrete under severe conditions 2: **environment and loading**, London, 1988, p. 76-83.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção:** patologia, reabilitação e prevenção. Leda M.M.D. Beck (tradução). São Paulo: Oficina de Textos,
2010, 414 p

BICZÓK, I. **La corrosion del hormigon y su proteccion.** Tradução de: ASENSI, E. J.D. 1.ed. Bilbao, Espanha: URMO, 1972.

BERGAMIN, A. C. Compactação Do Solo Em Sistemas Intensivos De Produção. **Informações Agronômicas**, , n. 164, p. 1–9, 2018.

BERRAMI, K.; ECH-CHEBAB, A.; GALAI, M.; et al. Evaluation of fly ash effect on the durability of prestressed concrete cylindrical pipe in aggressive soil by electrochemical method. **Chemical Data Collections**, v. 32, p. 100656, 2021. Elsevier B.V.

BISSONNETTE, B.; COURARD, L.; GARBACZ, A. **Concrete surface engineering**. 2015.

BONDARENKO, A. **Analysis of large experimental datasets in electrochemical impedance spectroscopy**. *Analytica Chimica Acta*, pp. 41-50, 2012.

BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J.J.

BRAGANÇA, M. D. G. P. **Avaliação e Monitoramento dos Mecanismos de Deterioração do Concreto Exposto aos Íons Cloreto e Sulfato e o Efeito da Adição de NANO-FE3O4 por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.** Tese. Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), 2014.

BIPARVA, A. Integral Crystalline Waterproofing Technology. Disponível em : https://www.slideshare.net/KrytonIntl/integral crystallin waterproofing technology. Acesso em 02/04/2020.

BRITISH STANDARD ASSOCIATION. BS 1881 Part 203: **Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete**. 1986.

BS EN 206-1. Concrete-specification: performance, production and conformity. London: BSI**, Gaylard & sons**. 2000.

BRE Special Digest 1. Concrete in aggressive ground. Watford**: Building Research Establishment.** 2005.

BNDES, 2017. Fertilizantes Organominerais De Resíduos Do Agronegócio : Avaliação Do Potencial Fertilizers : Evaluation of the Brazilian Economic Potential. **Indústria Química: BNDES Setorial**, v. 45, p. 137–187. 2017.

BREKAILO, F.; ESTADUAL, U.; GROSSA, P.; et al. Avaliação Do Efeito Mitigador Do Pó De Concreto Proveniente De Rcd No Ataque Por

Sulfatos De Sódio Evaluation of the Mitigating Effect of Concrete Powder From Cdw on Sodium Sulphate Attack on. **Revista técnico-científica do CREA-PR**, p. 1–14. 2018.

CAIRNS, J.; MELVILLE, C. The effect of concrete surface treatments on electrical measurements of corrosion activity. **Construction and Building Materials**, v. 17, n. 5, p. 301–309. 2003.

CHANG, K. M. Gestão ambiental na indústria de fertilizantes: diagnóstico inicial dos resíduos. , p. 36. 2017.

CHEN, C.; JIANG, L.; GUO, M. Z.; et al. Effect of sulfate ions on corrosion of reinforced steel treated by DNA corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 228, p. 116752, 2019. Elsevier.

CARMONA FILHO, A. F. **Metodologia para recuperação, Proteção e Determinação da Vida Útil Residual de Estruturas de Concreto em Meio Fortemente Agressivo.** Tese. p. 199. 1998.

CASTELA A S, S. D. Influence of unsupported concrete media in corrosion assessment for steel reinforcing concrete by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta, http://dx.doi.org/10.* 2013.

CHRISTENSEN, B. J. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation and application. *Journal of American Ceramic Society, 77*, pp. 2789-2804. 1994.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras de concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo: Pini.1997.

COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; PITTA, G. V. E.; ALVES, V. M.C.; HERMANI, L. C. **CULTIVO DO MILHO: Nutrição e Adubação.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Comunicado Técnico 44. Sete Lagoas/MG. 2002.

COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON. Assessment 01 Concrete Structures and Design Procedures for UPIIradIng (Redesign); contribution 10 the 23rd PIenary Session of CEB, Praga, 1983. Lausanne, Aug. (Bulletin D'Information, 162). 1983.

