

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANALIET CALVO VALDÉS

ATAQUE INTERNO POR SULFATO: PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA  
CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO MATERIAL CIMENTÍCIO

CURITIBA  
2023

ANALIET CALVO VALDÉS

ATAQUE INTERNO POR SULFATO: PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA  
CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO MATERIAL CIMENTÍCIO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Área de concentração em Materiais e Estruturas, Departamento de Construção Civil, Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Marcelo H. F. de Medeiros  
Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Peralisi  
Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Paula Brandão Capraro

CURITIBA  
2023

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

Valdés, Analiet Calvo

Ataque interno por sulfato: parâmetros que influenciam na cinética do processo de degradação do material cimentício / Analiet Calvo Valdés. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros

Coorientadores: Ricardo Pieralisi ; Ana Paula Brandão Capraro

1. Cimento. 2. Sulfatos. 3. Porosidade. 4. Umidade. 5. Oxigênio. 6. Temperatura. 7. Aço - corrosão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. IV. Pieralisi, Ricardo. V. Capraro, Ana Paula Brandão. VI. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## 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 **ANALIET CALVO VALDÉS** intitulada: **ATAQUE INTERNO POR SULFATO: PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO MATERIAL CIMENTÍCIO**, 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, 02 de Agosto de 2023.

Assinatura Eletrônica

03/08/2023 21:54:39.0

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/08/2023 12:20:57.0

ENIO JOSÉ PAZINI FIGUEIREDO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS)

Assinatura Eletrônica

14/08/2023 09:29:27.0

FERNANDA WANDERLEY CORRÊA DE ARAÚJO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE  
PERNAMBUCO)

Assinatura Eletrônica

04/08/2023 15:33:27.0

ELIANA CRISTINA BARRETO MONTEIRO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE PERNAMBUCO)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcelo H. F. de Medeiros, Prof. Dr. Ricardo Pieralisi e Prof. Dra. Ana Paula Brandão Capraro, pela disponibilidade, interesse e empenho dedicados à pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica pela ajuda no laboratório, principalmente ao Théo F. de Andrade.

Aos meus colegas de pós-graduação, Gustavo Macioski, Giovana Costa Réus, Eloise Langaro, Jayson Pereira Godinho, e Monalisa Coelho Martins pelo apoio durante os ensaios.

Ao grupo de pesquisa Patologia e Reabilitação das Construções, pelo suporte durante o estudo.

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

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio na obtenção de imagens.

Agradeço ao programa de pós-graduação em engenharia de construção civil da universidade federal do Paraná (PPGECC/UFPR), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e, ao Projeto de pesquisa na área de segurança de barragens em parceria com a Agência Nacional de Águas (ANA).

A minha família pelo apoio incondicional.

“Portanto, já que estamos recebendo um Reino inabalável, sejamos agradecidos e, assim, adoremos a Deus de modo aceitável, com reverência e temor”.  
Hebreus 12:28

## RESUMO

O ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto pode ter início com a liberação de íons sulfatos no interior do material cimentício devido à oxidação de minerais sulfetados presentes nos agregados, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Esses íons sulfatos reagem com os aluminatos presentes no cimento Portland hidratado, formando compostos expansivos. Essa reação resulta em variação dimensional, aumento de tensões internas e fissuração do concreto, comprometendo sua durabilidade e desempenho estrutural. Nas últimas décadas, vários trabalhos têm se concentrado no estudo da reação sulfática interna (RSI). No entanto, ainda existem muitos aspectos a serem explorados, como as condições em que ocorre a degradação, o impacto dos compostos expansivos no concreto e as técnicas de diagnóstico. O objetivo principal deste estudo foi investigar a influência dos fatores de exposição e das propriedades dos compostos cimentícios na taxa de progressão do ataque interno de sulfatos. Foram estabelecidos objetivos específicos, incluindo a avaliação da influência da temperatura, do consumo de cimento, e da porosidade na degradação causada pelos sulfatos. Além disso, foram realizadas análises da corrosão em concreto armado afetado pela RSI há 8 anos, e a aplicação de modelos de previsão de vida útil. Os resultados indicaram que a temperatura de exposição de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  na condição de imersão areada aceleraram significativamente as reações associadas à RSI promovendo a expansão do material. O critério de expansão adotado, com limite inferior de 0,03% e limite superior de 0,1% aos 90 dias, mostrou-se adequado para descrever a variação dimensional observada. Portanto, sugere-se o estudo de um método de teste para avaliação do potencial deletério de agregados contaminados por sulfetos, com a configuração de ensaio avaliada neste trabalho (imersão areada a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ). Essa configuração aproxima-se das condições de exposição em campo da maioria das estruturas, incluindo as barragens, e conseqüentemente é passível de reprodução, podendo contribuir para a escolha adequada de materiais em obras distantes de centros urbanos, onde a disponibilidade de insumos é limitada. Verificou-se que a incorporação de ar nos concretos pode auxiliar na acomodação dos produtos expansivos, reduzindo a taxa de expansão resultante da RSI. Constatou-se a existência de uma correlação positiva entre o consumo de cimento e a taxa de expansão dos concretos, associada à reserva alcalina do concreto e o volume de pasta. As análises visuais, realizadas com auxílio de microscópio e software de análise, complementaram a avaliação da variação dimensional, permitindo identificar e quantificar as manifestações macroscópicas da RSI. As medições de resistividade elétrica e densidade de corrente de corrosão revelaram um nível insignificante de corrosão após 8 anos de monitoramento. No entanto, os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram inferiores a  $-350\text{ mV}$ , indicando alta probabilidade de corrosão. Destacou-se que a classificação da norma ASTM C876 (2015) deve ser considerada apenas como referência, pois não apresenta faixas específicas para o caso do ataque interno de sulfatos, sendo mais relevante a avaliação dos valores de  $E_{\text{corr}}$  ao longo do tempo. Por fim, foi constatado que alterações nos dados de  $i_{\text{corr}}$  podem impactar as projeções de perda de seção ao longo do tempo, enfatizando a importância da avaliação contínua da vida útil das estruturas afetadas pela RSI.

**Palavras-Chave:** Ataque interno por sulfatos, agregado contaminado, temperatura, porosidade, consumo de cimento, corrosão, pirita.

## ABSTRACT

Internal sulfate attack in concrete structures can begin with the release of sulfate ions within the cementitious material due to the oxidation of sulfide minerals present in aggregates, such as pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). These sulfate ions react with the aluminates in hydrated Portland cement, forming expansive compounds. This reaction results in dimensional changes, increased internal stresses, and cracking of the concrete, compromising its durability and structural performance. In recent decades, numerous studies have focused on the investigation of internal sulfate attack (ISA). However, there are still many aspects to be explored, including the degradation conditions, the impact of expansive compounds on concrete, and diagnostic techniques. The main objective of this study was to investigate the influence of exposure factors and cementitious compound properties on the rate of internal sulfate attack. Specific objectives were established, including evaluating the effects of temperature, cement consumption, and porosity on sulfate-induced degradation. Additionally, corrosion analyses were conducted on reinforced concrete affected by ISA for 8 years, along with the application of service life prediction models. The results indicated that exposure temperature of 40 °C in a saturated condition significantly accelerated the reactions associated with ISA, leading to material expansion. The expansion criterion adopted, with a lower limit of 0.03% and an upper limit of 0.1% at 90 days, proved suitable for describing the observed dimensional variation. Therefore, it is suggested to study a testing method for assessing the deleterious potential of sulfide-contaminated aggregates using the test configuration evaluated in this work (saturated condition at 40 °C). This configuration closely approximates the field exposure conditions of most structures, including dams, and is reproducible, thus contributing to the appropriate selection of materials in remote construction sites with limited availability of resources. It was found that incorporating air in concrete can assist in accommodating the expansive products, reducing the expansion rate resulting from ISA. A positive correlation was observed between cement consumption, expansion rate, alkaline reserve of the concrete, and paste volume. Visual analyses conducted using microscopy and analysis software complemented the evaluation of dimensional variation, enabling the identification and quantification of macroscopic manifestations of ISA. Measurements of electrical resistivity and corrosion current density revealed insignificant corrosion levels after 8 years of monitoring. However, the  $E_{\text{corr}}$  values were below -350 mV, indicating a high probability of corrosion. It should be emphasized that the classification of ASTM C876 (2015) should be considered only as a reference, since it does not provide specific ranges for internal sulfate attack. Instead, evaluating the  $E_{\text{corr}}$  values over time is more relevant. Finally, it was observed that changes in  $i_{\text{corr}}$  data can impact the long-term section loss projections, underscoring the importance of continuous evaluation of the service life of structures affected by ISA.

**Keywords:** Internal sulfate attack, contaminated aggregate, temperature, porosity, cement consumption, corrosion, pyrite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vazamentos, manchas e desintegração do concreto (A) no interior da galeria e (B) na face. ....	30
Figura 2: (A) Pilar e (B) Parede da Barragem de Graus, na Espanha. ....	32
Figura 3: Barragem de Rumedo – Fase a Jusante. ....	33
Figura 4: Condição de temperatura para avaliação do ataque interno por sulfatos no laboratório. Trabalhos publicados de 1975 a 2021. ....	48
Figura 5: Condição de umidade para avaliação do ataque interno por sulfatos no laboratório. Trabalhos publicados de 1975 a 2021. ....	50
Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental de avaliação da temperatura como fator de aceleração na RSI. ....	53
Figura 7: Difratoograma de raios-X da cinza volante. ....	55
Figura 8: Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2022). ....	55
Figura 9: Curva granulométrica do agregado graúdo conforme NBR 7211 (2022). ....	56
Figura 10: Material contaminado utilizado em substituição do agregado miúdo -Pirita. ....	56
Figura 11: Curva granulométrica da pirita. ....	57
Figura 12: Difratoograma de raios-X do material empregado como contaminantes. ....	58
Figura 13: Corpos de prova de (10x20) cm cortados em fatias de (10x2,5) cm. ....	60
Figura 14: Condição de exposição das amostras estudadas. ....	61
Figura 15: (A) Aparelho para as medidas de expansão. (B) Medidas de expansão. ....	62
Figura 16: (A) Amostras imersas para saturação. (B) Amostras na água em ebulição. (C) Banho maria SL 155/22. ....	67
Figura 17: (A) Corpo de prova com a superfície polida; (B) Quadriculado desenhado; (C) Microscópio com o corpo de prova posicionado. ....	69
Figura 18: Resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos (10 x 20 cm) aos 28 dias de cura submersa. ....	71
Figura 19: Índice de vazios dos concretos antes e após o monitoramento. ....	71
Figura 20: Absorção de água por imersão dos concretos antes e após o monitoramento. ..	72
Figura 21: Variação de massa dos corpos de prova expostos a 20 °C. ....	73
Figura 22: Variação de massa dos corpos de prova expostos a 40 °C. ....	74
Figura 23: Variação dimensional do concreto, em imersão, exposto a 20 °C. ....	75
Figura 24: Variação dimensional do concreto, em imersão, exposto a 40 °C. ....	76
Figura 25: Variação dimensional versus teor de contaminação por SO <sub>3</sub> . ....	79
Figura 26: (A) Corpo de prova no. 1 da série com 2% de SO <sub>3</sub> . (B) Área manchada. (C) Corpo de prova no. 4 da série 5% de SO <sub>3</sub> exposto a U.R.100%. (D) Área manchada .....	80
Figura 27: Características petrográficas no corpo de prova de série com 2% de SO <sub>3</sub> . ....	81
Figura 28: Características petrográficas nos corpos de prova da série com 5% de SO <sub>3</sub> . ....	81
Figura 29: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 40°C e imersão. (A) Série - 2% de SO <sub>3</sub> . (B) Série - 5% de SO <sub>3</sub> . (C) Série - 0% de SO <sub>3</sub> . ....	83
Figura 30: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 20°C e imersão. (A) Série - 2% de SO <sub>3</sub> . (B) Série - 5% de SO <sub>3</sub> . (C) Série - 0% de SO <sub>3</sub> . ....	84
Figura 31: Número de trabalhos após a segunda filtragem e processo de seleção. ....	89
Figura 32: Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2022). ....	92
Figura 33: Resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos (10 x 20 cm) dos concretos com e sem incorporador de ar aos 28 dias de cura submersa. ....	95
Figura 34: (A) Índice de vazios dos materiais com e sem aditivo incorporador de ar (IA), antes e depois da exposição à imersão a 40 °C. (B) Redução percentual do I <sub>v</sub> . ....	96

Figura 35: Absorção de água por imersão dos materiais com e sem aditivo incorporador de ar (IA), antes e depois da exposição à imersão a 40 °C. ....	97
Figura 36: Variação de massa dos concretos nas séries com e sem incorporador de ar (IA). ....	98
Figura 37: Variação dimensional do concreto nas séries sem e com aditivo incorporador de ar (IA).....	101
Figura 38: Variação dimensional versus teor de contaminação por SO <sub>3</sub> . ....	104
Figura 39: (A) Porcentagem de área manchada nos concretos com e sem aditivo incorporador de ar. (B) Variação dimensional versus área com manchas de oxidação. ....	105
Figura 40: Índice de danos DRI dos concretos com e sem incorporador de ar.....	106
Figura 41: (A), (B) e (C) Características petrográficas nos concretos com 2% de SO <sub>3</sub> sem aditivo incorporador de ar. (D), (E) e (F) Concretos com 2% de SO <sub>3</sub> com aditivo.....	107
Figura 42: (A) Características petrográficas nos concretos com 5% de SO <sub>3</sub> sem aditivo incorporador de ar. (B) Concretos com 5% de SO <sub>3</sub> com aditivo.....	108
Figura 43: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 40°C e imersão. Figuras A, B e C – concreto com incorporador de ar na ordem 2%, 5% e 0% de SO <sub>3</sub> , respectivamente. Figuras D, E e F – concreto sem incorporador de ar na ordem 2%, 5% e 0% de SO <sub>3</sub> . ....	109
Figura 44: Espectro de EDS da região sinalizada na Figura 42(c) aos 112 dias. ....	111
Figura 45: Microestrutura dos concretos em função do teor de contaminante empregado. Figuras A e B – concreto com incorporador de ar na ordem 2% e 5% de SO <sub>3</sub> , respectivamente. Figuras C e D – concreto sem incorporador de ar na ordem 2% e 5% de SO <sub>3</sub> , respectivamente. ....	111
Figura 46: (A) Amostra de argamassa moída. (B) Pó obtido por peneiramento. (C) Suspensão aquosa. ....	123
Figura 47: pHmetro para medição do pH das soluções alcalinas. ....	123
Figura 48: Medição indireta do pH das argamassas.....	129
Figura 49: Resistência à compressão dos concretos estudados em função do grau de contaminação por pirita sem aceleração da RSI aos 28 dias. ....	130
Figura 50: Absorção de água por capilaridade dos concretos com 150 kg/m <sup>3</sup> e com 333 kg/m <sup>3</sup> .....	132
Figura 51: Concentração de sólidos pelo método de Wong and Kwan (2008). ....	133
Figura 52: (A) e (C) Pasta do concreto com C=150 kg/m <sup>3</sup> e a/agl = 0,22). (B) e (D) Pasta do concreto com C=333 kg/m <sup>3</sup> e a/agl = 0,280.....	134
Figura 53: (A) Pasta de cimento do concreto com C=333 kg/m <sup>3</sup> e a/agl = 0,28. (B) Pasta de cimento do concreto C=150 kg/m <sup>3</sup> preparada com a/agl = 0,22. (C) Pasta de cimento do concreto com C = C=150 kg/m <sup>3</sup> preparada com a/agl = 0,60. ....	135
Figura 54: Massa específica dos concretos estudados no estado fresco. ....	136
Figura 55: Índice de vazios dos materiais estudados com C = 150 kg/m <sup>3</sup> e C=333 kg/m <sup>3</sup> . ....	137
Figura 56: Absorção de água por imersão dos materiais estudados com C = 150 kg/m <sup>3</sup> e C=333 kg/m <sup>3</sup> . ....	137
Figura 57: Variação de massa dos concretos com consumo de aglomerante de 150 kg/m <sup>3</sup> e 333 kg/m <sup>3</sup> exposta a imersão a 40 °C. ....	138
Figura 58: Variação dimensional dos concretos com consumo de aglomerante de 150 kg/m <sup>3</sup> e 332 kg/m <sup>3</sup> expostos a imersão a 40 °C.....	141
Figura 59: Porcentagem de área manchada nos concretos com consumo de cimento de 150 e 333 kg/m <sup>3</sup> .....	143
Figura 60: Índice de danos DRI dos concretos 150 kg/m <sup>3</sup> e 333 kg/m <sup>3</sup> . ....	144

Figura 61: Características petrográficas nos concretos com 2% de SO <sub>3</sub> . (A) e (B) Consumo de cimento de 150 kg/m <sup>3</sup> . (C) e (D) Consumo de cimento 333 kg/m <sup>3</sup> .....	145
Figura 62: Características petrográficas nos concretos com 5% de SO <sub>3</sub> . (A) e (B) Consumo de cimento de 150 kg/m <sup>3</sup> . (C) e (D) Consumo de cimento 333 kg/m <sup>3</sup> .....	146
Figura 63: Imagens obtidas por MEV nos concretos com C = 150 kg/m <sup>3</sup> . A – série 2% de SO <sub>3</sub> ; B – série 5% de SO <sub>3</sub> ; C – série REF.....	146
Figura 64: (A) Aparência dos corpos de prova. (B) Pesagem das amostras. (C) Equipamento Gecor 10.....	152
Figura 65: (A) Perfuratriz diamantada HILTI DD 120 utilizada para a extração dos testemunhos. (B) Testemunhos extraídos.....	155
Figura 66: (A) Massa dos prismas que sofreram os efeitos da condição de ciclagem; (B) Massa dos prismas que permaneceram submersos. ....	160
Figura 67: Índice de vazios obtido nos concretos aos oito anos de idade. ....	162
Figura 68: Capacidade de absorção de água por capilaridade aos oito anos de idade. ....	163
Figura 69: (A) Resistividade elétrica dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Resistividade elétrica dos concretos que permaneceram submersos. ....	164
Figura 70: (A) Evolução da resistividade elétrica dos concretos na condição de ciclagem. (B) Evolução da resistividade elétrica dos concretos na condição submersa aerada.....	165
Figura 71: (A) Potencial de corrosão dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Potencial de corrosão dos concretos submetidos na condição submersa aerada.....	166
Figura 72: (A) Evolução do E <sub>corr</sub> dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Evolução do E <sub>corr</sub> dos concretos que permaneceram submersos. ....	168
Figura 73: (A) Potencial de corrosão após 8 anos no estado semi-saturado (12h) dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Potencial de corrosão após 8 anos no estado semi-saturado (12h) dos concretos que permaneceram submersos.....	170
Figura 74: (A) Densidade de corrente de corrosão dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Densidade de corrente de corrosão dos concretos que permaneceram submersos. ....	173
Figura 75: (A) Evolução da i <sub>corr</sub> dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Evolução da i <sub>corr</sub> dos concretos que permaneceram submersos.....	175
Figura 76: Perda de seção do aço da armadura dos concretos submetidos à condição de ciclagem, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990): (A) com dados de i <sub>corr</sub> aos 4 anos; (B) com dados de i <sub>corr</sub> aos 8 anos. ....	177
Figura 77: Perda de seção do aço da armadura dos concretos que permaneceram submersos, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990): (A) com dados de i <sub>corr</sub> aos 4 anos. (B) com dados de i <sub>corr</sub> aos 8 anos. ....	177
Figura 78: Tempo para abertura de fissura nos concretos submetidos à condição de ciclagem segundo a EN 1992-1-1 (CEN, 2004): (A) com base nos valores de i <sub>corr</sub> aos 4 anos; (B) com base nos valores de i <sub>corr</sub> aos 8 anos.....	181
Figura 79: Tempo para abertura de fissura nos concretos submetidos à condição submersa aerada segundo a EN 1992-1-1 (CEN, 2004): (A) com base nos valores de i <sub>corr</sub> aos 4 anos; (B) com base nos valores de i <sub>corr</sub> aos 8 anos.....	181

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura média nos últimos cinco anos. ....	49
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do cimento CPV - ARI, conforme disponibilizado pelo fabricante. ....	53
Tabela 3: Propriedades químicas da composição de aglomerante formada por 65% de CP V-ARI e 35% de Cinza volante. ....	54
Tabela 4: Caracterização química da cinza volante. ....	54
Tabela 5: Caracterização do agregado miúdo. ....	55
Tabela 6: Caracterização do agregado graúdo. ....	56
Tabela 7: Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X. ....	57
Tabela 8: Composição Mineralógica. ....	58
Tabela 9: Proporção em massa, aplicada em cada série do estudo. ....	59
Tabela 10: Trabalhos experimentais que avaliaram a expansão produto da RSI. ....	64
Tabela 11: Intervalos de expansão. ....	65
Tabela 12: Fatores de ponderação DRI. ....	70
Tabela 13: Porcentagem de manchas nos concretos estudados. ....	80
Tabela 14: Análise química elementar dos concretos após a exposição à temp. de 40°C. .	83
Tabela 15: Análise química elementar dos concretos após a exposição à temp. de 20°C. .	85
Tabela 16: Análise química elementar dos concretos 333 kg/m <sup>3</sup> IA. ....	110
Tabela 17: Resumo de estudos recentes sobre ataque interno de sulfatos e fatores de influência relacionados com a dosagem do concreto. ....	117
Tabela 18: Propriedades químicas da composição de aglomerante formada por 10% de CP V-ARI + 35% de Cinza volante e 55% de fíler calcário. ....	119
Tabela 19: Caracterização química do fíler calcário por fluorescência de raios-X. ....	120
Tabela 20: Proporção em massa aplicados em cada série de estudo. ....	120
Tabela 21: Densidade de massa das pastas conforme a norma NBR 13278 (2005). ....	134
Tabela 22: Análise química elementar dos concretos 150 kg/m <sup>3</sup> . ....	147
Tabela 23: Critérios para avaliação do $E_{corr}$ . ....	156
Tabela 24: Critério de avaliação da $i_{corr}$ . ....	157
Tabela 25: Critérios de avaliação da resistividade elétrica do concreto. ....	156
Tabela 26: Valores de resistência mecânica dos concretos avaliados após 28 dias de cura por imersão. ....	160
Tabela 27: Correlação linear entre a $i_{corr}$ e o $E_{corr}$ durante o monitoramento. ....	175
Tabela 28: Tempo em anos para que ocorra uma perda de seção significativa. ....	178
Tabela 29: Tempo para abrir uma fissura a partir do valor de $i_{corr}$ aos 4 e 8 anos. ....	182

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
1.1 PROBLEMA DA PESQUISA	14
1.2 HIPÓTESE	17
1.3 OBJETIVO	18
1.4 JUSTIFICATIVA	18
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO	24
1.6 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO	24
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 ATAQUE INTERNO DE SULFATOS	25
2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM NA CINÉTICA DO ATAQUE INTERNO DE SULFATO (RSI)	28
2.2.1 OXIGÊNIO	28
2.2.2 UMIDADE	29
2.2.3 TEMPERATURA	31
2.3 ESTUDOS RECENTES NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)	35
2.4 CORRELAÇÃO ENTRE POROSIDADE, RESISTÊNCIA E TEOR DE ELEMENTOS SULFETADOS	37
2.5 INFLUÊNCIA DO BAIXO CONSUMO DE AGLOMERANTES NA RSI E USO DE ADIÇÕES NA RSI.	40
3. EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DO RSI	47
3.1 INTRODUÇÃO	47
3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL	51
3.2.1 Caracterização dos materiais	53
3.2.2 Moldagem e cura das amostras	58
3.2.3 Condições de exposição	60
3.2.4 Caracterização do comportamento da macro-escala	61
3.2.5 Ensaio de resistência à compressão axial	65
3.2.6. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS).	66
3.2.7 Ensaio de porosidade aparente	67
3.2.8 Tratamento de imagem e DRI	68
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
3.3.1 Resistência mecânica	70
3.3.2 Porosidade aparente e absorção de água por imersão	71
3.3.3 Variação de massa e dimensional	73
3.3.4 Análise por imagem e DRI	79

3.3.5 MEV e EDS	82
3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	85
4. O PAPEL DA POROSIDADE NO ATAQUE INTERNO DE SULFATOS	87
4.1 INTRODUÇÃO	87
4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL	89
4.2.2 Moldagem e cura das amostras	92
4.2.4 Ensaio de porosidade aparente	93
4.2.5 Ensaio de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS).	94
4.2.6 Tratamento de imagem e DRI	94
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
4.3.1 Resistência à compressão axial	94
4.3.2 Porosidade aparente e absorção de água por imersão.	95
4.3.3 Variação de massa e dimensional	98
4.3.4 Análise por imagem e DRI	104
4.3.5 MEV e EDS	108
4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	112
5. EFEITO DA VARIAÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DO CONCRETO NA RSI.	114
5.1 INTRODUÇÃO	114
5.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL	118
5.2.1 Caracterização dos materiais	119
5.2.2 Moldagem, cura e condições de exposição	120
5.2.3 Caracterização do comportamento da macro-escala	120
5.2.4 Ensaio de porosidade aparente	121
5.2.5 Método para estimar o pH	121
5.2.6 Resistência à compressão e absorção por capilaridade	124
5.2.7 Método de empacotamento por via úmida - Método Wong e Kwan (2008)	125
5.2.8 Densidade de massa real	127
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
5.3.1 Valor de pH estimado	128
5.3.2 Resistência à compressão e absorção de água por capilaridade	130
5.3.3 Teor de vazios ( $\epsilon$ ) e concentração de sólidos ( $\Phi$ ) pelo método Wong and Kwan (2008)	132
5.3.4 Densidade de massa das pastas pela NBR 13278 (2005).	134
5.3.5 Porosidade aparente e absorção de água por imersão	136
5.3.6 Variação de massa e dimensional	137

5.3.7 Análise por imagem e DRI	143
5.3.8 MEV e EDS	146
5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	148
6. ESTADO DA ARMADURA EM CONCRETOS CONTAMINADOS COM PIRITA APÓS OITO ANOS.	150
6.1 INTRODUÇÃO	150
6.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL	151
6.2.1 Controle de massa	154
6.2.2 Índice de vazios e absorção de água por capilaridade	154
6.2.3 Parâmetros eletroquímicos avaliados	155
6.2.3.1 Resistividade elétrica do concreto (R)	155
6.2.3.1 Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).	156
6.2.3.2 Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ )	156
6.2.4 Modelo de previsão de vida útil	157
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
6.3.1 Controle de massa	160
6.3.2 Índice de vazios e absorção de água por capilaridade	161
6.3.3 Resistividade elétrica	163
6.3.4 Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ )	166
6.3.5 Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ )	172
6.4 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DO CONCRETO ARMADO	176
6.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	183
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESES	186
7.1 Sugestões de trabalhos futuros	188
7.2 Publicações resultantes da atuação no doutorado	189
8. REFERÊNCIAS	190

## 1.INTRODUÇÃO

A constatação de maciços rochosos contendo sulfetos em sítios geológicos de implantação de usinas hidrelétricas no Brasil constitui um desafio tecnológico e logístico, já que fatores econômicos e até mesmo ambientais, pesam muito no momento da escolha dos materiais para a construção dessas obras de grande porte. Nesses casos, o cenário ideal é aproveitar o próprio material rochoso, extraído no sítio de implantação, como agregado no concreto ou elemento constituinte. No entanto, até o momento, as normas técnicas a respeito de agregado contendo sulfetos não recomendam a utilização desse tipo de agregado (GOMIDES, 2009), ou limitam o teor máximo de contaminação, sendo esse muito a favor da segurança.

Por exemplo, a norma francesa NF P18-540 (1997), e o Comitê americano de concreto, ACI 201-R1 (1991), determinam um teor máximo de contaminação, em função da quantidade de enxofre disponível no mineral pela massa total dos agregados empregados nas misturas. Contudo, os teores são divergentes entre si, enquanto a norma francesa limita a utilização em 1% de  $SO_3$ , o comitê americano permite a metade desse teor (0,5% de  $SO_3$ ). Por sua vez, a norma brasileira NBR 7211 (2009), limita a utilização de agregados com contaminação natural por sulfatos, em 0,1% de  $SO_4$  com relação a massa total do agregado. O teor apresentado, se aplicado um fator estequiométrico para a transformação de  $SO_4$  em  $SO_3$ , seria igual a 0,121% de  $SO_3$  da massa total de agregados, valor este inferior ao apresentado pelas duas outras recomendações citadas anteriormente (CAPRARO, 2019).

O ataque interno de sulfatos tem seu início na liberação dos íons sulfatos ( $SO_4$ ) no interior do material de origem cimentícia, a partir da oxidação dos minerais sulfetados presentes nos agregados, como a pirita ( $FeS_2$ ) e a pirrotita ( $FeS$ ), sendo essa a principal fonte de origem interna (RODRIGUES et al., 2012) desses agentes agressivos. Na sequência, a reação química entre os sulfatos liberados no processo de oxidação e os aluminatos do cimento Portland hidratado, produz compostos expansivos, como etringita secundária. A formação desses compostos leva à variação dimensional, aumento das tensões internas e fissuração do concreto, comprometendo assim o comportamento e a durabilidade das estruturas (OLIVEIRA et al., 2013). O mecanismo de degradação descrito também é conhecido como reação sulfática interna (RSI).

Os principais indícios associados à RSI são fissurações em mapa bem orientadas, manchas superficiais de cor marrom devido à oxidação dos sulfetos e formação de hidróxido de ferro, manchas esbranquiçadas (eflorescências) devido aos produtos formados, redução de pH, intumescimento do concreto e em estados mais avançados de degradação, enfraquecimento e deslocamento do concreto (CASANOVA et al., 1996; HASPARYK et al., 2003; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009). Araújo (2008) cita, ainda, que onde há a presença de armadura, a fissuração pode ser orientada na direção do aço.

No início dos anos 80, surgiram estudos específicos sobre a degradação do concreto devido à presença de sulfetos de ferro nos agregados (KHELIL, 2014). Desde então, esse tema tem sido amplamente investigado (SCHMIDT et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013). No entanto, é um campo de estudo relativamente novo em comparação com mecanismos de deterioração como a reação álcali-agregado (RAA) e o ataque externo de sulfatos (CASANOVA et al., 1997; CENTURIONE et al., 2003; PEREIRA et al., 2014), portanto ainda há muito a ser explorado.

Nos últimos 15 anos, diversos estudos têm se concentrado no ataque interno de sulfatos. No entanto, as condições nas quais ocorre a degradação, o impacto dos compostos expansivos no concreto e as técnicas de diagnóstico ainda são objeto de debate intenso (GENOVÉS et al., 2017; CAPRARO, 2019). Além disso, a falta de métodos de ensaios padronizados para avaliar o potencial de danos causados por agregados contendo sulfetos e as possíveis implicações desse mecanismo de degradação na durabilidade dos materiais de base cimentícia são aspectos destacados.

## 1.1 PROBLEMA DA PESQUISA

Ao longo dos anos, o estudo do ataque por sulfatos revelou sua natureza complexa, resultando na formulação de várias teorias conflitantes sobre seu mecanismo (PEREIRA, 2015). Nesse contexto, diversas pesquisas foram realizadas para desenvolver testes de laboratório capazes de avaliar o potencial de danos dos agregados contendo sulfetos de ferro. Alguns desses estudos buscaram determinar o valor máximo de sulfetos de ferro nos agregados considerado seguro para o concreto (HAGERMAN e ROOSAAR 1955; BÉRARD et al., 1975; OBERHOLSTER(a) et al., 1984; CHINCHÓN(a) et al., 1990; SCHMIDT et al., 2011). Essas investigações são motivadas principalmente por dois fatores essenciais: a significativa contribuição

dos agregados, que representam entre 70% e 80% do volume total do concreto, tornando-os insumos de extrema importância; e a considerável variação volumétrica resultante da oxidação dos minerais sulfetados presentes nos agregados (CASANOVA et al., 1996; BOSCH, 2009).

Outros estudos tentaram recriar, em laboratório, as condições e os mecanismos que levam à deterioração do concreto, a fim de identificar agregados sulfetados deletérios (OBERHOLSTER(b) et al., 1984; CHINCHÓN(b) et al., 1990; CHINCHÓN(a) et al., 1990; SCHMIDT et al., 2011). Entre os estudos recentes o uso adaptado do ensaio de variação dimensional linear (VDL) é frequente, além de ensaios de resistência mecânica e microestruturais (MEV/EDS e DRX) (DOBROVOLSKI, 2021). Porém, existe divergência enquanto à duração dos testes e as condições de exposição consideradas, isto é, temperatura e umidade relativa externa (U.R.), além do tempo de duração desses testes. Portanto, o estudo das variáveis relacionadas ao processo ainda é necessário.

Há necessidade também de desenvolver critérios de falha e parâmetros que permitam uma previsão do ataque de sulfato nas estruturas em ambientes naturais no futuro. Pois, a maioria dos testes desenvolvidos são baseados em expansão de barras de argamassa submetidas a determinada condição de umidade e, a máxima variação de comprimento destas barras é avaliada em função de critérios de aceitação estabelecidos pelas normas existentes para o ataque por sulfatos de origem externa (MARCIANO, 1993; HOPPE FILHO et al., 2015; PEREIRA, 2015; CAPRARO, 2016; GENOVÉS et al., 2017; DOBROVOLSKI et al., 2021). Em alguns casos são considerados os critérios de falhas padronizados para a reação álcalis-agregado (RAA) (GOMIDES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2015; SANSANA et al., 2017).

Além disso, é importante destacar que os estudos sobre o mecanismo de degradação também se concentram no uso de argamassa e pasta de cimento como materiais de estudo (DOVROSLKI, 2021). No entanto, os dados de expansão obtidos por esses ensaios não são suficientes para extrapolar os resultados e avaliar a evolução do mecanismo em estruturas de concreto reais. Portanto, é necessário ampliar o escopo do estudo para incluir o concreto como objeto de pesquisa, a fim de aperfeiçoar as metodologias propostas e, principalmente, compreender o desenvolvimento das reações de oxidação e ataque de sulfatos no concreto. Essa abordagem mais abrangente será fundamental para obter uma compreensão mais

completa dos efeitos e comportamentos desses mecanismos de degradação em aplicações práticas.

Além disso, os conhecimentos técnicos e científicos sobre o efeito de agregados contaminados em diferentes tipos de concreto, com variações nos consumos de cimento ou índices de vazios, desempenham um papel fundamental na avaliação da vida útil de estruturas sujeitas ao mecanismo de deterioração em questão. Esses conhecimentos, adquiridos em laboratório, podem ser aplicados nas tecnologias de concreto empregadas em obras de grande porte, que atualmente consideram dosagens com consumos de cimento entorno de  $100 \text{ kg/m}^3$  (GOTO et al., 2017; SOUZA, 2017), consumos esses inferiores aos utilizados em concretos convencionais. Portanto, estudos que busquem avaliar o comportamento do ataque em materiais com esses baixos consumos são essenciais para avançar o conhecimento sobre esse mecanismo deteriorante. Dessa forma, será possível aprimorar as diretrizes de projeto e as práticas de construção, garantindo a durabilidade e a eficiência das estruturas de concreto.

Por fim, um estudo da corrosão em estruturas de concreto do ponto de vista da presença de sulfato não só é interessante senão necessário, uma vez que agregados contaminados com sulfetos estão disponíveis e existem diferenças no mecanismo de ataque do agente agressivo em função do teor de sulfatos liberados na matriz do concreto (LIU et al., 2018a). A contaminação por sulfato pode influenciar a passivação do aço e induzir o início da corrosão mesmo sem alterações mecânicas significativas no concreto, já que uma das consequências da RSI é o consumo da portlandita, material responsável por manter o pH da matriz e proteger o reforço (ALONSO et al., 1996). No entanto, os estudos relacionados à corrosão em estruturas de concreto geralmente analisam o fenômeno sob o ponto de vista da carbonatação ou concentração crítica de cloretos (ABDELATIF et al., 2018). Se tem conhecimento de apenas duas pesquisas avaliaram o fenômeno da corrosão em concretos contaminados com minerais sulfetados Elmoaty (2018) e Capraro et al. (2021).

Nesse contexto, no presente trabalho, questiona-se: quais são os fatores que exercem maior influência no processo de degradação do material cimentício submetido à RSI? Qual é o papel da porosidade frente ao ataque por sulfatos derivado da presença de sulfetos de ferro na mistura de concreto? Quais mudanças poderiam ser observadas em misturas cimentícias dosadas com diferentes consumos de aglomerante? Como o teor de contaminação afeta a formação do filme passivo no

concreto armado afetado pela RSI? Como se comportam os parâmetros eletroquímicos diante à variação do teor de umidade de concretos afetados pela RSI?

## 1.2 HIPÓTESE

Este trabalho amplia o escopo de estudos e pretende contribuir para a padronização das condições de exposição dos testes laboratoriais, isto é: temperatura, umidade relativa externa e fornecimento de oxigênio. Busca também, por meio do monitoramento e de ensaios, estabelecer critérios de falha para aceitação de possíveis dosagens em função da constatação de minerais sulfetados em sítios geológicos no Brasil.

Teve-se como hipótese que a adoção de condições de exposição favoráveis ao ataque causa a variação no comportamento microestrutural entre as séries de forma acelerada. Os dados apresentados na literatura científica mostraram que os parâmetros que influenciam e aceleram a oxidação de sulfetos de ferro é principalmente alta temperatura, umidade relativa alta (até dado limite) e fonte de oxigênio (RODRIGUEZ et al., 2015).

Além disso, mudanças na estrutura interna de poros, assim como o uso de consumos de cimento baixos, podem influenciar o processo de formação de produtos a partir da reação dos sulfetos de ferro com os compostos hidratados do cimento. Tendo em conta que os poros podem atuar como depósitos ou recipientes dos produtos expansivos precipitados durante o ataque de sulfatos (IKUMI et al., 2019), e que a substituição do cimento por materiais cimentícios suplementares, visando diminuir a quantidade efetiva de cimento por m<sup>3</sup>, pode reduzir a reserva alcalina (AGUIAR e RIZZATTI, 2020), e isto pode intensificar a redução do pH causada pela ação de sulfatos internos e afetar a formação dos produtos durante esse processo.

Por fim, acredita-se que os sulfatos liberados durante a oxidação dos minerais sulfetados exercem influência no mecanismo de corrosão das armaduras internas a concretos produzidos com agregados contaminados, fundamentalmente nos fatores aceleradores ou condicionantes que por si mesmos não podem iniciar a corrosão, mas controlam a taxa de corrosão das armaduras no estado ativo (GONZÁLES et al., 1996), como a variação do teor de umidade no concreto.

### 1.3 OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo foi investigar a influência dos fatores de exposição e das propriedades dos compostos cimentícios na taxa de progressão do ataque interno de sulfatos. Com base nessa análise, foram propostas condições de exposição em laboratório que podem potencialmente servir como um ensaio acelerado para avaliar a degradação causada por diferentes níveis de contaminação dos agregados por minerais sulfetados.

Em paralelo foram estabelecidos objetivos específicos, sendo estes:

- Avaliar a influência da temperatura na cinética do ataque interno;
- Investigar a resistência ao ataque interno de duas proporções de mistura de concreto com consumos de cimento distintos;
- Estudar o efeito da porosidade na expansão provocada pela formação dos produtos expansivos resultado da RSI;
- Investigar o efeito da variação do teor de umidade de concreto contaminado com diferentes teores de pirita no processo de corrosão;
- Investigar a existência de indícios de início da corrosão no concreto armado afetado por RSI em idade avançada (monitoramento de 8 anos);
- Analisar, por meio de modelos de previsão de vida útil, a evolução da perda de seção do aço e a abertura de fissuras a partir da densidade de corrente de corrosão.

### 1.4 JUSTIFICATIVA

Os agregados a serem empregados em concretos podem ser procedentes de diversas regiões sendo, portanto, classificados como diferentes litologias e, conseqüentemente, contendo diferentes características mineralógicas (HASPARYK et al., 2003). Os sulfetos podem estar presentes nos agregados sendo uma importante classe de minerais que incluem a maioria dos minérios metálicos (KLEIN e DUTROW, 2012), tais como: a galena, esfarelita, calcopirita, estanita, pirrotita, nicolita, covelita, estilbita, pirita, molibdenita e a bornita (LIMA, 2009). A pirita ( $\text{FeS}_2$ ), em particular, é o sulfeto de ferro mais comum na natureza (HASPARYK et al., 2002; BELZILE et al., 2004; KLEIN e DUTROW, 2012). Este mineral está ligado aos folhelhos pirobetuminosos abundantes na Formação Irati da Bacia do Paraná, que

compreende uma área equivalente a 1,5 milhões de m<sup>2</sup> explorados na América do Sul (Brasil, Argentina e Paraguai) (FONSECA e BACIC, 2014).

Com o diagnóstico precoce da litologia dos agregados empregados nas estruturas civis, e das suas possíveis contaminações mineralógicas e químicas, pode-se prever o comportamento do material com um mínimo de interferência na vida útil de projeto da estrutura (FORADADA, 2005; ARAÚJO, 2008; OLIVEIRA, 2011; MOURA, 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013). Entretanto, no caso de uma caracterização inadequada dos agregados ou na ausência de métodos padronizados para diagnóstico de comportamento, as manifestações patológicas só são verificadas no decorrer do tempo.

No caso de barragens, utilizar agregados adequados segundo as normativas, se torna um desafio, pois grandes obras de infraestrutura são realizadas em locais com aspectos geológicos diversos e, normalmente, longe dos grandes centros fornecedores de matérias-primas, obrigando a utilização do material disponível na região (HASPARYK et al., 2003; BELZILE et al., 2004; HASPARYK et al., 2005; KLEIN e DUTROW, 2012; PEREIRA et al., 2014). Consequentemente, reações expansivas como as causadas pelo ataque interno de sulfatos, são um fenômeno comum em obras de infraestruturas hidráulicas, principalmente em barragens de concreto. O mecanismo de degradação tem uma importante repercussão estrutural (OLIVEIRA et al., 2013; GENOVÉS et al., 2017), já que as reações expansivas geram tensões internas, rachaduras e deslocamentos não recuperáveis que podem alterar o funcionamento normal da estrutura (CAMPOS et al., 2018).

Dessa forma, devido à magnitude dessas construções, é essencial aprofundar ainda mais o estudo sobre esse tema (PEREIRA, 2015). Isso ocorre porque esses tipos de projetos possuem uma influência significativa na economia, sociedade e meio ambiente, devido à sua capacidade de transformar o território (CAMPOS, LOPES e AGUADO, 2016). Problemas relacionados à reação sulfática interna (RSI) também foram observados em estruturas de concreto na região de Trois-Rivières, em Quebec, Canadá. Embora a maioria dos casos afete as fundações de residências, também foram identificados incidentes envolvendo edifícios comerciais (DUCHESNE e FOURNIER, 2013; RODRIGUEZ et al., 2015).

Ademais, Ercikdi et al. (2009) relataram casos de ataques internos de sulfatos em estruturas subterrâneas devido ao uso de uma alta proporção de rejeitos de minas (75-80% em peso), contendo uma grande quantidade de sulfetos minerais (LIU et al.,

2018b; QI et al., 2019; LIU et al., 2019a). Essas ocorrências reforçam a importância de estudos aprofundados sobre o ataque interno de sulfatos, a fim de compreender melhor os mecanismos envolvidos e desenvolver estratégias eficazes de prevenção e mitigação desses problemas em diferentes tipos de estruturas.

Entretanto, apesar dos avanços consideráveis sobre o assunto, os procedimentos propostos na literatura ainda não são satisfatórios. Até o momento, não existe um método eficaz conduzido em amostras de concreto para avaliar se um agregado contendo mineral sulfeto de ferro tem probabilidade de reagir e afetar negativamente as propriedades do concreto endurecido (RODRIGUEZ et al., 2015; ARAIZA et al., 2023). Embora esforços recentes tenham sido dedicados ao desenvolvimento de abordagens baseadas em desempenho para avaliar o potencial de oxidação desses agregados em condições de laboratório e, fornecer diretrizes para sua utilização em concreto de campo (LI et al., 2023), é importante ressaltar que a maioria dos estudos recentes tem se concentrado no estudo de argamassas (RODRIGUEZ et al., 2015; GUIRGUIS et al., 2018; EL-MOSALLAMY e SHEHATA, 2020; DOVROSLKI et al., 2021; JEYAKARAN et al., 2023), sem estabelecer uma correlação direta com o comportamento do concreto.

Destacam-se ainda os métodos de avaliação baseados em desempenho usando soluções oxidantes. Rodrigues et al. (2015), por exemplo, desenvolveram um teste de barra de argamassa em dois estágios. Na primeira etapa do teste simula a reação de oxidação, as barras de argamassa são expostas a condições de alta temperatura (80 °C) e umidade (80%) por 90 dias, seguidas por dois ciclos de umedecimento em solução oxidante (3h | 6% hipoclorito de sódio [NaClO]). A segunda etapa simula o ataque interno de sulfatos e consiste no armazenamento das amostras a 4 °C e umidade 100% por 90 dias, mantendo os ciclos de umedecimento em NaClO. Estudos posteriores têm aplicado esse teste a diferentes tipos de agregados (EL-MOSALLAMY e SHEHATA, 2020) e sistemas cimentícios, modificando variáveis como a duração da imersão na solução oxidante (GUIRGUIS et al., 2018), a temperatura de armazenamento e as soluções de exposição (EL-MOSALLAMY e SHEHATA, 2020).

A aplicabilidade do teste acelerado proposto por Rodrigues et al. (2015), Guirguis et al. (2018) e El-Mosallamy e Shehata (2020) enfrenta desafios significativos. Além da alta temperatura de armazenamento de 80 °C, o uso de hipoclorito de sódio como agente oxidante pode reagir com materiais de proteção e

reparo do concreto, como revestimentos de polímero (JEYAKARAN et al., 2023). A presença de compostos químicos adicionais, além dos sulfetos de ferro e dos oxidantes comuns (água e oxigênio), torna a aplicação do teste mais complexa, resultando em dificuldades na reprodutibilidade dos resultados.