COLLEPARDI, M. A state-of-art review in delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, 25, pp. 401-407. 2003.

CHENG, T.-P., LEE, J.-T., & TSAI, W.-T. Corrosion of reinforcements in artificial sea water and concentrated sulfate solution. ***Cement and Concrete Research**, 20*, pp. 243-252. 1990.

CYR, M. Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability. **Eco-efficient concrete**. Elsevier. 2013.

DAVE, N. Effect of Sulphate Attack on Properties of Concrete – A Review. **International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development,** v. 1, n. 3, p. 304-310. 2013.

CHOJNACKA, K.; MOUSTAKAS, K.; WITEK-KROWIAK, A. Bio-based fertilizers:

A practical approach towards circular economy. **Bioresource Technology**, v. 295, n. October 2019, p. 122223, 2020. Elsevier.

CYR, M. Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability. **Eco-efficient concrete**, 2013. Elsevier.

DANG, Y.; XIE, N.; KESSEL, A.; *et al.* Accelerated laboratory evaluation of surface treatments for protecting concrete bridge decks from salt scaling. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 128–135, 2014. Elsevier.

DAWSON, J. L. *et al.* **Corrosion monitoring using electrochemical noise measurements.** In CORROSION 89, New Orleans, 1989.

DEXTER, S. C. et al. Use and limitatinos of electrochemical tecniques for investigating microbiological corrosion. In: **CORROSION 89,** New Orleans, 1989. /Proceedings/ Houston, NACE, 1989. P. 616/1 – 22.

DELGADO, J. R. Consolidation of decayed stones. A delicated problem with few practical solutions. In: Lourenço PB, Roca P, editors. **Proceedings of the third Int Seminar on Historical Construct.** Guimarães: Universidade do Minho; 2001. p. 3–14.

DIAB, A. M.; MOHAMED, I. A.; ALIABDO, A. A. Impact of organic carbon on hardened properties and durability of limestone cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 688–698, 2016. Elsevier Ltd.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **Biblioteca_Digital**, p. 1–76, 2005.

DUBAU, L.; CASTANHEIRA, L.; LOPEZ-HARO, M.; Electrochemical Oxidation of Carbon in Low Temperature Fuel Cells: Influence of the Gas Atmosphere. **Meeting.** 2013.

EL-AZIZ, M. A.; SUFE, W. H. Effect of sewage wastes on the physico-mechanical properties of cement and reinforced steel. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 4, n. 3, p. 387–391, 2013. Faculty of Engineering, Ain Shams University.

EL HALEEM, S. M.; ABD EL WANEES, S.; BAHGAT, A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)2 solutions. **Corrosion Science**, v. 75, p. 1–15, 2013. Elsevier Ltd.

FAO. **World fertilizer trends and outlook to**. 2018.

FAMY, C., & TAYLOR, H. (Julho-Agosto de 2001). Ettringite in Hydration of Portland Cement Concrete and its Occurence in Mature Concretes. **ACI Materials Journal**, 98(4), pp. 350-356.

FARIAS, R F. S. Corrosão das armaduras do concreto: mecanismos e controle. São Paulo, 1991. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

FELIU, S. et al. Possibilities of the guard ring for the confinement of the electrical signal in polarization measurements of reinforcements. In:

CORROSION 89, New Orleans, 1989./Proceedings/ Houston, NACE, 1989. P.623/1-9.

FELIU, S. et al.. In: On-site determination of the polarization resistence in a reinforced concrete beam. **CORROSION**. v.44, n.10, p.761-5, Oct. 1988.

FELIU, S. et al.. In: Determining polarization resistence in reforced concrete slabs. **CORROSION SCIENCE**. v.29, n.1, p.105-13, Oct. 1989.

FELIU, GONZÁLEZ, J. A., MIRANDA, J. M., & FELIU, V. (2005). Possibilities and problems of in situ techiniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. ***Corrosion Science***, pp. 217-238.

FELSKE, V. S.; GUARENTI, J. L.; RODRIGUES, N. D. Estudo do concreto armado em uma industria de fertilizantes em situado em zona marinha. SEMENGO - Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica. **Anais**, 2004.

FILHO, A. C. Metodologia para Recuperação, Proteção e Determinação da Vida Útil Residual de estruturas de Concreto em meio Fortemente Agressivo. Tese, Universidade Mackenzie, 1998.