No estudo dos pesquisadores Guirguis et al. (2018) é ressaltada a necessidade de validar os resultados obtidos em condições reais, ampliando a avaliação para incluir concreto com agregados sulfetados e outras composições cimentícias. Essa validação em campo é essencial para garantir a aplicabilidade dos resultados e a correlação com o desempenho do concreto em ambientes práticos. Por sua vez, no trabalho El-Mosallamy e Shehata (2020) sugere-se realizar mais testes em diferentes locais e com diferentes composições de agregados para confirmar a aplicabilidade do teste e estabelecer limites de expansão. Além disso, a segunda etapa do teste, que simula o ataque por sulfatos internos, concentra-se principalmente na formação de taumasita em temperaturas entre 4 °C e 5 °C, o que pode ser menos frequente em climas mais quentes, como no Brasil.

No geral, as abordagens de desempenho que envolvem o uso de agentes oxidantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio (JEYAKARAN et al., 2023) e mais recentemente cloreto de sódio (ARAIZA et al., 2023), criam ambientes hostis para acelerar a oxidação de minerais de sulfeto de ferro. Esses métodos de teste enfrentam desafios não apenas em sua aplicabilidade para diferentes tipos de agregados, mas também em relação a possíveis expansões que não estão diretamente relacionadas à oxidação de sulfeto de ferro e na confiabilidade em prever o desempenho em condições reais (LI et al., 2023). Além disso, os testes laboratoriais propostos incluem técnicas e condições de exposição que não refletem a realidade prática.

Visando avaliar a RSI (Reação Sulfática Interna) em condições mais realistas, pesquisadores como Camanducaia et al. (2021) e Li et al. (2023) realizaram estudos para avaliar argamassas contendo sulfetos de ferro em condições de exposição mais próximas da realidade, utilizando oxigênio atmosférico como agente oxidante. Nos estudos realizados, foram constatados dois cenários: ou não foram identificadas alterações significativas durante o teste, ou as variações no comprimento das amostras foram principalmente atribuídas à retração por secagem. Diante disso, Li et al. (2023) destacam a necessidade de aprimorar as condições experimentais ao utilizar o oxigênio atmosférico como agente oxidante e sugerem a realização de

estudos adicionais com períodos de monitoramento ainda mais longos, apesar dos testes mencionados terem tido uma duração média de 400 dias. Entretanto, métodos de teste acelerados ainda são necessários em certas situações para avaliar o desempenho de misturas contendo sulfetos de ferro.

Em comparação com os testes que utilizam o oxigênio como principal agente oxidante, os métodos de avaliação baseados em desempenho usando soluções oxidantes parecem ser mais promissores para a triagem de agregados com durações experimentais mais curtas. No entanto, esses testes enfrentam diversos desafios como comentado anteriormente. Além disso, ainda é necessário desenvolver critérios de falha e parâmetros que permitam prever o ataque de sulfato em estruturas em ambientes naturais (RODRIGUES et al., 2015), o que justifica a necessidade de padronização dos ensaios disponíveis. Isso permitirá avaliar a compatibilidade dos agregados com o ambiente em que os concretos e argamassas serão utilizados, bem como sua reatividade.

Nesse sentido, a norma canadense CSA A23.1/A23.2 (2019), busca padronizar a avaliação de agregados de concreto contendo minerais de sulfeto de ferro. Essa norma inclui o teste proposto por Rodriguez et al. (2015), no Anexo P, como parte do protocolo de avaliação. De acordo com o protocolo, se a expansão no estágio II for igual ou superior a 0,10%, o agregado não é adequado para uso no concreto. No entanto, é importante ressaltar que o protocolo do Anexo P é apenas informativo e não obrigatório. O protocolo consiste em três etapas, sendo que o teste da barra de argamassa, que é a última etapa, só é realizado se o agregado apresentar um teor total de enxofre entre 0,15% e 1,00% e uma taxa de consumo de oxigênio superior a 4,0%. Esses critérios não abrangem outros teores e não consideram as possíveis alterações que as condições de exposição podem causar na prática.

Além da CSA A23.1/A23.2, existem outras normas, como a EN 12620 (2008) e a NF P18-545 (2011), que se concentram na avaliação de agregados contendo sulfeto de ferro. Essas normas recomendam limites máximos de contaminação para serem utilizados em misturas de argamassa e concreto, com base na massa dos agregados ou na massa total da mistura, visando controlar a disponibilidade de sulfatos e prevenir a ocorrência da RSI (Reação Sulfática Interna). A EN 12620 (2004) especifica as propriedades dos agregados e dos materiais de enchimento para uso em concreto, incluindo um sistema de controle de qualidade para produção em

fábrica. A norma francesa NF P18-545 (2011), por sua vez, substitui a NF P18-301 e estabelece especificações para agregados em concretos hidráulicos.

Também no sentido de evitar a degradação provocada pela RSI, o artigo 28 da EHE: (1999), proibia o uso de agregados graúdos que contêm compostos de enxofre oxidáveis. Contudo, a EHE-08 (EHE-08, 2008) faz a seguinte afirmação: “Caso seja detectada a presença de sulfetos de ferro oxidáveis na forma de pirrotita, o teor de enxofre fornecido por eles, expresso em S, deve ser menor que 0,1%”. Esse parágrafo é o mesmo que aparece na Seção 6.3.2 da EN 12620 (2008), e na versão EN 12620:2002. Por outro lado, a norma ASTM C1038(2010) regula os valores críticos de deformação de amostras de argamassa expostas a ataques de sulfato interno causados pela presença de sulfatos no cimento. O limite crítico de expansão foi determinado como 0,1%.

As normativas existentes para padronização de agregados de concreto não consideram as características do material de base cimentícia. Os métodos de teste encontrados na literatura apresentam deficiências em sua aplicação e reprodutibilidade, além de não serem eficazes na avaliação do impacto dos sulfetos de ferro nos agregados para o concreto. Essa lacuna representa um desafio significativo para a indústria da construção, pois a presença de sulfetos de ferro pode afetar a durabilidade e o desempenho do concreto ao longo do tempo. É essencial continuar a pesquisa nessa área para desenvolver métodos eficazes de avaliação e garantir a qualidade e durabilidade das estruturas de concreto (CHINCHÓN-PAYÁ et al., 2012; RODRIGUEZ et al., 2015; ARAIZA et al., 2023).

Para uma avaliação abrangente do impacto da degradação por sulfatos em estruturas é importante considerar diversas condições de contorno e entender os fatores que afetam a cinética do processo de oxidação, isso requer a combinação de diferentes técnicas de análise. O uso de testes de variação dimensional linear (VDL), juntamente com microscopia eletrônica de varredura e inspeção visual assistida por software, pode ser uma abordagem viável para desenvolver um procedimento experimental. No entanto, é necessário encontrar um equilíbrio entre a viabilidade prática e econômica dentro de um tempo razoável. Neste estudo, foi avaliada a eficácia de um teste de argamassa utilizando oxigênio e água como agentes oxidantes, semelhante ao estudo de Li et al. (2023), mas com a adição de oxigênio fornecido por bombas como no estudo de Jeyakaran et al. (2023).

## 1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho é composto por 6 capítulos. O primeiro é introdutório, e aborda o tema e as particularidades da pesquisa. O segundo capítulo é uma revisão bibliográfica, que fornece embasamento nas áreas consideradas, incluindo as condições de exposição em ensaios acelerados, os mecanismos relacionados ao consumo de cimento e à rede de poros, e a influência da umidade e do teor de sulfetos de ferro na corrosão do aço no concreto. Do capítulo três ao seis tem-se a divisão da pesquisa em frentes de estudo experimentais, sendo eles:

3. Efeito da temperatura do ambiente na cinética da RSI.
4. O papel da porosidade no ataque interno de sulfatos.
5. Efeito da variação do consumo de cimento do concreto na RSI.
6. Estado da armadura em concretos contaminados com pirita após oito anos.

Nestes quatro capítulos é apresentada a matriz experimental do capítulo, caracterização dos materiais e dos métodos empregados na respectiva fase do estudo, e por fim, as conclusões do trabalho.

## 1.6 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho se inclui no projeto na área de segurança de barragens, coordenado pelo Professor Dr. Marcelo Medeiros, com instituições como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Agência Nacional de Águas (ANA). Foi desenvolvido dentro do grupo de pesquisa Patologia e Reabilitação das Construções, da Universidade Federal do Paraná. Outros trabalhos realizados no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC), possuem relação com o tema, como o de Oliveira (2013), Goto (2017), Capraro (2019) e Dobrovolski (2021).

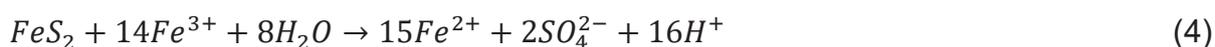
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ATAQUE INTERNO DE SULFATOS

No presente estudo se faz importante o entendimento do mecanismo de oxidação da pirita, pois foi o mineral sulfetado considerado para a contaminação dos concretos produzidos. A pirita quando exposta ao oxigênio (O<sub>2</sub>) e à água (H<sub>2</sub>O), tende a oxidar-se, produzindo o sulfato ferroso, Fe<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como indica a Equação 1 (SANSANA et al., 2017). A reação subsequente é a de oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> como mostra a Equação 2. O íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) se hidrolisa para formar hidróxido de ferro III (Fe(OH)<sub>3</sub>) conforme a Equação 3.



As reações definidas nas Equações 1 e 2 têm o O<sub>2</sub> como o principal agente oxidante, mas a Pirita pode ser oxidada também pelos íons férricos (íons Fe<sup>3+</sup>), como mostrado na Equação 4, ou seja, os íons Fe<sup>3+</sup> também podem atuar como catalisadores, oxidando o mineral sulfetado, gerando mais Fe<sup>2+</sup> e acidez (THOMAS et al., 1998; THOMAS et al., 2000; THOMAS et al., 2001). Dessa forma, se estabelece um processo cíclico (CHINCHÓN-PAYÁ et al., 2012) de oxidação da pirita, que consome oxigênio.



Em resumo, a oxidação da pirita é iniciada tanto pelo oxigênio atmosférico como pelos íons de ferro. Qualquer uma das reações de oxidação pode ocorrer, dependendo do pH da solução no interior da partícula do agregado (SULLIVAN et al., 1988; OLIVEIRA, 2011; CAMPOS et al., 2016). Para um pH acima de 4, o oxigênio é o oxidante principal. A reação do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O produz ácido sulfúrico e íons Fe<sup>2+</sup>, que são convertidos em íons Fe<sup>3+</sup> e depois em hidróxido de ferro III (Fe(OH)<sub>3</sub>) (SULLIVAN et al., 1988).

Para um pH menor que 4 o íon Fe<sup>3+</sup> age como principal oxidante, e as reações que resultam na formação de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> governam o processo, ocorrendo em ciclos (BELIZE et al., 2004), o processo de oxidação consome Fe<sup>3+</sup> e produz Fe<sup>2+</sup>, e vice-versa, dando continuidade ao processo de oxidação da pirita. Esse processo requer

uma quantidade inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  para iniciar, além do oxigênio na reação (DIVET, 200; OLIVEIRA, 2011). Quanto maior for o conteúdo de ferro presente nos sulfetos, maior será a velocidade de oxidação e, conseqüentemente, maior o perigo desses minerais ao serem empregados como agregado para concretos (AGUADO et al., 1996).

No caso de oxidação por  $\text{O}_2$ , a formação de hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) acontece na mesma zona em que ocorre a oxidação, no centro do grão. No caso de oxidação por  $\text{Fe}^{3+}$ , como o ambiente de oxidação é altamente ácido ( $\text{pH} < 4$ ), o hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) é formado quando os íons de oxidação excedentes  $\text{Fe}^{3+}$  são transportados por difusão do interior do agregado para a pasta de cimento, encontrando uma zona menos ácida ( $\text{pH} > 4$ ) em algum ponto entre o centro do grão e o contorno do mesmo (CAMPOS et al., 2016).

A formação de sulfeto de ferro hidratado ( $\text{FeSO}_4$ ), potencialmente expansivo (MARTÍNEZ et al., 1991) tem sido relatada na literatura, mas a formação de hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) como produto primário do processo de oxidação da pirita, é mais comum (SULLIVAN et al., 1988; BELIZE et al., 2004; GOMIDES, 2009). Os sais de sulfato ferroso formados nesta etapa tendem a precipitar sobre as superfícies dos materiais.

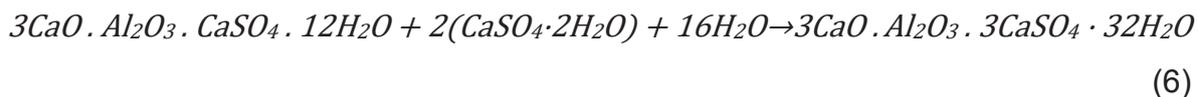
Após a oxidação do mineral, o ataque ao concreto é resultante da reação dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{4-}$ ) liberados, com os compostos hidratados do cimento, como o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) livre (OLIVEIRA, 2011; CHUANBEI et al., 2019), possibilitando um ataque interno (OLIVEIRA et al., 2013; CAPRARO et al., 2017a; BLANCO et al., 2019) que envolve a formação de etringita secundária, gipsita e taumasita.

A gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é formada a partir da combinação do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com o hidróxido de cálcio (portlandita) da pasta de cimento (Equação 5). A gipsita pode reagir com as diferentes fases de aluminatos de cálcio presentes na matriz cimentícia, para formar ettringita e/ou taumasita (CAMPOS et al., 2016). Esse ataque acontece na zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento.

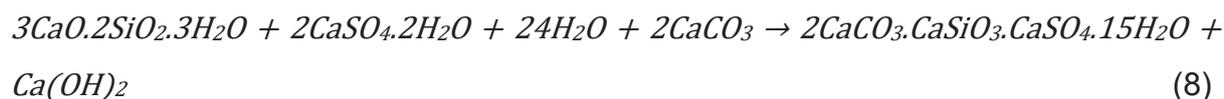


A combinação da gipsita e dos aluminatos hidratados de cálcio com o monossulfato hidratado, culmina na formação da etringita secundária

( $\text{CaO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), conforme a Equação 6 (CASANOVA et al. 1997; COLLEPARDI, 2003; CAMPOS et al., 2016). Enquanto houver uma concentração elevada de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e hidroxialuminato [ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ] disponíveis, provenientes principalmente do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminatos, a formação dos cristais de etringita, conforme a Equação 7, será o efeito dominante devido ao ataque por sulfatos (TAYLOR e GOLLOP, 1997).



A terceira reação envolve a combinação da gipsita e do carbonato de cálcio com o C-S-H, levando à geração da taumasita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ), conforme a Equação 8 (CASANOVA et al., 1996; MEHTA e MONTEIRO, 2008; LIMA, 2009; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).



A formação de gipsita, etringita ou taumasita associada com as reações por troca de cátions, é acompanhada de diferentes mecanismos. Assim, a formação de gipsita é acompanhada de perda de adesão e resistência, lascamento e expansão, o que explicaria a diminuição de resistência à tração dos concretos. A formação de etringita está associada com a expansão e a fissuração e, a formação de taumasita, está acompanhada pelo efeito danoso mais severo, capaz de transformar o concreto endurecido em uma massa não coesa, devido à dissolução do C-S-H, principal composto responsável pela resistência do concreto (WERITZ et al., 2009).

Resumindo, o ataque interno por sulfatos é caracterizado pela ação destrutiva provocada por uma série de reações químicas e físicas, que ocorrem entre os compostos hidratados da pasta de cimento endurecida e os íons sulfatos, presentes na solução dos poros da matriz, resultando na formação de produtos que podem levar à expansão e fissuração.

A química da oxidação do sulfeto de ferro tem sido extensivamente pesquisada em muitos estudos nos últimos anos (HOSSACK e THOMAS, 2015; HASAN et al., 2017). No entanto, esse fenômeno é influenciado por muitos outros fatores que

dificultam a previsão da expansão do concreto com base apenas na química da RSI (OLIVEIRA et al., 2013).

## 2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM NA CINÉTICA DO ATAQUE INTERNO DE SULFATO (RSI)

### 2.2.1 OXIGÊNIO

O processo de oxidação da pirita e de outros sulfetos depende, inicialmente, da presença do oxigênio e umidade (GOMIDES et al. 2005; GOMIDES et al. 2007; PEREIRA et al. 2014; PEREIRA et al. 2016). O efeito de oxigênio na velocidade de oxidação está diretamente relacionado com a concentração e a forma de interagir, seja como soluto na solução, ou ainda como gás atmosférico. Quando o oxigênio está dissolvido, a oxidação é mais agressiva, em função das características de absorção na superfície da pirita (HOLMES e CRUNDWELL, 2000; GOTO et al., 2016).

No caso das grandes obras hidráulicas, como as barragens, a oxidação do sulfeto de ferro (pirita ou pirrotita) no agregado depende do transporte de oxigênio do exterior para o interior da matriz de concreto. Como resultado disso, uma clara diferença ocorre entre as áreas próximas ao oxigênio na atmosfera e o restante da barragem. As deformações diferenciais e tensões internas são maiores na face a jusante, devido à maior concentração de oxigênio (CAMPOS et al., 2018). Blanco et al. (2019) apresentam os quatro casos de estudos mais interessantes dos 15 estudados e monitorados ao longo de 30 anos pelos autores. Em dois dos casos, os autores acharam evidências do mecanismo RSI estar ativo em partes das barragens expostas às condições do meio externo, sendo elas a face a jusante da barragem e nas estruturas auxiliares vizinhas.

Em um outro caso de estudo, fissuras foram encontradas na face a montante, porém, acima do nível da água, ou seja, a expansão é localizada nas faces em contato com o oxigênio (GOBBI, 2019). Em contraste, a expansão por RSI na área submersa da face a montante e na maior parte do interior da barragem é insignificante devido à falta de oxigênio (CAMPOS et al., 2018; BLANCO et al., 2019). Para os autores Campos et al. (2016), a concentração inicial de oxigênio dentro do concreto de uma barragem não é zero, mas é um valor reduzido, bem abaixo da concentração atmosférica. Este conteúdo inicial de oxigênio no concreto será rapidamente consumido, sem oxidar uma quantidade significativa de sulfeto de ferro (pirita ou pirrotita), apresentando baixa influência na cinética do processo.

Segundo Oliveira et al. (2013), a concentração de oxigênio nas áreas submersas da face a montante de uma barragem, está entorno de  $0,26 \text{ mol/m}^3$ , enquanto que na face a jusante, é  $9,37 \text{ mols/m}^3$ . Porém, o que mais afeta o processo de oxidação dos sulfetos não é propriamente a concentração de oxigênio, senão o coeficiente de difusão que depende do teor de água no material e da porosidade dele. Estudos experimentais mostraram que o coeficiente de difusão do oxigênio é máximo em um concreto seco, levando a um valor muito baixo (próximo de zero) em concreto saturado (BLANCO et al., 2019).

### 2.2.2 UMIDADE

A presença de água também é um fator essencial para o desenvolvimento das reações de oxidação do sulfeto de ferro (pirita ou pirrotita) no interior do concreto. Em caso de baixo teor de água no ambiente, a oxidação do sulfeto de ferro não ocorrerá. Em contrapartida, um aumento do teor de água deve favorecer o desenvolvimento da oxidação, ou seja, aparentemente quanto mais úmido o interior do material, melhores as condições para o desenvolvimento do mecanismo de degradação. Assim, a velocidade do processo de oxidação está relacionada com o teor de água no interior do material cimentício (CAMPOS et al., 2016; CAMPOS et al., 2018).

Portanto, as condições ideais para o desenvolvimento da reação de oxidação, com o oxigênio como principal oxidante, acontecerão para um valor intermediário de teor de água, ou seja, quando o material está exposto à variação de umidade. Esta é a situação típica da face a jusante de uma barragem, onde o teor de água diminui devido ao contato com o ambiente externo e maior proximidade de uma fonte de oxigênio (concentração atmosférica de oxigênio) (CAMPOS et al., 2016).

No entanto, amostras totalmente imersas (U.R. 100%) é a condição de exposição mais utilizada nos trabalhos experimentais em comparação com ciclos de imersão e secagem (CUM\*\*); e espécimes parcialmente imersos (PI\*), isto porque o equilíbrio térmico, através da seção transversal de um corpo de prova, pode ser alcançado de forma fácil e rápida (ZHUTOVSKY E HOOTON, 2017), ou seja, proporciona maior estabilidade dos parâmetros de exposição.

Entretanto, Steger (1982) mostrou que a oxidação de minerais sulfetados aumenta com o aumento da umidade relativa para valores entre 37% e 75% U.R., e de acordo com dados apresentados por Rodriguez et al. (2015), a umidade relativa ótima para oxidação de sulfetos é entre 60% e 80%. Ainda, uma amostra de sulfeto

de ferro imersa em água ou mantida a 100% de umidade relativa não oxidará ou a taxa de oxidação será muito lenta, pois a concentração máxima de  $O_2$  na água, é cerca de 30 vezes menor que a concentração de equilíbrio de oxigênio no ar, sendo a difusão do oxigênio insuficiente para acelerar a oxidação dos sulfetos de ferro. Sendo assim, qualquer condição de exposição no laboratório que consista em manter amostras totalmente imersas (U.R. 100%) deve garantir a presença de oxigênio dissolvido na água. Além disso, o trabalho experimental deve considerar as condições de exposição de estruturas reais.

Fora do ambiente laboratorial, existem diversos exemplos de estruturas reais danificadas pelo RSI ao redor do mundo (FORADADA, 2005; MOURA, 2012). As manifestações patológicas do mecanismo são relatadas com mais frequência nas obras hidráulicas, como barragens e pontes, devido ao contato constante do material com a água (umidade necessária para as reações) e o gradiente de temperatura em função das grandes superfícies expostas à intempérie (OLIVEIRA et al. 2013; PEREIRA, 2015). No entanto, no Brasil existem apenas dois relatos no meio técnico.

O caso mais antigo refere-se à barragem do Rio Descoberto, construída em 1974 (ZHUO et al., 2019). Estudos revelaram que os principais problemas existentes no concreto da barragem resultaram de reações da pirita presente no agregado e nas rochas da fundação da estrutura que tornaram a água do reservatório ácida. A barragem está localizada a cerca de 50 km a oeste do centro de Brasília, no Distrito Federal. A Figura 1 mostra as manifestações patológicas observadas na barragem.

Figura 1: Vazamentos, manchas e desintegração do concreto (A) no interior da galeria e (B) na face.



Fonte: Kiffuri (2003) *apud* Dobrovolski (2021)

Já no caso da Usina Hidrelétrica de Irapé, localizada no vale do Jequitinhonha, na cidade de Berilo (MG), foram encontrados elevados teores de sulfetos no maciço

rochoso a ser utilizado como fonte de agregados para a obra (SILVA et al., 2007). Os ensaios de caracterização revelaram a presença de pirita em percentuais de 4 e 10% em volume, além de pirrotita, calcopirita e esfarelita. A utilização dos agregados advindos da pedreira foi condicionada a um limite de 0,5% de enxofre total da massa do material. Os resultados obtidos durante os estudos para sua implantação subsidiaram as definições acerca da necessidade de adequações e modificações no projeto civil da UHE Irapé. Porém, isto não garante que o uso dos referidos agregados não venha a comprometer a durabilidade das estruturas (LIMA, 2009).