FODIL, D.; MOHAMED, M. Compressive strength and corrosion evaluation of concretes containing pozzolan and perlite immersed in aggressive environments. **Construction and Building Materials**, v. 179, 2018, p. 25-34.

FORD, S., SHANE, J., & MASON, T. Assignment of features in impedance spectra of cement-paste/steel system. *Cement and Concrete Research, 28*, pp. 1737-1751. 1998.

GARBACZ, A.; COURARD, L.; BISSONNETTE, B. A surface engineering approach applicable to concrete repair engineering. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences**, v. 61, n. 1, p. 73–84, 2013.

GERENGI, H., KOCAK, Y., JAZDZEWSKA, A., KURTAY, M., & DURGUN, H. Eletrochemical investigations on the corrosion behavior of reinforcing steel in diatomite and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid. ***Construction and Building Materials****, 49*, pp, 2013, 471-477.

GIRARDI, R.; DI MAGGIO, R. Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, 2011, p. 276–285.

GHAFOORI, N.; NAJIMI, M.; DIAWARA, H.; ISLAM, M. S. Effects of class F fly ash on sulfate resistance of Type V Portland cement concretes under continuous and interrupted sulfate exposures. **Construction and Building Materials**, v. 78, 2015, p. 85–91.

GHANEI, A.; ESKANDARI-NADDAF, H.; OZBAKKALOGLU, T.; DAVOODI, A. Electrochemical and statistical analyses of the combined effect of air-entraining admixture and micro-silica on corrosion of reinforced

concrete. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120768, 2020. Elsevier Ltd.

GHODS, P.; ISGOR, O. B.; MCRAE, G.; MILLER, T. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 2–11, 2009. Elsevier Ltd.

GONZÁLEZ, J. A. Dificultades em la medida eletroquímica de velocidade de corrosión muy pequenas: caso de las armaduras del hormigón. **Rev. Metal**., v.20, n4, p.261-70, 1984.

GONZÁLEZ, J. A. Erros in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates. Part I. Polarization resistance method applied to corrosion of stell in concrete. **Corrosion Science**, v.25, n. 10, p. 917-30, 1985.

GARBACZ, H. P.; WIECINSKI, OSSOWSKI M. "Surface engineer- ing techniques used for improving the mechanical and tribo- logical properties of the Ti6A14V alloy", **Surface & Coatings Technology** 202 (11), 2453–2457 (2008).

GONZÁLEZ, J., MIRANDA, J., & FELIU, S. (2004). Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. **Corrosion Science**, pp. 2467-2485.

GOYAL, S., KUMAR, M., SIDHU, D. S., AND BHATTACHARJEE, B. (2009). "Resistance of Mineral Admixture Concrete to Acid Attack." Journal of Advanced Concrete Technology, 7(2), 273–283.

GRAND VIEW RESEARCH. Nitrogenous Fertilizer Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Urea, Ammonium Nitrate), By Application (Cereals & Grains, Oilseeds & Pulses), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025. **Grand View Research**, p. 3–9, 2020.

GUHA, A.; NARAYANARU, S.; KALEY, N. M.; et al. Mechanistic insight into high yield electrochemical nitrogen reduction to ammonia using lithium ions. **Materials Today Communications**, v. 21, n. October, p. 100700, 2019. Elsevier.

GUO, Z.; HOU, P., HUANG, S.; XIE N.; CHENG X.; SINGH, L.P; VALERIYA, S.; VIKTORIYA N. Surface treatment of concrete with tetraethyl orthosilicate, Na_2SiO_3 and silane: comparison of their effects on durability. v. 62, n. 4, p. 332–341, 2018.

HACHANI, L.; CARPIO, J.; FIAUD, C.; RAHARINAIVO, A.; TRIKI, E. Steel corrosion in concretes deteriorated by chlorides and sulphates: Electrochemical study using impedance spectrometry and 'stepping down the current" method. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 1, p. 56–66, 1992.

HANSEN, J. EU must get serious about promoting the circular economy. , p. 1–8, 2018.

HENIEGAL, A. M.; AMIN, M.; YOUSSEF, H. Effect of silica fume and steel slag coarse aggregate on the corrosion resistance of steel bars. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 846–851, 2017.

HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. Performance of volcanic ash and pumice based blended cement concrete in mixed sulfate environment. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1123–1133, 2006.

HALEEM, S. M.; WANEES, S.; BAHGAT, A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)2 solutions. **Corrosion Science**, v. 75, p. 1–15, 2013. Elsevier Ltd.

HERGRAND. 2019. 4 p. Disponível em: <https://www.datiquim.com.br/ctp-hergrand/ siliethylts.pdf>.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** 247 f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Tese), 2008.

HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P.; ISAIA, G. C. **High-Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime : Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test**. , v. 1202, n. March, p. 411–418, 2013.

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, v.61, n. 358, 2015, p. 168-177.

HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity. **ACI Materials Journal**, Vol. 90, p. 143 – 151, 1993.

HOU, P.; ZHANG, R.; CAI, Y.; CHENG, X.; SHAH, SURENDRA P. In situ Ca (OH) 2 consumption of TEOS on the surface of hardened cement-based materials and its improving effects on the Ca-leaching and sulfate-attack resistivity. **CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS**, v. 113, p. 890–896, 2016. Elsevier Ltd.

HOU, P.; ZHANG, R.; CAI, Y.; CHENG, X.; SHAH, SURENDRA P. In situ Ca(OH)2 consumption of TEOS on the surface of hardened cement-based materials and its improving effects on the Ca-leaching and sulfate-attack resistivity. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 890–896, 2016. Elsevier Ltd.

HIME, W., & MATHER, B. (1999). **"Sulfate attack", or is it?** Cement and Concrete Research, 29, pp. 789-791.

HEKAL, E. E.; KISHAR, E.; MOSTAFA, H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. **Cement and Concrete Research**, nº32, p.1421-1427, 2002.

HLADKY, K; CALLOW, L. M.; DAWSON, J.L. Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. **British Corrosion Journal**, v.15, n.a, p.20-5, 1980.

IBRAHIM, M.; AL-GAHTANI, A. S.; MASLEHUDDIN, M.; ALMUSALLAM, A. A.

Effectiveness of concrete surface treatment materials in reducing chloride-induced reinforcement corrosion. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 7–8, p. 443–451, 1997.

IPNI. FÓRMULA MÉDIA N-P-K (%), 2016. Disponível em: <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132.

IKUMI, T.; CAVALARO, S. H. P.; SEGURA, I. The role of porosity in external sulphate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, n. January 2018, p. 1–12, 2019. Elsevier.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n.1, 2003, p. 85–91.

JOZIC, D.; ZELIC, J. The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions. Journal Ceramics – Silikáty, Vol. 50, Issue 2, p. 98 – 105, 2006.

JAN SKALNY, J. M. AND I. O. **Sulfate attack on concrete**. 2002.

KAID, N.; CYR, M.; JULIEN, S.; KHELAFI, H. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 12, p. 3457–3467, 2009. Elsevier Ltd.

KUDER, T.; PHILP, P.; BREUKELEN, B. VAN; THOUEMENT, H.; ... **Integrated Stable Isotope-Reactive Transport Model Approach for Assessment of Chlorinated Solvent Degradation**, 2016.

KWON, S. J.; LEE, H. S.; KARTHICK, S.; SARASWATHY, V.; YANG, H. M. Long-term corrosion performance of blended cement concrete in the marine environment – A real-time study. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 349–360, 2017. Elsevier Ltd.

LIU, G.; ZHANG, Y.; NI, Z.; HUANG, R. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, 2016. Elsevier.

LIU, J.; VIPULANANDAN, C. Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 16, n. 4, p. 311–321, 2001.

NEVILLE, A. **Propriedades do concreto.** 5. edição. São Paulo: BOOKMAN, 2016.

MANSFELD, F.; LITTLE, B. A technical review of electrochemical techniques applied to microbiologically influenced corrosion. **Corrosion Science**, v. 32, n. 3, p. 247–272, 1991.

MACIOSKI, G. **Estudo da Álcali-Ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2017.

MAKHLOUFI, Z.; AGGOUN, S.; BENABED, B.; KADRI, E. H.; BEDERINA, M. Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars

based on quaternary blended cements**. Cement and Concrete Composites**, Vol. 65, 2016, p. 186 – 199.

MCKENZIE, S. G. **Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete.** Corrosion Prevention & Control. 1987.

MAMLOUK, Michael S.; ZANIEWSKI, John P. **Materials for Civil and Construction Engineers.** 3ª Edição. Editora Pearson, 2010.

MARTINS, M. C.; LANGARO, E. A.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. External ammonium sulfate attack in concrete: Analysis of the current methodology. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122252, 2021. Elsevier Ltd.

MBESSA, M.; PÉRA, J. Durability of high-strength concrete in ammonium sulfate solution. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 8, p. 1227–1231.

MEDEIROS, M. H. F.; GOBBI, A.; GROENWOLD, J. A.; MARCONDES, C. G. N.; HELENE, P. High strength reinforced concrete with metakaolin and silica fume in marine environment: an experimental work. **Hormigón y Acero,** v. 63, p. 57-66, 2012.

MEDEIROS, J. M.; ANDRADE, F. C.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. Concreto com substituição de sílica de casca de arroz e sílica ativa: efeitos do ataque por sulfato de magnésio. , p. 243–252, 2019.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, p. 1-9, 2017.

MEDEIROS, M. H. F. DE. Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos. p.156, TESE. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - ESCOLA POLITÉCNICA. AHMAD 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1476–1484, 2009. Elsevier Ltd.

MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R. Revisão sobre ensaios acelerados para indução da corrosão desencadeada por cloretos em concreto armado. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 4, p. 223–248, 2019.

MATSUFUJI, Y.; KOYAMA, T.; HARADA, S. In Proceedings of Durability of Building Materials and Components 7, C. Sjostrom, Ed., E & FN Spon, London, 1996.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Ibracon, 2014.

MILETIC ET AL. PORTLAND ASH CEMENT DEGRADATION IN AMMONIUM-SULFATE SOLUTION. **Cement and Concrete Research**, v. 1, n. 071116072, p. 13, 1998.

MILETIC, S.; DJURIC, M.; MIHAJLOV, A.; BASIC, D.; JANACKOVIC, D.

(NH4)2SO4 corrosion of cement in concrete analyzed by an improved mathematical model. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, n. 3, p. 331–347, 2009.

MOHAN, D.; MOHAN, R. Dererioration of Concrete in Fertilizer Factories. Durability of building Materials and Components, ASTM STP 691. P. J, Serede and G. G. Litvan. Eds., **American Society for Testing and Materials.** 1980. Pp. 388- 496.

MONTANHEIRO, T.J., Proposta de pré - qualificação pozolânica de materiais geológicos : Difratometria de raios– x como método alternativo, **Revista do Instituto Geológico**, v. 24, p. 1-9, 2003.

MME. Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Fertilizantes Nitrogenados Estudo de Caso na Indústria de Fertilizantes Nitrogenados. p. 16, 2019.

MÜLLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. **Cement and concrete research**, 2013. Elsevier.

OLLIVIER, J. P.; MASO, J. C.; BOURDETTE, B. Interfacial transition zone in concrete, Advanced Cement Based Materials. 1995.

OGUNSANYA, I. G.; HANSSON, C. M. Influence of chloride and sulphate anions on the electronic and electrochemical properties of passive films formed on steel reinforcing bars. **Materialia**, v. 8, n. July, 2019. Elsevier Ltd.

OKENIYI, J. O.; OMOTOSHO, O. A.; AJAYI, O. O.; LOTO, C. A. Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 448–456, 2014. Elsevier Ltd.

ORTOLAN, V. K.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. F. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 1, n. 1, 2016. Springer International Publishing.

PAN, XIAOYING; SHI, Z.; SHI, C.; LING, T. C.; LI, N. A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 81–90, 2017. Elsevier Ltd.

PAN, X; SHI, Z.; SHI, C.; LING, T. C.; LI, N. A review on surface treatment for concrete–Part 2: Performance. **Construction and Building Materials**, 2017. Elsevier.

PARANDE, A. K.; BABU, B. R.; PANDI, K.; KARTHIKEYAN, M. S.; PALANISWAMY, N. Environmental effects on concrete using Ordinary and Pozzolana Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 288–297, 2011. Elsevier Ltd.

PEREIRA, E.; RESENDE, A.; MEDEIROS, M. H. F.; MENEGHETTI, L. C. Chloride accelerated test: influence of silica fume, water/binder ratio and concrete cover thickness**. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 6, p. 561-581, 2013.