### 2.2.3 TEMPERATURA

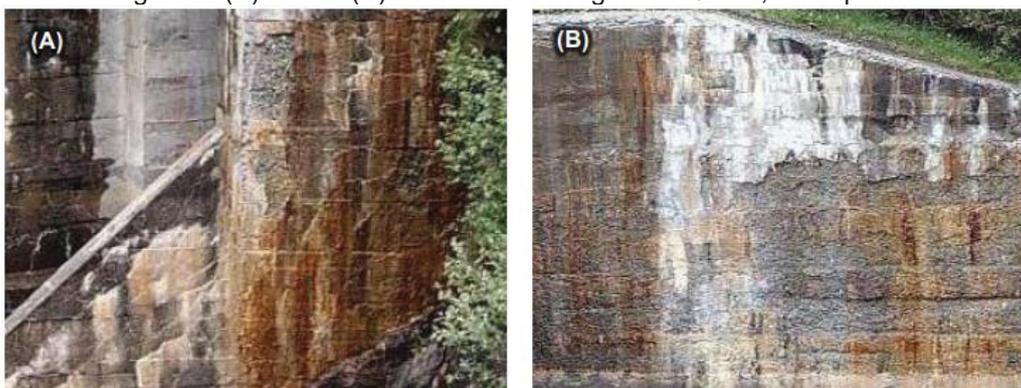
A temperatura é um dos fatores que controlam o período de indução da reação de oxidação (BELZILE et al., 2004). O aumento de temperatura acelera os processos de reação associados à oxidação dos sulfetos de (ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009; MOURA, 2012). Um aumento de temperatura na ordem de 10 °C, pode duplicar a velocidade de oxidação dos sulfetos (JANZEN et al. 2000; BELZILE et al. 2004). Steger (1982), por exemplo, verificou um incremento da oxidação da pirrotita com o incremento de temperatura ambiente. Um aumento na temperatura promove maior adsorção dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) na pasta de cimento hidratada, devido a dessorção parcial dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), localizados na superfície do C-S-H, gerando pontos de fixação de íons agressivos (SOUZA, 2006). Dessa forma, a temperatura atua como um catalisador do RSI, reduzindo o tempo de indução da reação.

Ademais, a temperatura afeta a formação dos principais produtos do ataque de sulfatos. A formação de taumasita, por exemplo, é um processo que se caracteriza por ser cineticamente lento, e se torna mais lento a temperaturas elevadas (BLANCO et al., 2019). Enquanto que a solubilidade da etringita aumenta constantemente com o aumento da temperatura ( $\log \text{IAP} = -39,6$  a 75 °C a 47,3 a 5 °C) (DING et al., 2018), contribuindo para que a solução de poros fique supersaturada de cristais de etringita, o que leva ao aumento da pressão de cristalização e, conseqüentemente, maior expansão. A solubilidade da gipsita também aumenta na faixa de 0 a 40 °C (HOSSACK e THOMAS, 2015), ou seja, a pressão de cristalização aumenta na pasta de cimento, produto da maior disponibilidade de dois dos possíveis compostos expansivos na solução de poros, a temperaturas elevadas.

Em grandes estruturas, como o caso de barragens e pontes, a extensa área exposta tende a expor o concreto a grandes variações térmicas (CAMPOS et al., 2018). Vázquez (1999) e Hasparky et al. (2002) relataram que as manifestações patológicas da RSI foram detectadas principalmente nos concretos cujas superfícies estavam expostas a variação térmica ao longo do tempo. Os ciclos de molhagem-secagem e radiação solar incidente, que ocorreram com maior intensidade nessas áreas, aceleraram as reações (FORADADA, 2005; OLIVEIRA et al. 2013).

Em uma barragem de gravidade localizada nos Pirineus no nordeste da Espanha, a reação sulfática interna (RSI) foi localizada fundamentalmente na fase a jusante e estruturas auxiliares, onde a temperatura variou entre 0 °C e 16 °C (CAMPOS et al., 2018). Na barragem de gravidade Graus, na província de Lérida, na Espanha, ao longo do rio Tavascán, construída entre 1968-1971, se observaram alterações visuais em tons de ocre em diferentes regiões e elementos auxiliares da barragem desde 1986 (AGUADO et al., 2014), conforme mostra a Figura 2. A coloração ocre indica que a principal causa dos danos é a oxidação de um sulfeto de ferro, associada a reação sulfática interna. Em 1993, após ensaios complementares, se confirmou a presença de sulfeto de ferro nos agregados, na ordem de 2%, expressa em teor de  $SO_3$  (MOURA, 2012). Também se observaram fissuras do tipo mapeadas na parede da comporta (ARAÚJO et al., 2005; ARAÚJO, 2008).

Figura 2: (A) Pilar e (B) Parede da Barragem de Graus, na Espanha.



Fonte: Gomides (2009).

A intensidade dessa fissuração depende, entre outros fatores, das condições de confinamento da estrutura. Assim, no caso da presença de armaduras, as fissuras podem ser do tipo orientada como as achadas na galeria da barragem de Rumedo, também na Espanha (ARAÚJO et al., 2005; ARAÚJO, 2008). Além da presença de fissuras, também se verificou a alteração na coloração do concreto resultado da

oxidação do sulfeto de ferro II ( $\text{FeS}$ ) e o sulfeto de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ), encontrados em formações geológicas da região (ARAÚJO, et al. 2008; CRUSSELS-GIRONA, 2010), como mostra a Figura 3.

Figura 3: Barragem de Rumedo – Fase a Jusante.



Fonte: Crussels-Girona (2010) *apud* Dobrovolski (2021)

Na literatura é possível encontrar trabalhos experimentais que estudaram o mecanismo de degradação considerando diferentes temperaturas. Santhanam et al. (2003) descobriram que a expansão, produto da reação de oxidação dos sulfetos, aconteceu de forma mais acelerada em temperaturas mais altas, e a degradação dos corpos de prova ocorreu de forma mais acelerada. As temperaturas avaliadas no estudo foram 5, 21, 30 e 38 °C.

Gomides et al. (2007) analisaram a influência da presença de sulfetos em misturas com diferentes tipos de cimentos (CP II F-32, CP III-40 RS e CP IV-32). A metodologia empregada para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos neste caso foi a permanência dos corpos de prova em câmara úmida com U.R. superior a 90%, garantindo a presença de oxigênio e temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  por 870 dias. Note-se, entretanto, que o período do estudo foi extenso, e o gradiente de temperatura não foi estudado.

Oliveira et al. (2013) mediram a variação dimensional devido ao RSI em amostras de argamassa e concreto embebidas em água saturada com cal a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , porém o objetivo dos autores não foi avaliar o efeito da variação de temperatura na RSI. Além disso, o período de estudo teve uma duração de até 5,5 anos, o que resulta inadequado desde o ponto de vista prático para a avaliação de misturas para um projeto de construção em específico.

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

Dobrovolski (2021) expos amostras de argamassa e pasta de cimento a ciclos de molhagem e secagem à 40 °C em estufa durante 24 semanas. Sendo 3 dias submersos em água e 4 dias expostos ao ar, a fim de favorecer a ocorrência do RSI devido à oxidação da pirita. Esta condição foi escolhida em função da presença de oxigênio, umidade e temperatura maior que a temperatura ambiente média. Analogamente, este ambiente de exposição representa a zona de nível d'água na região de montante de barragens, caracterizada por uma zona de molhagem e secagem contínua. A pirita promoveu degradação em todas as amostras ao longo do tempo. Nas primeiras idades (8 semanas), os produtos da oxidação do contaminante (goethita) e da reação expansiva propriamente dita promoveram a colmatação dos poros, melhorando a resistência à tração na flexão e as propriedades de transporte (absorção de água por imersão e sortividade).

Em resumo, os parâmetros que influenciam e aceleram a oxidação de sulfetos de ferro são principalmente alta temperatura, umidade relativa elevada e, fonte de oxigênio (RODRIGUEZ et al., 2015). Embora, existam trabalhos que avaliaram o mecanismo de degradação RSI considerando esses aspectos, ainda não existe um consenso sobre qual combinação proporciona a condição de exposição mais propícia para normatizar um procedimento acelerado.

Até o momento a avaliação da resistência ao ataque de sulfatos, é tradicionalmente realizada por meio de testes de campo (IKUMI et al., 2014; IKUMI et al., 2016; IKUMI et al., 2017; DING et al., 2018; DANDAN et al., 2019). A duração típica de tais testes abrange entre 5 e 40 anos e esses dados foram usados para estabelecer limites de relação água/aglomerante para normas e recomendações técnicas. Sendo assim, há a necessidade de desenvolver um procedimento acelerado (ZHUTOVSKY e HOOTON, 2017).

### 2.3 ESTUDOS RECENTES NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)

O estudo conduzido por Guirguis et al. (2018) investigou o impacto de diferentes sistemas de cimentação na expansão de argamassas contendo agregados com sulfeto de ferro. Foram avaliados os efeitos da substituição parcial do cimento Portland por materiais pozolânicos, incluindo 25% de cinza volante, 30% de escória e 10% de metacaulim. Observou-se que a adição de materiais suplementares de cimento (MSC) resultou em uma estrutura de poros mais refinada nas amostras de argamassa, reduzindo a permeação da solução oxidante, composta por hipoclorito de sódio (NaClO). Enquanto as amostras sem MSC permitiram a penetração da solução oxidante em apenas 3 horas, as amostras com MSC exigiram aproximadamente 24 horas para atingir uma condição semelhante.

No entanto, os pesquisadores alertaram que a extensão do período de imersão resultou em resultados não confiáveis, devido a reações adicionais que ocorreram, além da oxidação dos sulfetos. Observou-se que a imersão das amostras em NaClO pode levar à formação do sal de Friedel ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), pela reação do cloreto de cálcio com o monossulfoaluminato. Embora o sal de Friedel não seja intrinsecamente expansivo, a formação desse composto a partir do monossulfoaluminato libera íons sulfato, os quais induzem a formação de gipsita e contribuem para o processo de expansão (DOBROVOLSKI, 2021). Assim, é crucial manter o período de imersão limitado a 3 horas e evitar a introdução adicional de alumina para evitar esse processo. Os autores Guirguis et al. (2018) alertam que os resultados obtidos precisam ser validados em condições reais, incluindo outros concretos com agregados sulfetados e diferentes composições cimentícias.

El-Mosallamy e Shehata (2020) propuseram uma abordagem alternativa para a etapa de simulação da oxidação dos sulfetos de ferro. Em vez de imergir as amostras em um agente oxidante a 80 °C, como sugerido por Rodriguez et al. (2015), eles optaram por realizar o processo em temperatura ambiente. Essa decisão foi tomada para evitar a expansão das amostras sem sulfetos de ferro pela exposição à temperatura de 80 °C. É conhecido que temperaturas acima de 70 °C, especialmente em idades precoces, podem levar à expansão do material devido à instabilidade da etringita, que se decompõe para formar uma fase AFm pouco cristalina contendo principalmente monossulfato (TAYLOR et al., 2001; MA et al., 2017). Dessa forma, a alteração permitiu distinguir as diferentes argamassas com base no teor de enxofre

na segunda etapa do teste. No entanto, é importante ressaltar que o efeito da alteração da temperatura na etapa de promoção da oxidação foi avaliado apenas com as amostras de argamassa com maior teor de sulfetos. Outros teores de sulfetos podem reagir de maneira diferente em diferentes temperaturas, e isso pode ser objeto de estudos futuros.

Jeyakaran et al. (2023) realizaram modificações significativas nos métodos propostos por Rodrigues et al. (2015) e El-Mosallamy e Shehata (2020) para avaliar o desempenho de barras de argamassa contendo agregados contaminados com sulfeto de ferro. Uma das principais alterações foi evitar o uso de altas temperaturas, e a adição de oxigênio durante a submersão por meio de uma bomba. O teste foi adaptado para seguir as condições de exposição descritas no método ASTM C 1260 (2021). Uma temperatura de armazenamento de 60 °C durante a secagem, umidade relativa de  $80 \pm 5\%$  e sete ciclos de umedecimento e secagem por duas semanas com um agente oxidante foram considerados muito eficazes na aceleração do processo de oxidação no laboratório. No entanto, foi empregado tanto água, como hipoclorito de sódio a 6% como soluções oxidantes.

No estudo de Araiza et al. (2023), a oxidação foi ativada e acelerada usando íons cloreto como catalisadores devido às semelhanças entre as reações químicas de corrosão e oxidação dos sulfetos de ferro. Com hipótese que a corrosão dos sulfetos de ferro é a primeira reação de deterioração em agregados contaminados. Foi proposto um tratamento eletroquímico em duas fases para promover a penetração de cloretos (NaCl) no concreto. A primeira fase consistiu na impregnação de cloretos na amostra, que levou em média 14 dias. Em seguida, foi aplicada uma corrente elétrica constante (tensão impressa) para acelerar a oxidação dos minerais de sulfeto. Após 21 dias, o teste foi interrompido devido ao aumento da temperatura da solução anódica (NaOH), causando danos significativos nas amostras contendo sulfetos de ferro. Essa segunda fase durou apenas sete dias. O desenvolvimento desse método representa uma etapa inicial de uma investigação mais ampla que envolverá testes em diferentes agregados para confirmar a confiabilidade e a adequação do teste proposto.

Com o objetivo de avaliar a mitigação da RSI (Reação Sulfática Interna) em condições mais realistas, Camanducaia et al. (2021) investigaram o efeito do cimento Portland resistente ao sulfato. Foram utilizados espécimes de argamassa com dois tipos de cimento (CEM I e CEM I SR), com e sem pirita. Um método adaptado da

norma NBR 13583 (2014) foi empregado para monitorar o ataque interno por sulfatos. Após envelhecimento natural por 406 dias, as argamassas foram submetidas a ciclos de molhamento e secagem a 40 °C durante 18 semanas para estimular o ataque interno. Não foram observadas alterações visuais durante o ataque interno de sulfato, indicando que os testes acelerados podem ser muito agressivos para compósitos de cimento com cura inadequada. No entanto, métodos de teste acelerados são necessários em algumas situações para avaliar o desempenho de misturas contendo sulfetos de ferro.

Li et al. (2023) também conduziram um estudo para avaliar argamassas contendo sulfetos de ferro em condições de exposição mais realistas, utilizando oxigênio atmosférico como agente oxidante. As amostras foram colocadas em recipientes de plástico contendo solução salina de MgCl ou NaCl no fundo para controlar a umidade (50% e 95%). Após isso, as amostras foram expostas a diferentes temperaturas (5°C ou 60°C) por um período de 28 dias. Em seguida, foram transferidas para condições de oxigênio intensificado, onde uma mistura de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com teor de oxigênio variando entre 20,9% e 35% foi introduzida nos recipientes. Durante o período experimental de mais de 400 dias, não foram observadas expansões significativas causadas pela oxidação de sulfeto de ferro. Os resultados indicam que as mudanças no comprimento das amostras foram principalmente devido à retração da secagem e dependiam dos níveis de umidade relativa. No entanto, é importante destacar que o estudo não considerou a possível influência dos cloretos e não realizou testes de penetração de cloretos. A presença de cloretos pode deteriorar ainda mais o material, como observado por Araiza et al. (2023). Por fim, Li et al. (2023) sugerem que são necessários estudos adicionais por períodos ainda mais longos, e condições experimentais aprimoradas ao utilizar o oxigênio atmosférico como agente oxidante.

#### 2.4 CORRELAÇÃO ENTRE POROSIDADE, RESISTÊNCIA E TEOR DE ELEMENTOS SULFETADOS

A resistência ao ataque por sulfatos, de argamassas ou concretos em geral, depende entre outros fatores, de sua porosidade. No caso de ataques externos por sulfatos, a redução da porosidade aumenta a resistência à penetração de fluidos agressivos. No entanto, em casos de ataques internos, a redução da porosidade deve resultar em uma maior expansão. Os compostos formados durante o ataque interno

de sulfatos preenchem os poros da matriz cimentícia. A expansão volumétrica causada pela formação desses cristais pode levar à fissuração e fragmentação da matriz cimentícia quando a tensão resultante das expansões atinge a resistência à tração do material. Assim, uma menor porosidade significa maior confinamento e maior pressão interna (NIELSEN et al., 2014; COLMAN et al., 2021; PEREIRA et al., 2023).

No entanto, os poros dentro de uma matriz rígida têm a capacidade de acomodar fases expansivas antes de causar danos (IKUMI et al., 2019). Esse fenômeno, conhecido como capacidade de amortecimento ou amortecimento da matriz, tem sido descrito por outros autores como Tixier e Mobasher (2003) e Oliveira et al. (2013). Consequentemente, ao aumentar a porosidade da matriz ou incorporar ar na mistura, é possível melhorar o desempenho do material diante do ataque por sulfatos. Essas medidas permitem acomodar os cristais de sulfato em crescimento, reduzindo os danos causados pela cristalização dos sais e prevenindo a expansão e os danos na matriz cimentícia (SANTHANAM et al., 2002; SANTHANAM et al., 2003; NIELSEN et al., 2014; DOBROVOLSKI et al., 2021).

Adicionalmente, a presença de ar em forma esférica desempenha um papel importante na prevenção do crescimento de fissuras. Os poros atuam como um tampão, evitando a conexão entre microfissuras no concreto, resultando em sua redução de tamanho e limitando a entrada de agentes externos, como oxigênio e água, especialmente no caso de RSI (SANTHANAM et al., 2002; SANTHANAM et al., 2003; JIANSSEN et al., 2016). Além disso, o preenchimento de vazios em compósitos de cimento não só retarda a expansão, mas também promove um aumento na resistência mecânica no estágio inicial (LIU et al., 2019b; EL-MOSALLAMY et al., 2020; DOBROVOLSKI et al., 2021). Dessa forma, existe uma correlação entre porosidade, resistência e teor de enxofre.

No estudo realizado por Capraro et al. (2017), que investigou os compostos cimentícios em estágios iniciais, foi observado que as pastas com maior contaminação de  $SO_3$  (1,0% e 5,0%) apresentaram maior resistência à compressão axial em comparação com as séries de referência aos 28 dias. Em outro estudo conduzido por Oliveira et al. (2020), que avaliou os efeitos da combinação de um ataque por sulfato devido à presença de pirita em uma matriz cimentícia e a adição de nanomagnetita, também foi observado um aumento da resistência entre 7 e 28 dias. Isso pode ser atribuído às reações de hidratação do cimento e às reações iniciais

dos íons sulfato provenientes da pirita. A oxidação resultante modifica a cinética de hidratação e promove a formação de cristais nos poros, como a etringita, que tem um efeito de preenchimento melhorando a resistência mecânica do material (JIANG et al., 2016; CHEN et al., 2017).

As reações de oxidação ocorrem simultaneamente as reações de hidratação do cimento Portland, desde o início do processo de cura, promovendo a densificação do material, embora outras propriedades possam apresentar um período de dormência inicial (ZHAO et al., 2020; PEREIRA et al., 2023). A presença de sulfatos nas primeiras idades resulta na transformação do  $C_3A$  em etringita, o que reduz consideravelmente a absorção de  $SO_4$  em idades posteriores (TURCHIN et al., 2013).

Após a cura, a permanência na condição de imersão favorece a continuidade da hidratação do cimento, possibilitando o preenchimento dos poros mesmo após a redução do teor de  $SO_3$  devido à reação com os compostos hidratados. Assim, a porosidade aos 28 dias desempenha um papel importante, já que quanto maior a porosidade, mais pronunciado é o efeito da permanência em água na resistência do concreto (KHEDER e ASSI, 2010) ao ataque por sulfatos de origem interna.

O preenchimento dos poros com subprodutos do ataque de sulfato inicialmente também reduz a porosidade, mas eventualmente gera tensões internas na matriz de concreto, levando à iniciação e propagação de trincas em idades posteriores (LIU et al., 2020; CAPRARO et al., 2021). Entretanto, no caso da reação sulfática interna (RSI), a concentração de sulfatos é limitada aos presentes no cimento e aos adicionados. À medida que a reação entre os sulfatos e os compostos hidratados do cimento avança, a concentração de sulfato na solução dos poros diminui (GENOVÉS et al., 2017). Isso leva a uma estabilização na expansão decorrente do ataque de sulfatos, fundamentalmente se a difusão de oxigênio e umidade é dificultada pela porosidade limitada. Uma diminuição na porosidade resulta em uma restrição no fluxo de umidade, o que preserva a estabilidade do sulfeto e impede sua conversão em um sulfato agressivo (ALDJIA et al., 2014).

Além do teor de enxofre e da condição de exposição, a porosidade é influenciada por outros fatores, incluindo a densidade de empacotamento original, que considera a granulometria do cimento, adições pozolânicas ou materiais cimentícios suplementares (MSC) e agregados. Composições cimentícias que contêm adições pozolânicas têm uma taxa de hidratação mais lenta em comparação com o cimento Portland comum, permitindo que a hidratação prossiga por mais tempo (LUMLEY et

al., 1996). Portanto, a permanência na condição de imersão leva a uma maior hidratação dos aglomerantes, resultando em uma redução da porosidade e ganho de massa além do período de cura de 28 dias (NIELSEN et al., 2014).

Em conclusão, a resistência do concreto ao ataque por sulfatos é influenciada pela porosidade da matriz. Em ataques externos, a redução da porosidade aumenta a resistência à penetração de fluidos agressivos, enquanto em ataques internos, a redução da porosidade resulta em maior tensão interna de expansão. A formação de compostos sulfatados durante o ataque interno preenche os poros, causando expansão e possíveis danos à matriz cimentícia. No entanto, a presença de poros dentro da matriz rígida pode ajudar a acomodar os cristais expansivos antes de causar danos significativos. Sendo a porosidade final do concreto influenciada pelo teor de enxofre no agregado, condição de exposição e características da composição cimentícia como o uso adições pozolânicas ou materiais cimentícios suplementares (MSC).

## 2.5 INFLUÊNCIA DO BAIXO CONSUMO DE AGLOMERANTES NA RSI E USO DE ADIÇÕES NA RSI.

A evolução do calor do concreto é particularmente importante no que diz respeito ao concreto massa, típico em estruturas de grandes volumes, como as barragens, nas quais a temperatura máxima pode chegar a 50-70 °C (KLEMCZAK et al., 2017). Quanto maior a fração da pasta de cimento, maior a temperatura e o risco de fissuras (LI e KWAN, 2015; PANESAR et al., 2017). Portanto, reduzir o aumento de temperatura, causado pela hidratação da pasta de cimento em estruturas massivas, é fundamental (ATIS, 2002; HYUNG et al., 2014).

A evolução da tecnologia de concreto, aplicada a obras de grande porte, como as barragens de concreto e demais estruturas complementares, levou a diminuição contínua dos consumos de cimento (WEERDT et al., 2011), com o desenvolvimento de critérios de dosagem e de controle de qualidade efetivos. As dosagens utilizadas em barragens de concreto consideram consumos de cimento entorno de 100 kg/m<sup>3</sup> (GOTO et al., 2017; SOUZA, 2017), ou menores.