PEREIRA, E. **Investigação e Monitoramento do Ataque por Sulfatos de origem interna em Concretos nas primeiras idades.** 2015. Tese.

(Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. UFPR. Curitiba, 2015.

PETRUCCI, Eládio G. R**. Concreto de Cimento Portland**. Rio Grande do Sul: Editora Globo, 1970.

PIGINO, B.; LEEMANN, A.; FRANZONI, E.; LURA, P. Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part II: Characteristics and performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 313–321, 2012. Elsevier Ltd.

POSSAN, E.; DEMOLINER, C. A. Desempenho, durabilidade e vida útil das edificações: Abordagem geral. **Revista técnico-científica**, v. 1, p. 1–18, 2013.

POON, C. S.; LAM, L.; WONG, Y. L. A study on high strength concreto prepared with larde volumes of low calcium fly ash. Cement and Concrete Reserch, Vol. 30, Issue 3, p. 447-455, March, 2000.

POURSAEE. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, pp. 1451-1458, 2010.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A. M.; DRON, R. Appréciation de l'Activité Pouzzolanique des Constituants Secondaires**. Congrès International de La Chimie des Ciments** - Paris, v. 7 ed, 1980.

RIBEIRO, D. V; SALES, A; SOUSA, C. A. C; ALMEIDA, F. C; CUNHA, M. P; LOURENÇO, M. Z; HELENE, P. Corrosão em estruturas de concreto Armado: teoria, controle e métodos de análise - 1. ed. -Rio de Janeiro: **Elsevier**, 2014.

RIBEIRO, D. V; SOUZA, C. A. C; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**. v. 8. number 4. p. 529-546, 2015.

RIBEIRO, D. V; ABRANTES, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials.** p. 98 - 104. Elsevier, 2016.

RENGARAJU, S.; NEELAKANTAN, L.; PILLAI, R. G. Investigation on the polarization resistance of steel embedded in highly resistive cementitious systems – An attempt and challenges. **Electrochimica Acta**, v. 308, p. 131–141, 2019. Elsevier Ltd.

ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A.; EL HACHEM, R.; GRONDIN, F.; Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. **Cement and Concrete Research,** v. 39, n. 12, 2009, p. 1188–1198.

RODRIGUES, R.; GABOREAU, S.; GANCE, J.; IGNATIADIS, I.; BETELU, S. Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring.

Construction and Building Materials, v. 269, n. xxxx, p. 121240, 2021. Elsevier Ltd.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Effect of chloride and conjoint chloride–sulfate ions on corrosion of reinforcing steel in electrolytic concrete powder solution (ECPS). **Construction and Building Materials**, 2015. Elsevier.

SANDROLINI, F.; FRANZONI, E.; PIGINO, B. Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 306–312, 2012. Elsevier Ltd.

SCHNEIDER, U.; CHEN, S. W. Deterioration of high-performance concrete subjected to attack by the combination of ammonium nitrate solution and flexure stress. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 9, p. 1705–1713, 2005.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Effect of chloride and conjoint chloride–sulfate ions on corrosion of reinforcing steel in electrolytic concrete powder solution (ECPS). **Construction and Building Materials**, 2015. Elsevier.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 73–86, 2016. Elsevier Ltd.

SANCHEZ, I.; NOVOA, X.R.; VERA G., M.A. Climent , Microstructural modifications in Porland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 1015–1025 .

SAHMARAN, M.; KASAP, O.; DURU, K.; YAMAN, I. **O. Effects of mix composition and water–cement ratio on the sulfate resistance of blended cements,** v. 29, n. 3, 2007, p. 159-167.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now? **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, 2001, p. 845-851.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look:Part 1: Summary of experimental results. **Cement and Concrete Research**, Vol. 32, 2002, p. 915 – 921.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look:Part 2: Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, Vol. 33, 2003. p. 341 – 346.

SANDROLINI, F.; FRANZONI, E.; PIGINO, B. Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 306–312, 2012. Elsevier Ltd.

SERDAR, M., ZULJ, L., & BJEGOVIC, D. Long-term corrosion behavior of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment. ***Corrosion Science**, 69*, pp. 2013. 149-157.

SHEN, L.; JIANG, H.; WANG, T.; CHEN, K.; ZHANG, H. Performance of silane - based surface treatments for protecting degraded historic concrete.