Uma das estratégias seguidas para atingir esses baixos consumos é a substituição parcial do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares (MSC) (ZACHAR e ASCE, 2011; JUENGER e SIDDIQUE, 2015), como as adições pozolânicas e o fíler calcário. Esse último, é considerado um material inerte que

participa muito pouco nas reações de hidratação, sendo barato e também ecológico (UCHIKAWA et al., 1996; VUK et al., 2001).

Atualmente, no mercado, existem cimentos misturados com até 35% de substituição por filer calcário. Embora tais cimentos não sejam recomendados para uso em ambientes onde o ataque de sulfato é possível, em alguns casos, a adição de calcário promove o chamado efeito de preenchimento dos poros (UYVAL e SUMER, 2011; YAN, 2010), melhorando o comportamento reológico do material (KRSTULOVI et al., 1994; KNOP e PELED, 2016) e das propriedades mecânicas nas primeiras idades (GRDIC et al., 2010).

No meio técnico, também é comum o uso de adições pozolânicas para melhorar a resistência ao ataque de sulfatos e reduzir a expansão. Isso ocorre devido a mecanismos como a densificação da zona de transição interfacial, que reduz significativamente a porosidade, e a eficiência dos produtos da reação pozolânica em preencher grandes espaços capilares. Além disso, a reação pozolânica consome o hidróxido de potássio livre e inativa as fases portadoras de alumina (OUYANG et al., 1988; ATAHAN e DIKME, 2011; GESOGLU ET AL., 2016). No entanto, a simples substituição do cimento não necessariamente garante uma maior resistência ao ataque de sulfatos.

Em um estudo por El-Mosallamy et al. (2020), que examinou o efeito de agregados com alto teor de enxofre em argamassas com cimento Portland e três tipos de MSC, a adição de 25% de cinza volante e 30% de escória reduziu a expansão, mas não ao mesmo nível das amostras com agregados sem sulfetos. Já o metacaulim com 10% resultou em maior expansão. Guirguis et al. (2018) também observaram um comportamento inferior em argamassas com 10% de metacaulim. Análises microestruturais das amostras revelaram a presença excessiva de etringita, monosulfoaluminato e hidratos de aluminato de cálcio. Isso sugere que o alto teor de alumina no metacaulim favorece a formação desses compostos durante o ataque de sulfatos.

Gomides et al. (2017) avaliou a influência dos sulfetos nas propriedades mecânicas de concretos com substituição de 40% e 60% de escória de alto forno no cimento CP II F-32. Concretos com escória de alto forno apresentaram maiores concentrações de etringita (AFt) combinada com monosulfoaluminato (AFm) e gipsita. Embora Gomides (2009) não tenha medido a concentração de  $C_3A$ , a interpretação dos resultados foi baseada no teor de  $Al_2O_3$  obtido na análise química. A presença de

escória aumentou o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e, portanto, a concentração de etringita (AFt) diretamente relacionada aos teores de íons aluminato e íons sulfato no sistema (TAYLOR, GOLLOP, 1997; METHA E MONTEIRO, 2008).

Embora as adições pozolânicas, como sílica ativa, cinza volante e metacaulim, reajam com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na pasta de cimento, formando novos compostos hidratados, como silicatos, o ataque de sulfatos persiste mesmo após o consumo total do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Os íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) são consumidos a partir de outras fontes, principalmente dos CSH, resultando em descalcificação dessa fase, que é crucial para a resistência e durabilidade da pasta de cimento (SOUZA, 2006). Assim, uma maior substituição de cimento resulta em menor concentração de hidróxido de cálcio, e pode tornar o material mais suscetível ao ataque de sulfatos.

Além disso, o uso de materiais cimentícios suplementares (MSC) como substituição do cimento Portland pode reduzir a reserva alcalina por  $\text{m}^3$  de concreto, o que não necessariamente resulta em uma diminuição do pH do concreto fresco, mas pode favorecer sua redução ao longo do tempo, como resultado do ataque de sulfatos (AGUIAR e RIZZATTI, 2020). Isto, porque considera-se que o processo de oxidação do sulfeto de ferro é acompanhado de uma diminuição do pH do sistema (MOURA, 2012; CAMPOS et al., 2016).

O próprio processo de oxidação do agregado pode gerar, na região superficial dos grãos, um microclima mais ácido, resultado da liberação de íons deletérios como sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) (CASANOVA et al., 1996; ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009). Assim, a redução da reserva alcalina proporcionada pela substituição do cimento por materiais cimentícios suplementares pode contribuir para a diminuição do pH e, conseqüentemente, para a ocorrência da RSI em condições propícias.

Sobretudo, tendo em conta que a alcalinidade da solução intersticial interfere no equilíbrio entre as diferentes fases. Inicialmente, o pH da solução aquosa na zona em que ocorre a oxidação é quem define o oxidante principal dos sulfetos de ferro (CAMPOS et al., 2016). A reação de oxidação dos sulfetos de ferro é favorecida quando o valor de pH está no intervalo de 12,5 a 13,7, já que valores de pH maiores do que 10 causam instabilidade dos compostos sulfetados (CASANOVA et al., 1997; AGUADO et al., 1996).

Na segunda etapa do ataque interno de sulfatos, o pH da pasta de cimento e a concentração dos íons sulfato ditam o progresso das transformações de fase, a natureza dos produtos a serem formados e a consequente expansão (FENG et al., 2018). Dependendo do valor de pH, pode acontecer a transformação espontânea dos monosulfoaluminatos de cálcio hidratado ( $C_6AS_3H_{32}$ ) (AFt - trissulfoaluminato de cálcio hidratado) em etringita secundária ( $C_4ASH_{16}$ ) (AFm) (FENG et al., 2018). Valores de pH entre 10,5 e 11,5 favorecem a formação da etringita secundária (AYORA, 1998).

A partir da decomposição da etringita pode ocorrer a formação de gipsita nos poros do concreto, quando houver uma redução na concentração de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ; portlandita) e dos íons aluminato ( $AlO_2^{-1}$ ), em conjunto com uma elevada quantidade de íons sulfato ( $SO_4^{-2}$ ), e um pH do sistema menor do que 11,5 (BICZOK, 1972; CASANOVA et al., 1996; AYORA, 1998; SANTHANAM et al., 2001). Em seguida, a reação do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), oriundo da oxidação dos sulfetos com o hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), gera mais gipsita e contribui para uma redução ainda maior do pH da pasta (HASPARYK et al., 2002). Quando o pH fica no intervalo entre 7,5 e 8,5 a oxidação passa a depender principalmente da dimensão dos grãos de sulfetos e da quantidade de oxigênio disponível (FENG et al., 2018).

Em resumo, as adições pozolânicas podem reduzir a expansão causada pelo ataque de sulfatos, mas não a impedem completamente (EL-MOSALLAMY et al., 2020). O efeito dessas adições está diretamente relacionado à sua composição química e ao teor de substituição adotado. A divergência em relação ao teor ideal de substituição do cimento por materiais cimentícios suplementares para resistir ao ataque de sulfatos demonstra que o desempenho da composição cimentícia é influenciado pelo teor efetivo de cimento e pelas condições de exposição adotadas.

## 2.6 CONCRETOS CONTAMINADOS POR PIRITA: EFEITO NA CORROSÃO DO AÇO

Como descrito anteriormente, a oxidação da pirita no agregado é responsável pela formação de produtos solúveis, como o sulfato de ferro ( $FeSO_4$ ) e o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (CZEREWKO e CRIPPS, 1999; CAPRARO, 2019). Em seguida, produtos solúveis reagem com os compostos do cimento, como a portlandita [ $Ca(OH)_2$ ], o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), formando novos compostos cristalinos hidratados, como a etringita

( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (CENTURIONE et al., 2003; COUTINHO, 2001; PEREIRA et al., 2014; OLIVEIRA, 2011; CHUANBEI et al., 2019), o que resulta na expansão do concreto ou argamassa, e em casos extremos, pode levar à desintegração do material (IKUMI et al., 2014; CAMPOS et al., 2016; CAMPOS et al., 2018; ZANQUN et al., 2018; BLANCO et al., 2019).

O consumo dos compostos hidratados do cimento ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H e  $\text{C}_3\text{A}$ ) gera efeitos deletérios ao material, como a redução da resistência mecânica e do pH do meio (CARMONA, 2005; REIS, 2001; ARAUJO, 2013). No contexto de concreto armado, a contaminação por sulfato pode prejudicar a passivação do aço e desencadear a corrosão, mesmo sem alterações mecânicas relevantes no concreto. Adicionalmente, a ocorrência de fissuras e deslocamento do material, devido ao aumento da tensão interna, facilita a degradação das armaduras por corrosão (PARANDE et al., 2006; CAPRARO, 2019).

A corrosão da armadura do concreto ainda é um problema crescente nas últimas décadas, sendo o maior responsável pela deterioração prematura e consequente redução da vida útil das estruturas de concreto armado. A corrosão do aço no interior do concreto é o resultado do efeito combinado de vários fatores ambientais (SANTOS, 2014). Se trata de um processo eletroquímico que resulta em uma perda de função do elemento estrutural (MAIA e ALVES, 2017), devido à deterioração do aço, a partir de sua superfície.

O processo de corrosão envolve reações de oxidação e de redução (redox) que convertem o metal ou componente metálico em óxido, hidróxido ou sal (SILVA et al., 2015). Existem fatores aceleradores ou condicionantes que por si mesmos não podem iniciar a corrosão, mas controlam a taxa de corrosão das armaduras no estado ativo (GONZÁLES et al., 1996): o coeficiente de difusão do concreto, a relação água/cimento, a espessura de revestimento, a presença e a quantidade de adições, a umidade relativa, a temperatura de exposição, e o pH do concreto (ANDRADE, 2001; GU e BEAUDOIN, 1998). Entre esses fatores a resistividade, a temperatura do concreto, e o fluxo de oxigênio até a superfície da armadura são os principais fatores controladores da propagação da corrosão (GJORV et al., 1986; ANDRADE et al., 1990; CASTELLOTTE et al., 2001;).

A resistividade do concreto, por exemplo, exerce grande influência na cinética de corrosão, sendo determinada essencialmente pelo teor de umidade do material, que por sua vez diminui com o aumento da temperatura. Aliás, mudanças nas

condições ambientais podem dar origem à alternância de áreas anódicas e catódicas. Assim, se as condições se tornam mais secas, os poros maiores são esvaziados e neles penetram maiores quantidades de oxigênio, favorecendo o desenvolvimento do mecanismo de corrosão (GONZÁLES et al., 1996; OSTERMINSKI et al., 2006).

A investigação das estruturas afetadas pela corrosão geralmente envolve o monitoramento de parâmetros como o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e resistividade do concreto (R). Esses parâmetros mudam em função da variabilidade dos fatores aceleradores ou condicionantes, anteriormente mencionados. A densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), por exemplo, é fortemente influenciada pela temperatura do concreto (JAŚNIOK et al., 2014). Tomasz Jaśniok e Mariusz Jaśniok (2015) constataram que um aumento repentino ou queda da temperatura do concreto causa um aumento repentino ou queda na taxa de corrosão. Mas, o impacto na  $i_{\text{corr}}$  das mudanças do teor de umidade no concreto não foi perceptível.

Por sua vez, a medição do potencial de corrosão é o método mais utilizado nas determinações de campo devido à sua simplicidade (LIAM et al., 1992; HELENE, 1993; ANDRADE e ALONSO, 2001; BROOMFIELD et al., 2002; ELSENER et al., 2003; FELIU et al., 2005; HELENE et al., 2006; POUPARD et al., 2006; CASTRO-BORGES e ORDAZ, 2009; MEDEIROS et al., 2012; CASTRO-BORGES et al., 2012; MEDEIROS et al., 2013). Vários estudos evidenciaram que o potencial de corrosão se torna mais eletronegativo para teores de umidade maiores (ELSENER et al., 2003; LEELALERKIET et al., 2004; MEDEIROS et al., 2017).

Na medida que o concreto fica mais úmido a condutividade elétrica do concreto aumenta, e isto facilita o contato elétrico entre o eletrodo de referência e a barra de aço (eletrodo de trabalho) (MEDEIROS et al., 2017). Assim, o mesmo aço embebido em concreto carbonatado, ou contaminado por cloretos pode indicar probabilidade de corrosão ativa ou passiva conforme a classificação da ASTM C-876 (2015), dependendo do grau de umidade do concreto (GONZALEZ et al., 2004).

Em geral, os estudos relacionados à corrosão em estruturas de concreto analisam o fenômeno sob o ponto de vista da carbonatação (redução do pH) ou concentração de cloretos (difusão de íons), visto que estes são os principais agentes agressores responsáveis pelo mecanismo de deterioração (ABDELATIF et al., 2018). No entanto, um estudo do ponto de vista da presença de sulfato em misturas de concreto se faz necessário, uma vez que o uso de agregados contaminados por

sulfetos muitas vezes se torna necessário por conta de questões econômicas ou pela escassez de recursos considerados mais apropriados na região (CAPRARO et al., 2017), onde estruturas, fundamentalmente de grande porte, são construídas. Além disso, é importante considerar que existem diferenças no mecanismo de ataque, o qual é influenciado pelas restrições relacionadas ao teor de sulfatos permitido (LIU et al., 2018).

### 3. EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DO RSI

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo experimental foi investigar o efeito da temperatura na degradação interna causada pelos sulfatos provenientes da pirita, presente no agregado. Este estudo pode levar ao desenvolvimento de um método de teste acelerado para análise da viabilidade de uso do agregado, assim como foi feito no caso dos ensaios de reação álcali-agregado (RAA). Normas como a NBR 15577 (2018) (Parte 4, 6 e 7), e o método acelerado brasileiro de prismas de concreto (ABCPT) proposto por Sanchez (2008), e/ou os métodos expostos nas normas estrangeiras como a ASTM C1293 (2015), CSA A23.2-14A e RILEM TC 106-AAR (2000), preconizam ensaios de RAA considerando temperaturas acima da temperatura ambiente, com o intuito de acelerar o processo de reação. Assim sendo, esse é um caminho que pode ser avaliado para o mecanismo de ataque interno por sulfatos.

Foi conduzida uma revisão sistemática da literatura seguindo o método "Méthodi Ordinatio", que é uma metodologia de múltiplos critérios para seleção e filtragem de artigos científicos, composta por nove etapas. As duas primeiras etapas envolveram a definição da intenção da pesquisa e a realização de uma pesquisa preliminar exploratória nas bases de dados bibliográficos. Na terceira etapa, foram definidos os eixos de pesquisa, associações de palavras-chave e bases de dados (Science Direct, Scopus e Emerald), estabelecendo, assim, os parâmetros de pesquisa.

A revisão teve como objetivo avaliar as condições de exposição mais comumente utilizadas em estudos, como temperatura e umidade, a fim de replicá-las e aprimorá-las neste estudo. Para esse capítulo as combinações de palavras-chaves consideradas foram: "Internal sulfate attack", "Internal sulfate attack" AND "concrete", "pyrite oxidation" AND "temperature", "Internal sulfate attack" AND "pyrite oxidation" AND "temperature exposure"\* AND concrete, "pyrite oxidation" AND "moisture content" AND "concrete". Não houve delimitação temporal e foram considerados artigos de revisão bibliográfica, experimentais e artigos apresentados em eventos científicos.

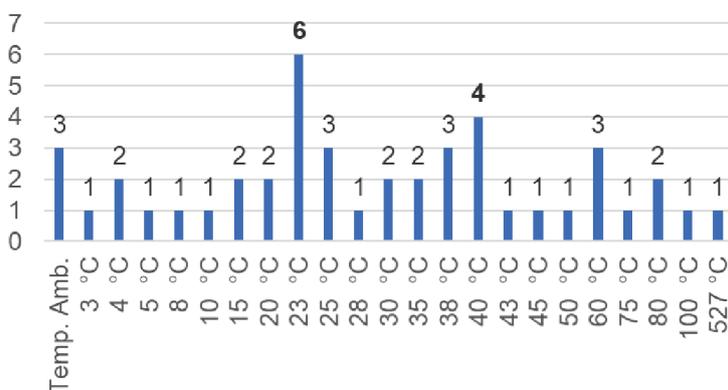
O resultado da busca definitiva (4<sup>o</sup> etapa) nas três bases de dados, foi de 161 trabalhos. Após a eliminação das duplicatas no Mendeley, o número foi reduzido para

149. O procedimento de filtragem (5<sup>o</sup> etapa) teve dois estágios. Após a primeira filtragem lendo os títulos, palavras-chave e resumos restaram 55 artigos. A partir da leitura da introdução e alguns itens do método de pesquisa, o banco de dados permaneceu com 27 arquivos. A revisão foi realizada em março de 2022.

Foram eliminados artigos com foco em: (1) ataque externo de sulfatos; (2) trabalhos que avaliaram exclusivamente a oxidação de sulfetos de ferro através de ensaios microestruturais e análises petrográficas, desconsiderando o comportamento das partículas ao ser incorporadas em materiais com base cimentícia; (3) os estudos de caso e revisão bibliográfica sem aderência ao eixo de pesquisa do atual capítulo; e (4) os trabalhos com foco na modelagem matemática.

No geral, as temperaturas que foram aplicadas nos experimentos com mais frequência, são: Temp. amb.,  $23\pm 3$  °C, 25 °C, 38 °C, 40 °C, e 60 °C. Dos 27 trabalhos, 6 artigos consideraram a temperatura de exposição de  $23\pm 3$  °C, e 4 trabalhos a temperatura de 40 °C, conforme mostra a Figura 4.

Figura 4: Condição de temperatura para avaliação do ataque interno por sulfatos no laboratório. Trabalhos publicados de 1975 a 2021.



Fonte: Autor.

Entre os trabalhos achados na literatura, os estudos conduzidos por Steger (1982), Nicholson et al. (1988), Janzen et al. (2000) e Guilin et al. (2006), investigaram o efeito de diferentes temperaturas na oxidação de agregados sulfetados de forma isolada, ou seja, sem estar incorporados em uma matriz cimentícia. Já os autores Rodriguez et al. (2015) investigaram o efeito de diferentes temperaturas (23 °C, 38 °C, 60 °C e 80 °C) na oxidação de sulfetos de ferro presentes em argamassas, visando determinar a configuração mais eficiente para a primeira etapa do ensaio.

El-mosallamy e Shehata (2020) compararam o efeito de duas temperaturas (ambiente e 80 °C) na oxidação do sulfeto de ferro, utilizando o método de ensaio proposto por Rodriguez et al. (2015). Baseado na justificativa de que a temperatura de 80 °C pode resultar na expansão de amostras sem contaminação devido à instabilidade da etringita primária em temperaturas acima de 70 °C, principalmente em idades precoces, como indicado por MA et al. (2017). No entanto, é importante destacar que esses estudos se concentraram na análise de argamassas sem estabelecer uma correlação direta com o comportamento do concreto.

O estudo dos autores Schmidt et al. (2011) destaca-se por ter estudado concretos. Examinaram testemunhos de uma barragem real exposta ao intemperismo natural por 40 anos, além de prismas de concreto moldados em laboratório (70x70x280 mm) com contaminação de 0,3 a 0,4% de pirita, armazenados na água por 5 anos a 40 e 60 °C. Porém, os resultados mostraram que, devido ao baixo grau de reação, não foi possível avaliar a influência da temperatura na cinética da Reação Sulfática Interna (RSI). No trabalho mencionado não foi utilizado oxigênio como soluto na água e, o período de monitoramento foi significativamente longo. Essas descobertas ressaltam os desafios em reproduzir a degradação específica do sulfeto de ferro em escala laboratorial, destacando a necessidade de mais pesquisas como a atual.

Ainda, levando em consideração temperaturas nacionais reais, dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), indicam que a temperatura do ar média nas regiões onde estão localizadas as barragens brasileiras que apresentaram o ataque interno de sulfatos, mencionadas anteriormente, está no intervalo de 19 a 22 °C, como mostra a Tabela 1. Sendo assim, o atual capítulo experimental, pretende comparar o efeito provocado por ambas temperaturas a curto prazo.

Tabela 1: Temperatura média nos últimos cinco anos.

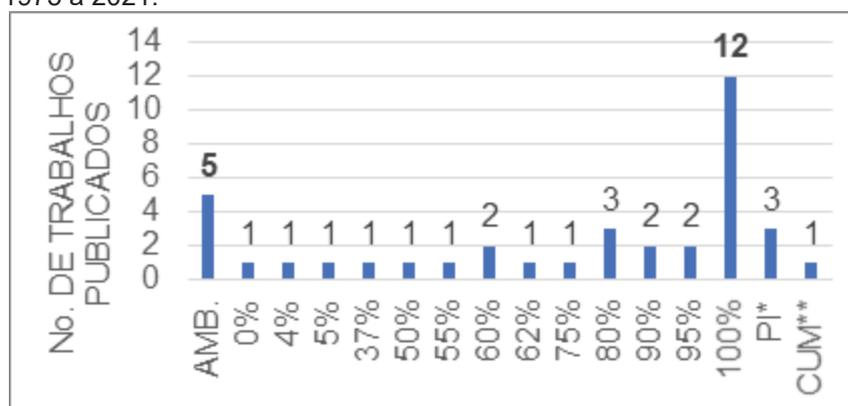
ESTADO	ANO	2017	2018	2019	2020	2021	2022	MÉDIA
DF	TEMP. MÍN	21	20	21	21	21	21	21 °C
	TEMP. MÁX	22	22	23	22	22	22	22 °C
MG	TEMP. MÍN	16	19	20	19	19	20	19 °C
	TEMP. MÁX	18	20	21	20	20	22	20 °C

Fonte: <https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>. Entrada em: 02/2022.

A revisão sistemática também indicou que a condição de umidade mais comumente utilizada na avaliação do ataque interno por sulfatos é a submersão completa dos corpos de prova, conforme ilustrado na Figura 5. A segunda condição

mais frequente na literatura é a exposição ao intemperismo (AMB.). No entanto, exposição ao ambiente pressupõem um elevado tempo de análise, que não seria a proposta do estudo e, para garantir o equilíbrio térmico e utilizar a temperatura como principal agente de aceleração do teste, optou-se pela condição de imersão dos corpos de prova. Somando a isso, um ambiente com elevado teor de umidade é fundamental para acelerar o processo de oxidação dos minerais sulfetados (GOMIDES, 2009).

Figura 5: Condição de umidade para avaliação do ataque interno por sulfatos no laboratório. Trabalhos publicados de 1975 a 2021.



Legenda: PI\* - Parcialmente imerso; CUM\*\* - Ciclos de imersão e secagem

Fonte: Autor.

Estudos como os realizados por Rodrigues et al. (2015), Guirguis et al. (2018) e El-Mosallamy e Shehata (2020) utilizaram submersão em solução oxidante de hipoclorito de sódio (NaClO) por um período superior a 3 horas para acelerar as reações da RSI. No entanto, essa abordagem encobriu os efeitos da contaminação por sulfetos devido à reação do cloreto de cálcio com o monossulfoaluminato, formando sal de Friedel ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), que libera íons sulfato na forma de gipsita. Esse efeito é ainda mais pronunciado em aglomerantes com alto teor de alumina (DOBROVOLSKI et al., 2021). Pereira (2015) que monitorou a variação dimensional de barras de argamassa contaminadas com sulfeto em condições de exposição natural e em soluções de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), verificou que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluída na solução também teve influência na expansão das barras.

Dessa forma, neste estudo, foi escolhido submergir as amostras somente em água com controle de temperatura e fornecimento artificial de oxigênio, permitindo que o oxigênio estivesse presente como soluto. De acordo com Pereira et al. (2014), o efeito do oxigênio na velocidade de oxidação depende da concentração e da forma

como interage, seja como soluto na solução ou como gás atmosférico. Quando o oxigênio está dissolvido na solução, a oxidação é mais intensa, o que pode ser observado pelas características da absorção na superfície da pirita.

Nesse contexto, nesta fase do programa experimental, buscou-se estabelecer condições de exposição com base nas temperaturas mais comumente utilizadas na literatura para monitorar a reação sulfática interna, levando em conta também a temperatura das regiões onde as barragens brasileiras que apresentaram o mecanismo de degradação em questão, estão localizadas. Assim sendo, o objetivo foi comparar a exposição à temperatura ambiente (Temp. Amb.), que pode ser assumida como equivalente a  $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma temperatura mais elevada ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), visando estabelecer o processo de degradação.

### 3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental teve como foco investigar o efeito da temperatura na cinética do ataque interno por sulfatos provenientes da pirita, associado com a presença de umidade e oxigênio. Os níveis de temperatura e umidade foram selecionados com base nas informações apresentadas anteriormente. Optou-se por utilizar amostras completamente submersas, uma condição de umidade comumente adotada na literatura, que proporciona o equilíbrio térmico da seção transversal do corpo de prova. Essa escolha visa padronizar e tornar reproduzível o método de ensaio. Portanto, as variáveis independentes deste capítulo são:

- Temperatura de exposição (2 níveis): 20 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Teor de contaminação por  $\text{SO}_3$  proveniente da pirita no agregado (3 níveis): 0% (série de referência), 2% de  $\text{SO}_3$  e 5% de  $\text{SO}_3$ .

O estudo foi conduzido em amostras de concreto contaminadas com pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A pirita é o sulfeto mineral mais comum no Brasil (SANSANA et al., 2017), e por essa razão foi escolhida para contaminar o agregado miúdo utilizado na produção dos corpos de prova. Para manter a continuidade com um trabalho anterior realizado por Capraro (2019), adotou-se o mesmo traço, com uma relação água/aglomerante de 0,60 e consumo de aglomerante de  $333 \text{ kg/m}^3$ . O período de cura escolhido foi de 28 dias, pois nesse tempo a maioria das reações de hidratação do cimento Portland são concluídas. A cura foi realizada por imersão em água saturada com cal a uma

temperatura de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ . Assim, os parâmetros fixados para o desenvolvimento do trabalho são:

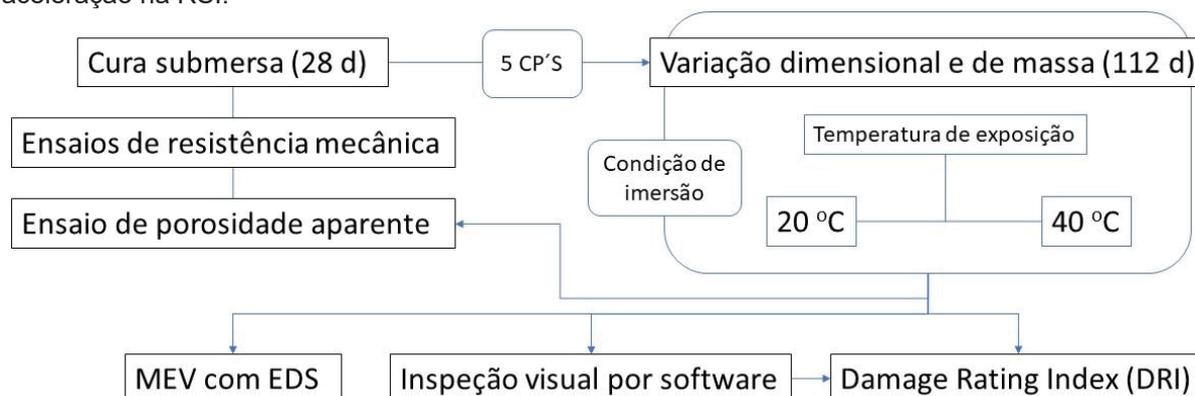
- Relação água/aglomerante = 0,60;
- Consumo de aglomerante =  $333\text{ kg/m}^3$ ;
- Tempo de cura por via submersa = 28 dias;
- Origem da contaminação por  $\text{SO}_3$  = Pirita ( $\text{FeS}_2$ );
- Condição de umidade: imersão total em água aerada.

Após o período de 28 dias de cura submersa, procedeu-se aos ensaios de resistência mecânica, bem como à determinação da porosidade aparente e absorção de água por imersão dos materiais de base cimentícia. Esse ensaio foi realizado antes e após a exposição às condições de ensaio escolhidas. O monitoramento da variação dimensional e de massa foi conduzido por um período máximo de 112 dias (16 semanas) para incorporar a idade de controle de 90 dias frequentemente adotada em grandes obras hidráulicas, como barragens, e manter um tempo de teste relativamente curto, uma vez que esse foi um dos objetivos do trabalho. Durante todo o estudo, a variação dimensional e de massa foi monitorada nos mesmos corpos de prova, tendo em vista que são ensaios não destrutivos. Ao término do estudo, realizou-se a avaliação microestrutural por meio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS), juntamente com o tratamento de imagem por meio do Matlab e a adaptação do método de ensaio Damage Rating Index (DRI), como complemento do monitoramento do mecanismo de degradação. As variáveis dependentes são as listadas a seguir:

- Resistência à compressão;
- Porosidade aparente;
- Variação dimensional e de massa;
- Tratamento de imagem e DRI;
- Análise de produtos formados por MEV e EDS.

Devido ao desenvolvimento de três traços diferentes, sendo um de referência sem adição de  $\text{SO}_3$ , um com 2% e outro com 5%, e a avaliação de duas temperaturas de exposição, um total de 30 corpos de prova foram monitorados ao longo do experimento. O fluxograma do experimento realizado é apresentado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma do procedimento experimental de avaliação da temperatura como fator de aceleração na RSI.



Fonte: Autor.

### 3.2.1 Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados no estudo foram o cimento Portland CP V - ARI, cinza volante, pirita, areia média e brita, com DMC igual a 19 mm. Assim como realizado por Capraro (2019), a cinza volante foi mesclada com o cimento CP V – ARI, de modo a compor um sistema cimentício que pode ser enquadrado como CP IV (Cimento Portland pozolânico: 65% CPV + 35% CV). A norma brasileira NBR 16697 (2018) permite de 15 a 50% de material pozolânico para essa categoria de sistema cimentício. As características físicas e química do CP V-ARI são mostradas na Tabela 2. A massa específica, obtida de acordo com a NBR NM 23 (2001), é de 3,13 g/cm<sup>3</sup> e a superfície específica (BET) de 1,07 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do cimento CPV - ARI, conforme disponibilizado pelo fabricante.

Ensaio químicos									
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	CaO Livre	RI	EA
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
60,97	18,77	4,36	3,5	3,12	2,93	3,55	0,9	0,77	0,68
Ensaio físicos									
EQ	CN	FB	# 200	# 350	Resistência à compressão [MPa]				
(mm)	(%)	(cm <sup>2</sup> /g)	(%)	(%)	1 d	3 d	7 d	28 d	
0,30	29,90	4,459	0,08	0,46	24,3	39,2	45,7	54,1	
Teor de óxidos (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, SO <sub>3</sub> ) - NBR 14656 (ABNT, 2001)									
PF: Perda ao fogo - NM 18 (ABNT, 2001)									
Teor de CaO livre (%) - NBR NM 12 (ABNT, 2012)									
RI: Resíduo insolúvel - NBR NM 15 (ABNT, 2012)									
EA: Equivalente alcalino - NBR 14656 (ABNT, 2001)									
EQ: Expansibilidade a quente - NBR 11585 (ABNT, 1991)									
CN: Consistência normal - NBR 16606 (ABNT, 2017)									
FB: Finura blaine - NBR 16372 (ABNT, 2015)									
Resíduo na peneira - # 200 – NBR 11579 (ABNT, 2013) / # 350 – NBR 12826 (ABNT, 2014)									
RC: Resistência à compressão - NBR NBR 5733 (ABNT, 2014)									

Fonte: Adaptado de ITAMBÉ CIMENTOS, 2018.

As características químicas da composição de aglomerante, resultado da substituição parcial do cimento de CP V ARI por 35% de cinza volante, são mostradas na Tabela 3. A análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX - Pó prensado) foi realizada com um Espectrômetro PANalytical Axios Max, pelo Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Setor de Tecnologia da UFPR. A massa específica desta composição é 2,76 g/cm<sup>3</sup>, conforme a NM 23(2001).

Tabela 3: Propriedades químicas da composição de aglomerante formada por 65% de CP V-ARI e 35% de Cinza volante.

Ensaio químicos									
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SrO
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
42,7	30,0	10,5	4,9	2,7	1,6	1,4	0,7	0,3	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	MnO	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	Rb <sub>2</sub> O	P.F.	P.F. -Perda ao fogo Resultados normalizados para 100%		
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,54			
Aglomerante – Equivalente alcalino (Na <sub>2</sub> Oequiv. = Na <sub>2</sub> O+0,658.K <sub>2</sub> O): 1,35%									

Fonte: LAMIR, 2021.

A adição mineral tem uma massa específica de 1,95 g/cm<sup>3</sup> (NBR NM 23:2001) e área específica BET de 1,09 m<sup>2</sup>/g. A Tabela 4 mostra os resultados da análise química por fluorescência de raios-X da cinza volante, e as porcentagens correspondentes aos compostos identificados por DRX. O difratograma de raios-X da adição é apresentado na Figura 7, obtido por meio de ensaio utilizando o equipamento Rigaku, modelo Ultima IV. O perfil difratométrico foi adquirido entre 5° e 75° 2θ, com passo angular de 0,02° 2θ e velocidade de 1°/minuto.

A análise utilizou um tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA. No lado do feixe incidente foram utilizadas uma fenda limitante de divergência de altura (Div. H.L. slit) de 10 mm e uma fenda divergente (Div. slit) de 1°. No lado do feixe difratado foram utilizadas uma fenda de dispersão (Sct. Slit) de 1° e uma fenda receptora (Rec. Slit) de 0,3 mm. No preparo da amostra de cinza volante foi utilizado o fluoreto de lítio p.a. como padrão interno, no teor de 10%, em massa, para a quantificação, por Rietveld, das fases cristalinas e do teor de amorfos.

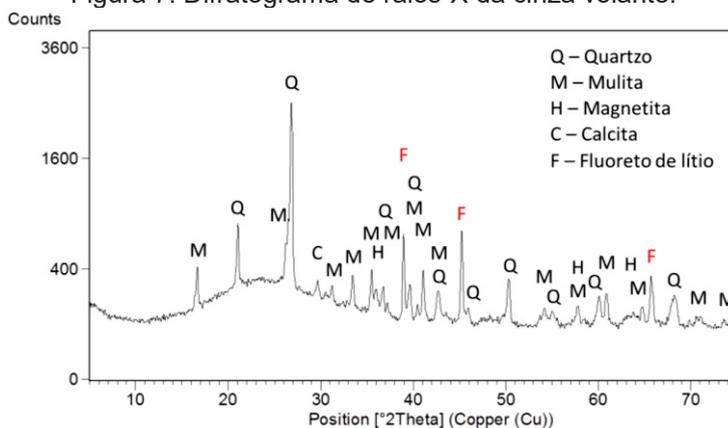
Tabela 4: Caracterização química da cinza volante.

Caracterização por fluorescência de raios-X.										
CaO	FeO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Outros óxidos	P.F
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1,60	6,20	57,80	0,30	26,30	0,80	3,00	0,60	1,30	0,40	1,61
Outros óxidos: SrO+MnO+Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZnO										
Cinza volante – Equivalente alcalino (Na <sub>2</sub> Oequiv. = Na <sub>2</sub> O+0,658.K <sub>2</sub> O): 2,57%										
Cinza volante – SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 90,3%										

Caracterização por DRX
Quartzo: 11,5%
Mulita: 14,5% ( $Al_{4,44}Si_{1,56}O_{9,78}$ )
Magnetita: 1,2%
Calcita: 2,0%
Amorfos: 70,8%

Fonte: Capraro, 2016.

Figura 7: Difratoograma de raios-X da cinza volante.



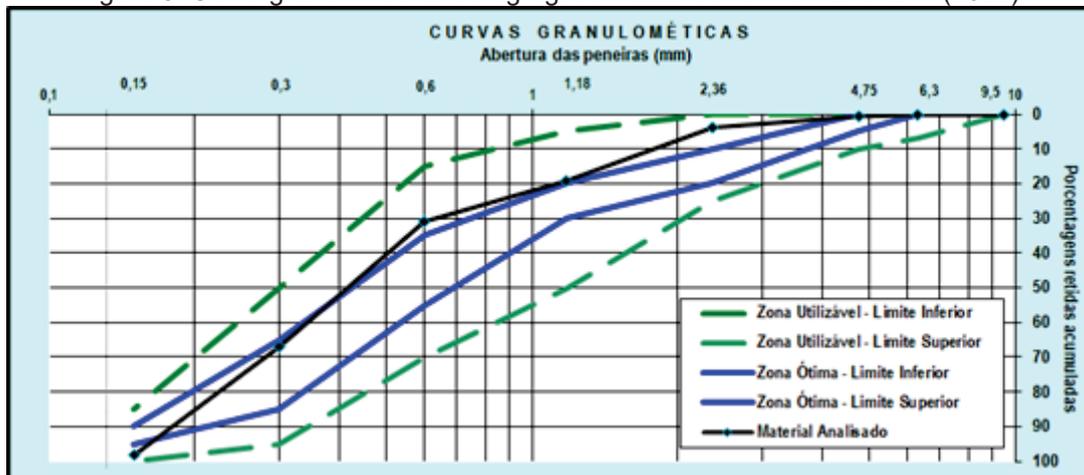
Fonte: Capraro, 2016.

O agregado miúdo utilizado foi uma areia média ensacada de origem natural. As principais características físicas do material como: massa específica, massa unitária e módulo de finura estão apresentados na Tabela 5. A Figura 8 mostra a curva granulométrica do agregado miúdo e as faixas previstas na NBR 248 (2003), zonas utilizáveis e ótimas. Nota-se no gráfico apresentado que o material está compreendido dentro das faixas utilizáveis e pouco acima do limite superior da zona ótima.

Tabela 5: Caracterização do agregado miúdo.

Propriedade	Valor obtido	Norma técnica
Massa Específica ( $g/cm^3$ )	2,549	NBR NM 52 (2009)
Massa Unitária ( $g/cm^3$ )	1,240	NBR NM 45 (2006)
Módulo de finura	2,20	NBR NM 248 (2003)

Figura 8: Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2022).



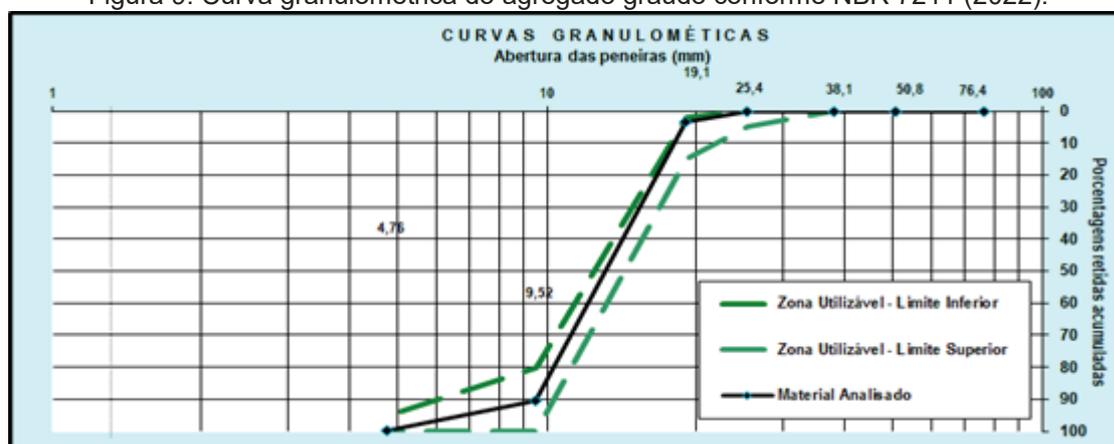
Fonte: Autor.

As características físicas da Brita 01 (DMC = 19 mm), utilizada para execução dos concretos, são apresentadas na Tabela 6 e Figura 9. O material é proveniente da região de Curitiba, Paraná e é um calcário procedente da pedreira da empresa Itambé cimentos. O material ensaiado também ficou enquadrado dentro dos limites utilizáveis da norma.

Tabela 6: Caracterização do agregado graúdo.

Propriedade	Valor obtido	Norma técnica
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,601	NBR NM 53 (2009)
Massa Unitária (g/cm <sup>3</sup> )	1,464	NBR NM 45 (2006)
DMC	19,0 mm	NBR NM 248 (2003)
Módulo de finura	3,84	NBR NM 248 (2003)

Figura 9: Curva granulométrica do agregado graúdo conforme NBR 7211 (2022).



Fonte: Autor.

A pirita foi usada como contaminante em substituição parcial da areia. O material é da região Figueira - Paraná (Brasil) e é um resíduo do processo de beneficiamento do carvão mineral. A pirita tem densidade de 4,95 g/cm<sup>3</sup>, e após a moagem, foi classificada como material passante na peneira com uma abertura de malha de 2,4 mm. A Figura 10 mostra o tamanho de partícula do material contaminante antes e após a moagem.

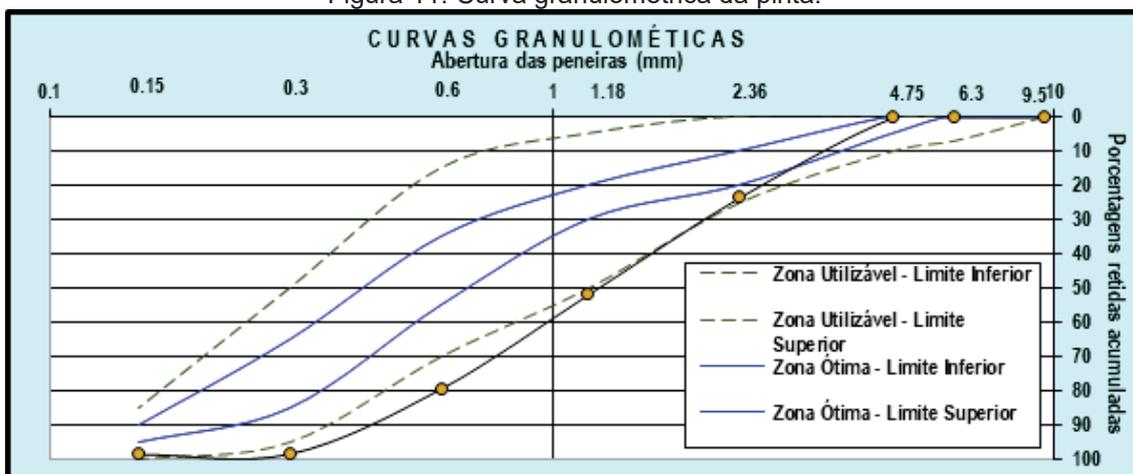
Figura 10: Material contaminado utilizado em substituição do agregado miúdo -Pirita.



Fonte: Autor

A pirita passou por um processo de homogeneização, garantindo assim a finura como um parâmetro fixo, já que granulometria do material contaminado não era uma das variáveis do estudo. O material foi o mesmo utilizado por Pereira (2015) e Capraro (2019), assim sendo parte da caracterização descrita neste item foi obtida nestes trabalhos. A Figura 11 mostra a curva granulométrica da pirita. Neste caso, nota-se que o material utilizado, em substituição parcial ao agregado miúdo, ficou entorno do limite inferior utilizável, indicando um percentual de finos menor que o desejado por norma.

Figura 11: Curva granulométrica da pirita.



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos por fluorescência de raios-X para caracterização química do material. Por meio de cálculos estequiométricos, realizados por Pereira (2015) e apresentados por Capraro (2016), identificou-se um teor médio de pirita em torno de 94% em massa.

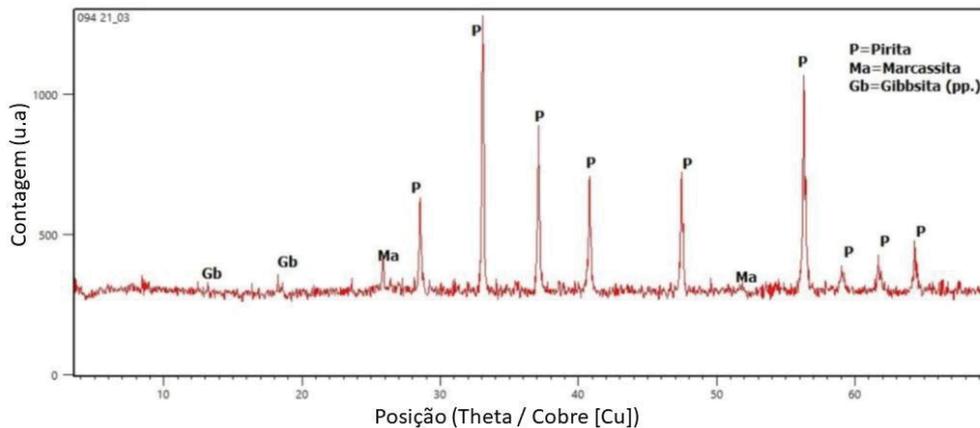
Tabela 7: Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X.

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

Fonte: Pereira (2015).

Na Figura 12 é apresentado o difratograma da pirita e a Tabela 8 mostra a composição mineralógica da amostra com base nos padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A análise mineral quantitativa por difratometria de raios X (DRX) foi realizada com um Difratômetro Empyrean Panalytical, pelo LAMIR.

Figura 12: Difratoograma de raios-X do material empregado como contaminantes.



Fonte: LAMIR, 2021.

Tabela 8: Composição Mineralógica.

Legenda	Mineral	Fórmula
P	Pirita	$\text{FeS}_2$
Ma	Marcassita	$\text{FeS}_2$
Gb	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Me	Melanterita	$\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
G	Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: LAMIR, 2021.

### 3.2.2 Moldagem e cura das amostras

O traço unitário de referência (sem contaminação – 0 % de contaminante), em massa, foi 1,0:2,7:2,7:0,6 (cimento, agregado miúdo, agregado graúdo e relação água/aglomerante). A definição dessa proporção foi dada a partir de relatórios de traços utilizados na construção de uma usina hidrelétrica do Brasil, que empregou o cimento CP IV (CAPRARO, 2016). Além da série de referência, sem contaminação de  $\text{SO}_3$ , foram consideradas mais duas séries com presença de pirita: 2,0% de  $\text{SO}_3$  e 5,0% de  $\text{SO}_3$ .