Progress in Organic Coatings, v. 129, n. January, p. 209–216, 2019. Elsevier.

SHI, M. M.; BAO, D.; LI, S. J.; et al. Anchoring PdCu Amorphous Nanocluster on Graphene for Electrochemical Reduction of N2 to NH3 under Ambient Conditions in Aqueous Solution. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 21, 2018, p. 1–6,

SIVASANKAR, A.; ARUL XAVIER STANGO, S.; VEDALAKSHMI, R. Quantitative estimation on delaying of onset of corrosion of rebar in surface treated concrete using sealers. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 4, n. 4, p. 615–623, 2013. Faculty of Engineering, Ain Shams University.

SONG, X. F.; WEI, J. F.; HE, T. S. A novel method to improve sulfate resistance of concrete by surface treatment with superabsorbent resin synthesised in situ. **Magazine of Concrete Research**, v. 60, n. 1, p. 49–55, 2008.

SOUZA, D. J. DE; MEDEIROS, M. H. F.; FILHO, J. H. Avaliação do cimento Portland RS frente ao ataque por sulfato de sódio e magnésio: uma análise física e comparativa em argamassas. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 11, n. 5, 2018.

SULEIMAN, A. R.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. Effect of surface treatment on durability of concrete exposed to physical sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 674–681, 2014. Elsevier Ltd.

SULEIMAN, A R; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. Effect of surface treatment on durability of concrete exposed to physical sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 674–681, 2014. Elsevier Ltd.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TIKALSKY, Paul J.; ROY, Della; SCHEETZ, Barry. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. **Cement and Concrete Research**, nº32, 2002, p.1239-1246.

KRAINCIK, V. B. D; DJUREKOVIC, A. **Concrete Corrosion in a Nitrogen Fertilizer Plant,** Durability of building Materials and Components, ASTM STP 691. P. J, Serede and G. G. Litvan. Eds., American Society for Testing and Materials. 1980. Pp. 397- 409.

VERA, R.; VILLARROEL, M.; CARVAJAL, A. M.; VERA, E.; ORTIZ, C. Corrosion products of reinforcement in concrete in marine and industrial environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 467–474, 2009.

UNITED, F. AND A. O. OF THE. World fertilizer trends and outlook to 2020. **Food and Agriculture Organization of United Nations**, p. 38, 2017.

VERA, R.; VILLARROEL, M.; CARVAJAL, A. M.; VERA, E.; ORTIZ, C. Corrosion products of reinforcement in concrete in marine and industrial environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 467–474, 2009.

VIPULANANDAN, C., J. L. Film model for coated cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 12, p. 1931–1936, 2002.

VIPULANANDAN, C.; LIU, J. Performance of polyurethane-coated concrete in sewer environment. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 9, p. 1754–1763, 2005.

WANG, X.; PAN, Z.; SHEN, X.; LIU, W. Stability and decomposition mechanism of ettringite in presence of ammonium sulfate solution. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 786–793, 2016. Elsevier Ltd.

WANG, X.; PAN, Z. Chemical changes and reaction mechanism of hardened cement paste–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O system. **Construction and Building Materials**, v. 152, 2017, p. 434–443.

W.CHENG, T. P.; LEE, J. . T. CORROSION OF REINFORCEMENTS IN ARTIFICIAL SEA WATER AND CONCENTRATED SULFATE SOLUTION. **Cement and Concrete Research.**, v. 20, n. c, p. 243–252, 1990.

XU, J.; TAN, Q.; MEI, Y. Corrosion protection of steel by Mg-Al layered double hydroxides in simulated concrete pore solution: Effect of SO42-. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108223, 2019. Elsevier Ltd.

XU, P.; JIANG, L.; GUO, M. Z.; et al. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 352–359, 2019. Elsevier Ltd.

ZHANG, L.; NIU, D.; WEN, B.; FU, Q.; ZHANG, Y. Corrosion rate models of reinforcement in modified coral aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123099, 2021. Elsevier Ltd.

ZHOU, C.; ZHU, Z.; WANG, Z.; QIU, H. Deterioration of concrete fracture toughness and elastic modulus under simulated acid-sulfate environment. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 490–499, 2018. Elsevier Ltd.