Os teores de 2,0% de  $\text{SO}_3$  e 5,0% de  $\text{SO}_3$  estão acima do recomendado pelas normas NF P18-540 (1997) e ACI 201.2R-01 (1991). Nas normativas citadas anteriormente o uso do agregado contaminado é padronizado pela limitação do percentual de  $\text{SO}_3$ . A norma francesa, NF P18-540 (1997), permite o uso de agregados contaminados, desde que o teor de óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) não ultrapasse 1% do total de agregados do composto, em massa. O documento ACI 201.2R-01 (1991) estabelece uma porcentagem limite de  $\text{SO}_3$  igual a 0,5 % com relação à massa total de agregado do composto. O documento ACI 201.2R-01 foi substituído pelo ACI 201-08 (2008), mas nesta versão a norma não indica o teor de  $\text{SO}_3$  permitido nos agregados.

Por sua vez, a NBR 7211(2022), estabelece que agregados que contenham sulfato podem ser utilizados, desde que o teor total, expresso em  $SO_4^{2-}$ , não ultrapasse 0,1% em massa. Sendo assim, para atender a todos os requisitos da norma é necessário levar em consideração o teor de  $SO_3$  aportado por todos os constituintes da mistura, e neste caso estuda-se só o teor aportado pelos agregados. Desse modo, os níveis de 2% e 5%  $SO_3$  foram adotados neste estudo com o objetivo de aumentar a probabilidade da ocorrência da reação sulfática interna (RSI). O material utilizado como fonte de enxofre foi pirita ( $FeS_2$ ), e a concentração de  $SO_3$  equivalente foi obtida através do fator estequiométrico  $FeS_2 = (0,75 \times SO_3)$ , a partir dos cálculos estequiométricos, apresentados em Capraro (2016).

A justificativa para a adoção desses valores também está pautada em relatos de publicações anteriores. Na barragem espanhola localizada nos Pirineus, concentrações de sulfato em torno de 1,98% foram encontradas (CAMPOS et al., 2016). Por outro lado, na barragem de Corin, localizada na Austrália, se identificou a presença de 1% da pirita na região de enrocamento da estrutura, e em uma ponte no condado de Gloucestershire na Inglaterra, houve a deterioração da fundação da ponte construída em 1968, pela oxidação da pirita em concentrações de 5% no solo da região, o que propiciou a formação de taumasita no concreto. Por fim, Capraro (2018) testou alguns teores de contaminação por pirita, entre eles, 0,75% e 3,75%, sendo esse último o responsável pelas maiores expansões.

Os traços considerados no estudo foram obtidos a partir do traço base de referência (1,0:2,7:2,7:0,6). Em cada traço em que foi realizada a contaminação, houve substituição parcial do agregado miúdo por pirita. A substituição foi realizada em volume para manter fixo o consumo do cimento. As taxas de contaminação foram aplicadas sobre a massa total de agregados. A Tabela 9 mostra as proporções, em massa, aplicadas em cada série, com consumo de aglomerante de  $333 \text{ kg/m}^3$ . A fluidez não foi ajustada com aditivo e a relação água/aglomerante se manteve fixa, para não introduzir esta variável no estudo. Nota-se que se trata da mesma proporção de massa utilizada por Capraro (2019).

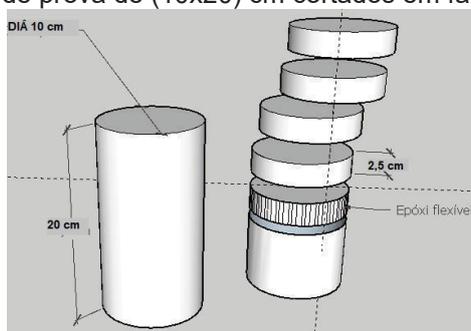
Tabela 9: Proporção em massa, aplicada em cada série do estudo

Série	(65%) CP V ARI [g]	(35%) CV [g]	Pirita [g]	Areia [g]	Brita 01 [g]	a/c
Ref. (0,0%)	650	350	0	2700	2700	0,6
$SO_3$ (2,0%)	650	350	81,58	2656,82	2700	0,6
$SO_3$ (5,0%)	650	350	206,14	2590,89	2700	0,6

Fonte: Autor.

Para avaliar as propriedades mecânicas dos concretos, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de (10x20) cm, seguindo as recomendações da norma NBR 5738 (2019). A desmoldagem foi realizada 24 horas após a moldagem. Para os ensaios de variação dimensional, os corpos de prova de concreto também foram moldados em formas cilíndricas convencionais de (10x20) cm. Após a cura, os corpos de prova foram seccionados em fatias de (10x2,5) cm e tiveram suas faces laterais seladas com tinta epóxi flexível. Esse procedimento foi adotado para garantir uma penetração unilateral do oxigênio e da água e, assim, evitar a fragmentação das bordas, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13: Corpos de prova de (10x20) cm cortados em fatias de (10x2,5) cm.



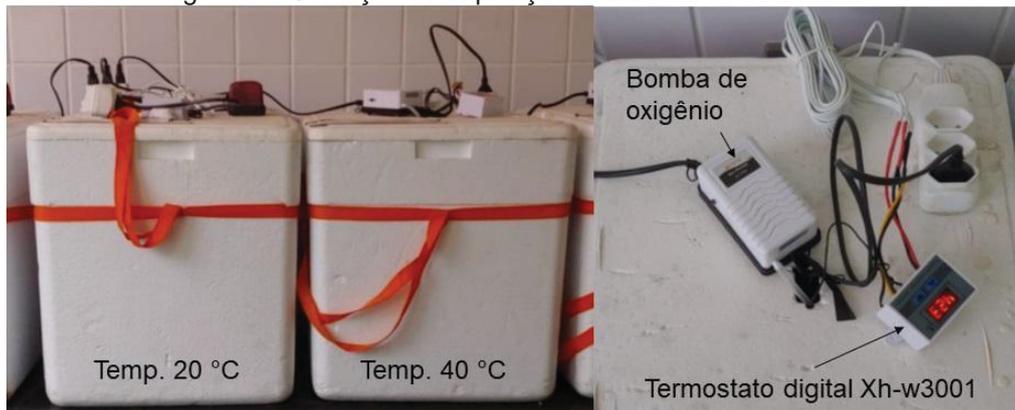
Fonte: Autor.

### 3.2.3 Condições de exposição

Pesquisas apontam que a velocidade de oxidação dos sulfetos é aumentada em temperaturas acima de 30 °C (OLIVEIRA, 2011; DOBROVOLSKI et al., 2021). Portanto, a temperatura de (38 ± 2) °C foi uma das avaliadas neste estudo, considerando também os resultados da revisão sistemática realizada. Além disso, esse valor é utilizado em outras metodologias de ensaios acelerados, como o teste descrito na NBR 13583 (2014) para o ataque externo por sulfatos, ou o método de avaliação da RAA definido na ABNT NBR 15577-6 (2018). Esta última norma de desempenho foi considerada porque a temperatura de exposição é um dos fatores que desencadeiam ambos os mecanismos de degradação.

A Figura 14 mostra a configuração das caixas com água termicamente controlada (20 e 40 °C). A temperatura perto da superfície da amostra, localizada no interior do reservatório, foi controlada através de um sensor de temperatura acoplado a um Termostato digital Xh-w3001 que desligava o sistema de aquecimento conforme necessário. Assim sendo, a temperatura ficou entre 18±4 °C em um dos reservatórios e em 38±4 °C no outro.

Figura 14: Condição de exposição das amostras estudadas.



Fonte: Autor.

Os corpos de prova foram imersos completamente em água fornecida pela empresa de abastecimento local e oxigenados por meio de bombas de oxigênio, conforme mostra a Figura 14. Para efeitos de comparação, as amostras de referência foram expostas às mesmas condições de umidade, oxigênio e temperatura da água. Tanto as amostras contaminadas quanto as de referência foram colocadas no mesmo reservatório durante o período de monitoramento.

### 3.2.4 Caracterização do comportamento da macro-escala

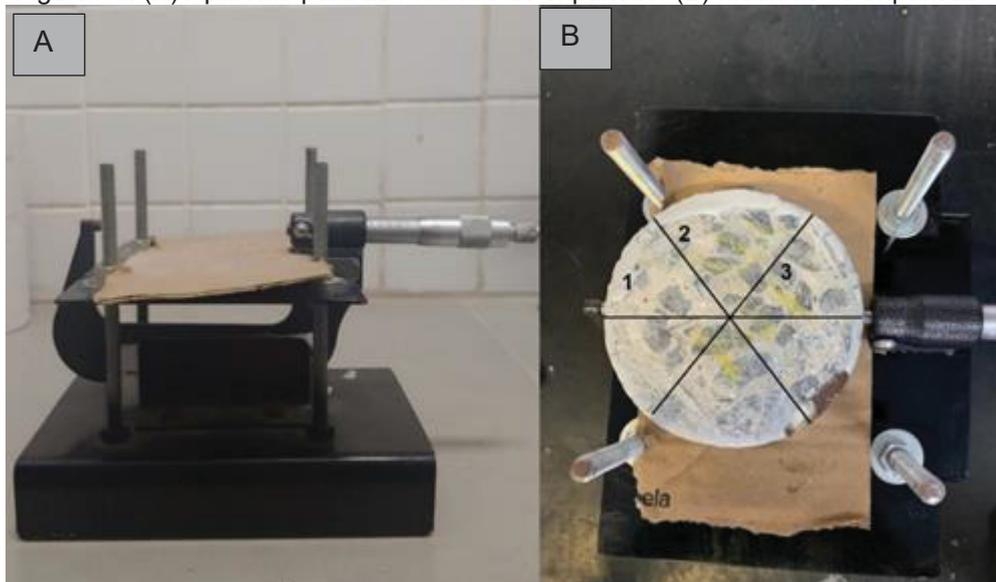
A avaliação do comportamento macroscópico foi realizada por meio da medição da variação dimensional, da variação de massa e da inspeção visual dos corpos de prova. Foram utilizadas cinco amostras por série e, como os ensaios foram não destrutivos, os corpos de prova foram avaliados ao longo do estudo. Antes de colocar os corpos de prova nos recipientes com água termicamente controlada (20 e 40 °C), foram realizadas leituras iniciais de massa e diâmetro ( $M_0$  e  $D_0$ ) à temperatura ambiente.

Para garantir a comparação entre as temperaturas de exposição (20 e 40 °C) e permitir que as amostras atingissem um estado de estabilização, o sistema de aquecimento das caixas com água termicamente controlada era desligado em média 12 horas antes das leituras subsequentes. As medições foram realizadas uma vez por semana durante o primeiro mês de ensaio, já que o RSI ocorre logo após a oxidação dos sulfetos, e a análise desse período inicial é fundamental (PEREIRA et al. 2023). Após o primeiro mês as leituras foram realizadas a cada duas semanas até o final do estudo, sempre em temperatura ambiente.

Para o controle da variação de massa (VM), utilizou-se uma balança de precisão de  $\pm 0,01$  g. Para isto, o excesso de água na superfície do concreto foi

removido com auxílio de um pano. Em seguida, era feita a medição do diâmetro ( $D_t$ ) com um micrômetro digital de precisão de 0,001 mm, da marca Syntex, fixo em uma base metálica como mostra a Figura 15(a), semelhante ao aparelho empregado pelos autores Ikumi et al. (2017).

Figura 15: (A) Aparelho para as medidas de expansão. (B) Medidas de expansão.



Fonte: Autor.

A variação do diâmetro (VD) se determinou a partir da Equação 9, semelhante à proposta pela ABNT NBR 15577-6 e 7 (2018). Onde VD é a variação do diâmetro em uma determinada idade expressa em porcentagem do comprimento efetivo de medida, com aproximação de 0,001 %.; ( $D_t$  [mm]) é o diâmetro na idade considerada, e ( $D_0$  [mm]) é o diâmetro inicial a temperatura ambiente.

$$VD = \frac{D_t - D_0}{D_0} \times 100 \quad (9)$$

Foram realizadas três medidas de diâmetro em pontos específicos previamente identificados por marcações com tinta permanente em cada corpo de prova, conforme indicado na Figura 15(b). Essas medições foram feitas em todos os cinco corpos de prova em cada idade de análise. Para garantir maior confiabilidade, os corpos de prova foram girados no sentido horário sem serem levantados do suporte, evitando análises transversais entre diferentes posições ou diâmetros medidos em cada corpo de prova. Assim, a média inicial desse ensaio foi calculada com base em 15 valores em cada idade.

No entanto, por causa da sensibilidade do ensaio, foi necessário identificar valores espúrios. Para avaliar os resultados, utilizou-se o cálculo estatístico baseado no conceito de distribuição normal, aplicado ao cálculo da resistência característica do concreto. Foram consideradas válidas apenas as leituras que se encontravam dentro de um intervalo de confiança de 95%, definido por um limite superior [L-sup] e um inferior [L-inf], determinados a partir da média aritmética inicial e do desvio padrão da amostra multiplicado pelo coeficiente estatístico de distribuição normal (relativo aos 5%) de 1,65. Os resultados foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey com 95% de confiança.

Para avaliar a reação sulfática interna, adotou-se como parâmetro inicial o limite de expansão de 0,03%, conforme proposto pela norma ABNT NBR 16697 (2018), na análise da variação dimensional. É importante ressaltar que a ABNT NBR 16697 (2018) estabelece os requisitos para o Cimento Portland resistente a sulfatos e determina que a pasta ensaiada pelo método estabelecido pela ABNT NBR 13583 (2014) deve apresentar uma expansão igual ou menor a 0,03% aos 56 dias. Estudos anteriores, como Marciano (1993), Hoppe Filho et al. (2015), Pereira (2015) e Capraro (2016), também utilizaram esse parâmetro, mas aos 42 dias.

A norma ASTM C 1157 - 08a (2018) define que uma argamassa produzida com cimento tipo MS (Moderate Sulfate Resistance) é considerada resistente a sulfatos se apresentar uma expansão máxima inferior a 0,10% aos 6 meses. Já para uma argamassa produzida com cimento tipo HS (High Sulfate Resistance), a expansão máxima permitida é de 0,05% aos 6 meses e 0,10% após 1 ano. Embora essa norma avalie argamassas expostas à solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ataque externo), os estudos de Genovés et al. (2017) e Dobrovolski et al. (2021) a utilizaram como referência para analisar a variação dimensional causada pelo ataque interno de sulfatos.

Considerando que as condições de temperatura e umidade que foram implementadas neste programa experimental são semelhantes às exigidas pela norma ABNT NBR 15577-6 e 7 (2018), o limite de expansão estabelecido por esta especificação de desempenho também foi considerado na análise. Segundo a ABNT NBR 15577-6 e 7 (2018), o material deve ter uma expansão menor ou igual a 0,04% após 1 ano, ou 3 meses, dependendo da temperatura de exposição ( $38\pm 2$  ou  $60^\circ\text{C}$ ), para ser considerado não reativo ao RAA. No caso da atual pesquisa, é importante salientar que os termos corretos seriam "resistente a sulfatos", já que existem diferenças entre os processos expansivos em questão.

Por sua vez, a norma ASTM C-1293 (2005) estabelece como limite aceitável para expansão, o mesmo valor apontado pela ABNT NBR 15577- 6 e 7 (2018), ou seja, < 0,04% até 1 ano. Gomides et al. (2007) e Sansana et al. (2017) a adotaram para avaliação das expansões quanto ao ataque interno de sulfatos. Alternativamente, Rodrigues et al. (2015) utilizaram um limite de expansão de 0,10% a 0,15%, com base no estabelecido nas normas ASTM C 1260 (2005) e CSA A23.2-25<sup>a</sup> (2004), respectivamente. O período de teste apontado pelos autores foi de 90 dias. A ABNT NBR 15577-4 (2018) estabelece o mesmo limite de expansão (0,10%) que a ASTM C 1260 (2005), mas aos 16 dias.

Outra norma que estabelece uma porcentagem de variação dimensional aceitável para a expansão de argamassas expostas ao ataque externo de sulfatos é a ASTM C 1012-4 (2020). Para argamassas moldadas apenas com cimento Portland, o máximo permitido pela norma está no intervalo de 0,010 a 0,012 %, o que pode ser considerado muito conservador em determinadas circunstâncias. Por outro lado, para argamassas com cimentos do tipo CP IV com adição pozolânica, a máxima VD [%] permitida está no intervalo de 0,034 a 0,041 %, ou seja, inclui os mesmos valores apontados pelas normas ASTM C-1293 (2005) e ABNT NBR 15577- 6 e 7 (2018). A ASTM C 1012-4 (2018) não estabelece um tempo específico para a avaliação da expansão máxima permitida em pastas. No entanto, a norma estabelece que a expansão deve ser medida ao final do período de ensaio, que pode variar de acordo com o objetivo do estudo e as condições de exposição do material. Geralmente, o período de ensaio é de 14, 28 ou 56 dias.

A Tabela 10 apresenta uma compilação de estudos experimentais que investigaram a expansão resultante do ataque interno de sulfatos, abrangendo diversas magnitudes máximas de expansão. Com base nessas especificações de desempenho e nos estudos mencionados, foram estabelecidos intervalos de expansão para auxiliar na definição de limites de expansão e períodos de análise. A Tabela 11 apresenta os limites considerados para a avaliação da variação dimensional.

Tabela 10: Trabalhos experimentais que avaliaram a expansão produto da RSI.

Artigo	Teor de contaminação	VD máx	Tempo	Temp.	Material
Bérard et al. (1975)	4,5% de pirrotita	0,2%	100 d	23 ± 2 °C	Concreto
Oberholster e Krüger (1984)	-	0,04%	3 a	38 °C	Concreto
Lugg e Probert (1996)	0,7% de sulfetos	0,075%	7 d	38 °C	Concreto

		0,025%	250 d		
Gomides et al. (2007)	0,5 e 1,0% de sulfetos	0,03%	870 d	23 ± 2 °C	Concreto
Oliveira et al., (2013)	3,89% de SO <sub>3</sub>	0,363%	5,1 a	23 ± 2 °C	Concreto
		0,473%			
		0,510%	-		
Rodrigues et al., (2015)	0,73% -1,78% de S	0,15%	90 d	80 °C	Argamassa
Pereira et al. (2016)	10% de pirita	-	90 d	10 a 30 °C	Argamassa
Capraro et al. (2017)	0,5%-1,0%-5,0% de SO <sub>3</sub>	-	-	-	Pasta
	Natural				Argamassa
Genovés et al. (2017)	1,0%	0,025%	-	20 °C	Argamassa
	1,50%	0,04%			
	2% de SO <sub>3</sub>	0,072%	180 d		
Sansana et al. (2017)	5% de pirita	0,035%	90 d	-	Argamassa
Dobrovolski et al. (2021)	10% de pirita	0,05%	168 d	40 °C	Argamassa
		0,10%			

Fonte: Autor.

Tabela 11: Intervalos de expansão.

REFERÊNCIA	LIM. INFERIOR	TEMPO
NBR 13583 (2014)	0,03%	42 – 56 d
Lugg e Probert (1996)	0,025%	250 d
NBR 15577-6 e 7 (2018)	0,04%	90 – 365 d*
ASTM C-1293 (2005)	0,04%	365 d
REFERÊNCIA	LIM. INTERMEDIÁRIO	TEMPO
Lugg e Probert (1996)	0,075%	7 d
REFERÊNCIA	LIM. SUPERIOR	TEMPO
ASTM C 1157 – 08 <sup>a</sup>	0,10%	180 d*
ASTM C 1260 (2005)	0,10%	90 d***
NBR 15577-5 (2018)	0,10%	16 d
CSA A23.2-25 <sup>a</sup> (2004)	0,15%	90 d***
* Em função da temperatura de exposição (60 ou 38±2 °C)		
** Argamassa produzida com cimento tipo MS ( <i>Moderate Sulfate Resistance</i> )		
***Período considerado pelos autores Rodrigues et al. (2015)		

Fonte: Autor

A variação de massa (VM), expressa em porcentagem da massa inicial, com aproximação de 0,01 %, em uma determinada idade foi calculada segundo a Equação 10. Onde ( $M_t$  [g]) representa a massa na idade considerada e ( $M_0$  [g]) é a massa inicial.

$$VM = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (10)$$

### 3.2.5 Ensaio de resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados para caracterização dos materiais, já que o estudo da resistência mecânica atrelada à RSI, ao longo do tempo

já foi extensivamente estudado por outros autores (TIXIER e MOBASHER, 2003; ARAÚJO, 2008; OLIVEIRA, 2013; PEREIRA, 2015; CHENG et al., 2015; CAPRARO, 2019). Esses ensaios foram realizados após os 28 dias de cura submersa. Se utilizaram amostras cilíndricas de (10x20) cm. Para cada série foram rompidos três corpos de prova. As amostras foram rompidas sempre na condição saturados com superfície seca. O ensaio de resistência à compressão nas amostras cilíndricas de (10 x 20) cm ocorreu em conformidade à NBR 5739 (2018). Para garantir a planicidade entre as faces e a distribuição uniforme da carga na face do corpo de prova, foram utilizados apoios de Neoprene. O uso de sistemas não aderentes como técnica de tratamento superficial dos corpos de prova para o ensaio de resistência mecânica tem sido relatado como eficaz em estudos anteriores, como Chies et al. (2014) e Medeiros et al. (2017)a, com resultados satisfatórios. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

### 3.2.6. Ensaios de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS).

Realizaram-se ensaios de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS) para identificar os subprodutos formados. Foram selecionadas amostras dos concretos expostos a cada temperatura, visando estabelecer as diferenças entre as séries com diferentes níveis de contaminação. Para o ensaio de MEV, foi utilizada apenas uma amostra por série em cada condição de exposição, sem a realização de tratamento estatístico dos espectros e imagens obtidas.

As amostras foram submetidas a uma preparação que seguiu a seguinte metodologia: (i) fragmentação da amostra em peças com dimensão máxima de 5,0 mm (aproximadamente); (II) imersão das peças fragmentadas em álcool etílico por 24 h para parar as reações químicas e (III) secagem do material em estufa a 40 °C por 24 horas. Essa metodologia foi apresentada por Capraro (2016). As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados, os quais permaneceram em um dessecador contendo sílica gel até o momento do ensaio. Imagens de microscopia foram obtidas com microscópio FEG, Tescan, Mira 3 com microsonda analítica de raios-X acoplada, Oxford X-Max 50 (EDS). Finalmente, as amostras foram metalizadas a ouro para poder identificar os elementos por EDS.

### 3.2.7 Ensaio de porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado para estudar a influência da porosidade do material no processo de degradação causado pela presença de sulfetos de ferro (pirita) no agregado e para avaliar a obstrução dos poros pelos compostos prejudiciais formados devido à reação sulfática interna (RSI). O método utilizado foi baseado no ensaio desenvolvido por Hoppe Filho et al. (2021) e no procedimento estabelecido pela norma NBR 9778 (2005). Conforme a NBR 9778 (2005), pelo menos duas amostras de cada material devem ser ensaiadas. Foram utilizados três corpos de prova com dimensões de 10x2,5 cm para cada traço (REF 0% SO<sub>3</sub>, 2% de SO<sub>3</sub> e 5% de SO<sub>3</sub>), formando dois conjuntos. Um dos conjuntos não foi exposto às condições de exposição mencionadas anteriormente, para permitir uma comparação da porosidade do material antes e após o período de exposição.

Quando necessário, as amostras foram imersas em água fornecida pela empresa de abastecimento local para saturação à temperatura de (23±2) °C durante 72 h como estabelecido pela norma NBR 9778 (2005) [Figura 16(a)]. Na sequência, a água foi levada à ebulição progressivamente, como mostrado na Figura 16(b). A ebulição foi mantida por um período de 5 h, mantendo constante o volume da água [Figura 16(c)]. Após a água esfriar naturalmente, as amostras eram recolhidas da condição em que estavam (imersão), e em seguida era determinada a massa submersa ( $M_{SUB}$ ), em uma balança hidrostática de precisão de 0,0001 g. Posteriormente, as amostras eram secas superficialmente com um pano úmido para determinar a massa saturada de superfície seca ( $M_{SSS}$ ), em uma balança analítica.

Figura 16: (A) Amostras imersas para saturação. (B) Amostras na água em ebulição. (C) Banho maria SL 155/22.



Fonte: Autor.

Ademais, com o intuito de determinar a massa seca ( $M_{SECA}$ ), as amostras foram submersas em álcool etílico p.a. em um recipiente fechado com um filme polimérico, durante 24 horas, de modo semelhante ao método dos autores Hoppe Filho et al. (2021). A relação volumétrica ( $V_{solvente}/V_{amostra}$ ) foi de 1,13 vezes, considerando que

os corpos de prova tinham um volume teórico de 196,35 cm<sup>3</sup>. Na sequência, os corpos de prova foram retirados do álcool e secos em estufa a 40 °C para evaporar o álcool, tendo como critério para o fim da secagem a constância de massa.

O método de secagem utilizado promove a dessaturação, mantendo a água em gel e água quimicamente combinada (CBW) nos compostos hidratados. Entretanto, a retirada de água livre em estufa a temperatura elevada ( $\geq 105$  °C) impacta a água absorvida (água de gel) e também a água quimicamente combinada. Nesta situação, a degradação parcial dos compostos hidratados pode ser da ordem de 10%, e interfere no resultado de porosidade (HOPPE FILHO et al., 2021). Nesta etapa também foi utilizada uma balança analítica com 0,0001g de precisão. A partir de Equação 11 foi determinada a porosidade das amostras ou índice de vazios ( $I_v$ ) conforme a NBR 9778 (2005).

$$Porosidade = (M_{sss} - M_{seca} / M_{sss} - M_{sub}) \times 100 \quad (11)$$

A absorção de água por imersão foi determinada pela Equação 11.

$$A = (M_{sss} - M_{seca} / M_{seca}) \times 100 \quad (12)$$

### 3.2.8 Tratamento de imagem e DRI

Neste programa experimental, incluiu-se uma técnica de análise de imagens digitais com um código desenvolvido e implementado no Matlab. Isso teve como objetivo identificar a evolução da área corroída explorando sua potencial aplicação no monitoramento em campo e na avaliação dos resultados do monitoramento da expansão devido ao ataque de sulfatos no laboratório. A análise consistiu em transformar a imagem de RGB (Vermelho, Verde e Azul) para HVS e decompor nas três camadas que representam o modelo: matiz (H), saturação (S) e valor de brilho (V).

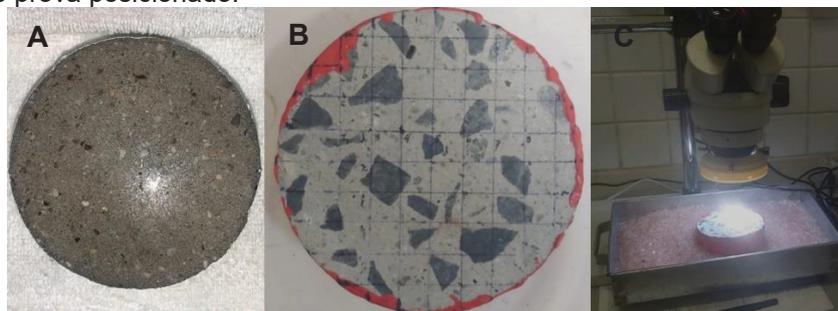
Para cada camada, a faixa de interesse foi indicada pelos histogramas: para o matiz, os pixels são separados em valores de 0 (zero) até o limite; para a saturação e brilho, são selecionados pixels com valores maiores que o limite. Em seguida, os pixels que aparecem simultaneamente na faixa de interesse das três camadas são identificados com coloração ocre, que está associada à oxidação do sulfeto de ferro na reação sulfática interna (RSI). A relação entre os pixels identificados e a quantidade total de pixels da superfície do corpo de prova (calculado pelo diâmetro

da seção do corpo de prova em quantidade de pixels) define a porcentagem da área de superfície contendo manchas de corrosão.

As imagens da superfície dos corpos de prova para análise posterior foram obtidas durante o monitoramento da variação dimensional. Em seguida, o método de ensaio Damage Rating Index (DRI) foi aplicado no corpo de prova com a maior porcentagem de área manchada no final do monitoramento, a fim de correlacionar os resultados obtidos por ambas as técnicas de inspeção visual. O método de ensaio DRI é uma técnica semi-quantitativa usada classicamente para avaliar o dano causado pela reação deletéria denominada reação álcalis agregado (RAA), e foi adaptada neste programa experimental.

A técnica pode ser aplicada em corpos de prova de concreto extraídos de estruturas ou moldados em laboratório. Neste caso, os corpos de prova foram cortados em fatias de (10x2,5) cm utilizando uma serra para concreto. Após o corte, uma das superfícies foi polida com o auxílio de uma polidora e diferentes discos, a fim de obter um aspecto espelhado. A Figura 17(a) mostra um corpo de prova após o polimento. Com o polimento realizado, os corpos de prova foram marcados com uma grade de 1cm por 1cm, formando assim em torno de 77 quadrados que foram identificados, conforme mostra a Figura 17(b). Em cada quadrado (1x1cm) se observaram, enumeraram e demarcaram as características petrográficas presentes associadas à reação deletéria. Utilizou-se um microscópio ótico com capacidade de ampliação de 15 a 16x, para avaliar as características petrográficas dos concretos afetados, conforme mostra a Figura 17(c).

Figura 17: (A) Corpo de prova com a superfície polida; (B) Quadriculado desenhado; (C) Microscópio com o corpo de prova posicionado.



Fonte: Autor.

Na análise se determina o tipo de fissuras (abertas e fechadas), densidade das mesmas e como elas se desenvolvem de acordo com a expansão do concreto. Estas características petrográficas foram agrupadas por Villeneuve (2011) para classificar e

ponderar o índice. O quadro de ponderação mostrado na Tabela 12 também é usado por Sanchez et al. (2015). Neste caso foi estabelecido um paralelo com as manifestações típicas da RSI.

Tabela 12: Fatores de ponderação DRI.

Características petrográficas	Abreviação	Peso	Grupo <sup>1</sup>
Fissuras em agregado graúdo	CCA	0,25	I
Fissuras abertas em agregado graúdo	OCA	2	II
Fissuras em agregado graúdo com produto de reação	OCAG	2	II
Agregado graúdo desagregado	CAD	3	-
Partícula de agregado desagregada/corroída	DAP	2	II
Fissuras na pasta de cimento	CCP	3	III
Fissuras na pasta de cimento com produto de reação	CCPG	3	III

<sup>1</sup>Classificação dos grupos:  
 Grupo I: fissuras fechadas nas partículas de agregados graúdos ou na fração grossa das partículas de areia (1 a 5 mm) (CCA);  
 Grupo II: trincas abertas nas partículas de agregados graúdos ou na fração grossa das partículas de areia (1 a 5mm), com ou sem produtos de reação (OCA + OCAG);  
 Grupo III: trincas na pasta de cimento, com ou sem produtos de reação (CCP + CCPG).

Fonte: (SANCHEZ et al., 2015) adaptado de (VILLENEUVE, 2011)

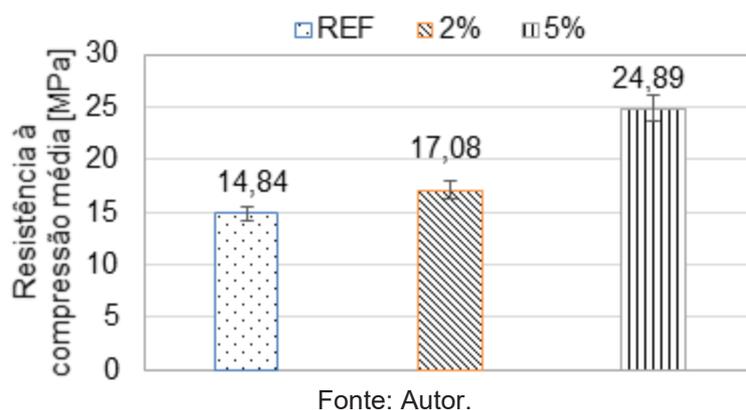
O objetivo da ponderação de cada característica encontrada é equilibrar sua importância devido à reação deletéria. O valor final obtido é normalizado para 100 cm<sup>2</sup>, e quanto maior for o número obtido no DRI, maior a deterioração causada pela reação deletéria (SANCHEZ, 2014; WAIDNER, 2016). Neste caso, a normalização foi realizada para 77 cm<sup>2</sup>, já que o corte dos corpos de prova foi no sentido transversal para obter as fatias que foram monitoradas nas condições de exposição avaliadas.

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.3.1 Resistência mecânica

A resistência média à compressão obtida aos 28 dias nas amostras de concreto é apresentada na Figura 18. Segundo o teste de comparação múltipla de Tukey (95%), a resistência à compressão da série de controle (REF (0%)) diferiu estatisticamente da série com maior teor de contaminação (5% de SO<sub>3</sub>). Por outro lado, os valores de resistência à compressão dos concretos contaminados foram estatisticamente equivalentes.

Figura 18: Resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos (10 x 20 cm) aos 28 dias de cura submersa.



O comportamento típico observado no ataque por sulfatos de origem interna consiste em um ligeiro aumento de resistência durante os estágios iniciais devido à densificação da microestrutura (ARAÚJO, 2008). Os cristais de sulfato, quando formados em fases iniciais, tendem a aumentar inicialmente a resistência à compressão dos compostos cimentícios, principalmente devido ao processo físico de colmatação dos poros da matriz, conforme observado nos trabalhos de Oliveira (2013), Pereira (2015), Capraro (2016), Goto (2017) e Capraro (2019).

### 3.3.2 Porosidade aparente e absorção de água por imersão

Na Figura 19, são apresentados os valores de porosidade antes da exposição (caracterização - caract.) e após 16 semanas de monitoramento sob as condições de exposição pré-determinadas (temperaturas de 20°C e 40°C), com os corpos de prova com uma idade de  $140 \pm 10$  dias. A Figura 20 apresenta os resultados de absorção de água por imersão.

Figura 19: Índice de vazios dos concretos antes e após o monitoramento.

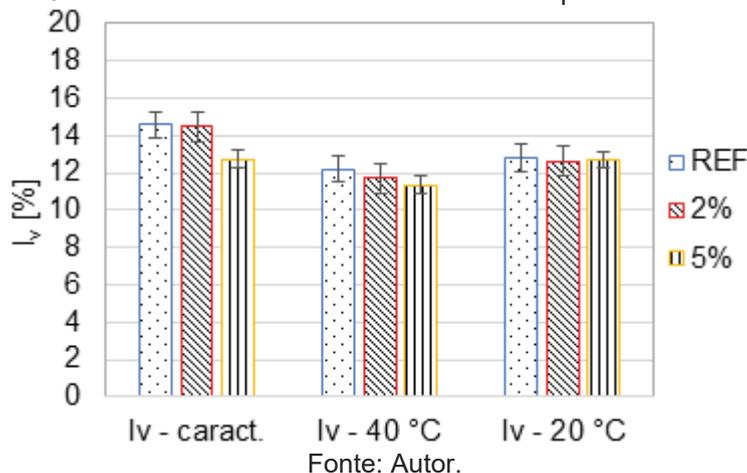
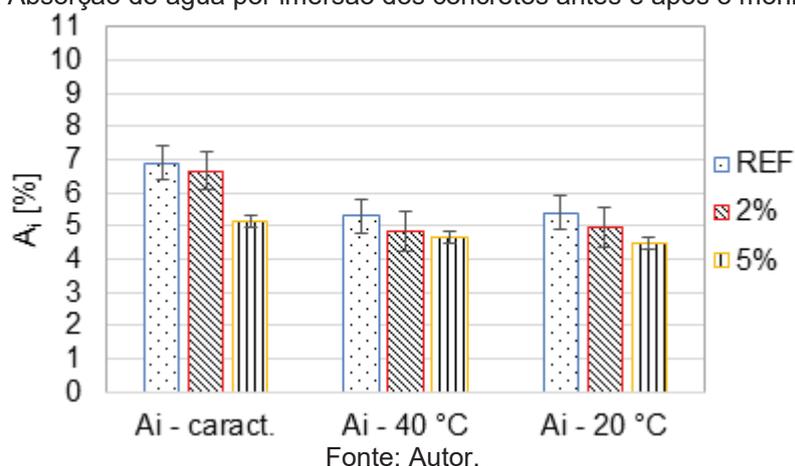


Figura 20: Absorção de água por imersão dos concretos antes e após o monitoramento.



Na Figura 19 observa-se que antes e após a exposição às temperaturas de 20 e 40 °C, o maior índice de vazios ( $I_v$ ) corresponde ao concreto de referência sem contaminação (REF), enquanto o menor valor de  $I_v$  foi observado no concreto com 5% de  $SO_3$ , o que indica uma maior densificação da matriz devido à presença de sulfetos de ferro na mistura. O concreto com 5% de  $SO_3$  também apresentou a menor absorção de água por imersão ( $A_i$ ), conforme mostra a Figura 20. Conforme os resultados, a absorção de água por imersão ( $A_i$ ) é diretamente proporcional ao índice de vazios ( $I_v$ ).

Os valores de  $I_v$  e  $A_i$  dos concretos expostos a 40 °C mostraram diferença estatisticamente significativa em relação aos resultados anteriores ao monitoramento do ataque interno por sulfatos (Caract.). Houve uma redução do índice de vazios em todos os concretos, sendo de 2,37% no concreto de referência, 2,78% no concreto com 2% de  $SO_3$  e 1,78% no concreto com 5% de  $SO_3$ . Na série de controle, a redução dos parâmetros está associada às reações de hidratação do cimento. Geralmente, a formação de poros na pasta de cimento está relacionada ao grau de hidratação do cimento e à evaporação da água livre, que está associada à quantidade de água de amassamento adicionada (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

No entanto, nos concretos contaminados, a redução do índice de vazios e da absorção de água por capilaridade está associada ao preenchimento dos poros pelos produtos resultantes da reação entre os íons sulfatos e os compostos hidratados da pasta de cimento. Pereira (2015) também observou variações nas propriedades de absorção de água por imersão e no índice de vazios, atribuindo essas variações à formação de compostos na matriz hidratada. Por outro lado, nos concretos submetidos à temperatura de 20 °C, embora haja uma redução nos parâmetros  $I_v$  e

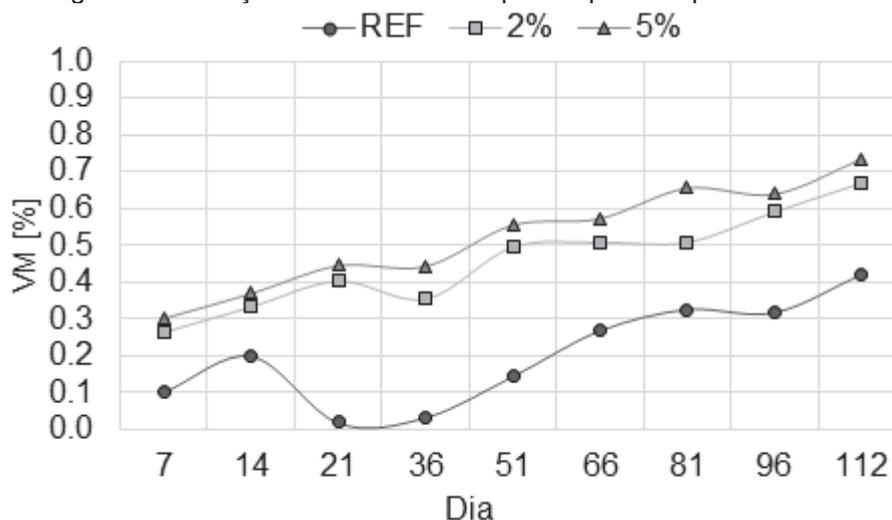
Ai após o monitoramento, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre os resultados antes e após o monitoramento, conforme o teste de Tukey com 95% de confiança.

A análise estatística revelou diferenças estatisticamente significativas ao comparar os resultados obtidos em cada temperatura de exposição. Foi observada uma maior redução do índice de vazios nos concretos sujeitos à temperatura de 40 °C. A diferença mais significativa foi encontrada nos concretos com 5% de SO<sub>3</sub>. Ao final do monitoramento, o índice de vazios do concreto com 5% de SO<sub>3</sub> exposto à temperatura de 40 °C foi 1,33% menor em comparação com o índice de vazios do mesmo concreto exposto à temperatura de 20 °C.

### 3.3.3 Variação de massa e dimensional

A variação de massa (VM [%]) dos corpos de prova de concreto nos recipientes com água termicamente controlada (20 e 40 °C) é apresentada nas Figuras 21 e 22. Na Figura 21, observam-se os resultados dos corpos de prova imersos em água a 20 °C. O concreto de referência apresentou a menor variação de massa, enquanto as médias dos concretos contaminados são estatisticamente equivalentes conforme o teste de Tukey com 95% de confiança. No entanto, a partir dos 51 dias, a curva de variação de massa da série de referência se aproxima dos valores observados nas séries contaminadas, possivelmente devido à progressão do processo de hidratação na condição de imersão com temperatura controlada.

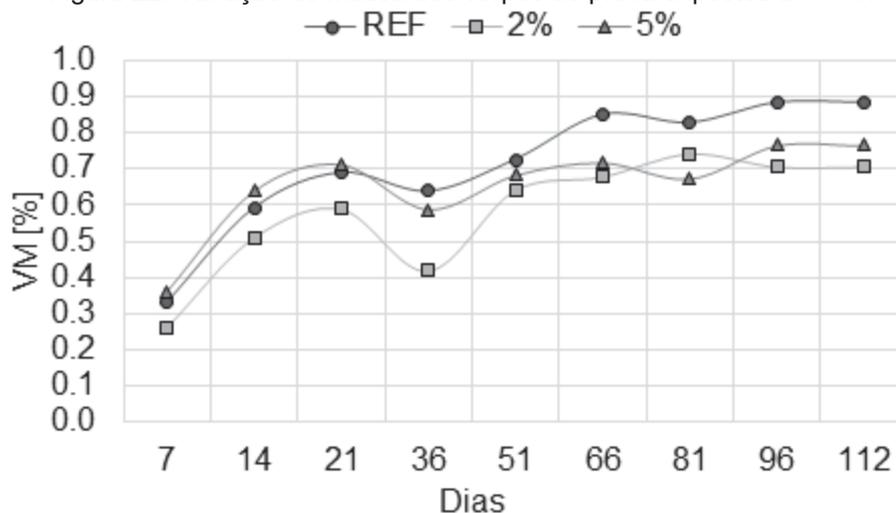
Figura 21: Variação de massa dos corpos de prova expostos a 20 °C.



Fonte: Autor.

Já os resultados de variação de massa dos concretos expostos a 40 °C, mostrados na Figura 22, resultaram estatisticamente equivalentes, indicando que o teor de contaminação não teve influência nessa condição de exposição, ao contrário do que foi observado nos concretos expostos a 20 °C.

Figura 22: Variação de massa dos corpos de prova expostos a 40 °C.

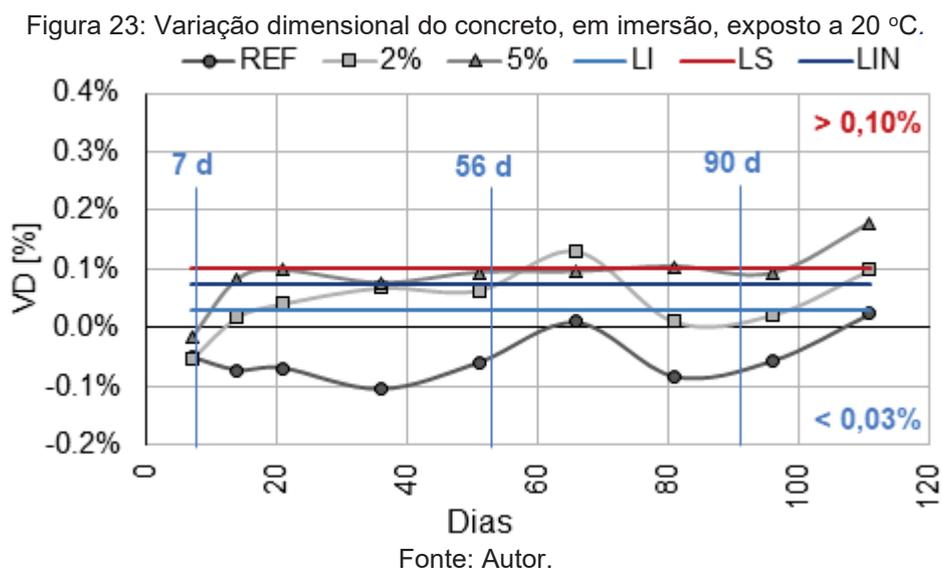


Fonte: Autor.

Ao comparar os resultados de variação de massa, nas duas temperaturas, somente as médias dos concretos de referência apresentaram diferença estatisticamente significativa. No final do estudo, a variação de massa média da série de controle a 40 °C foi 0,51% maior em relação ao concreto não contaminado exposto a 20 °C. Em geral, ambas as temperaturas apresentaram certa instabilidade nas primeiras semanas, explicada pela maior intensidade de reações nas amostras, mas posteriormente houve uma tendência à estabilização, principalmente nos corpos de prova expostos a 40 °C. Portanto, o ensaio de variação de massa não é o tipo de medição que apresenta sensibilidade suficiente para diferenciar as séries.

Os ensaios de variação de massa são influenciados por vários fatores, como o tipo de cimento, o tamanho da amostra e as reações de expansão que ocorrem durante a degradação da estrutura. A combinação de dissolução e expansão pode resultar em uma redução significativa da massa (CHANG et al., 2005), mascarando possíveis ganhos de massa relacionados à formação de novos compostos. Na presente pesquisa, a variação de massa está principalmente relacionada à formação de produtos de hidratação na condição de imersão, assim como aos produtos resultantes das reações químicas em concretos contaminados.

Os gráficos de variação dimensional apresentam três linhas horizontais, correspondendo ao limite inferior (LI = 0,03%), intermediário (LIN = 0,075%) e superior (LS = 0,10%), apresentados na Tabela 11. A Figura 23 apresenta a variação dimensional dos corpos de prova de concreto imersos na água a 20°C. De acordo com a análise de variância realizada, existe diferença estatística significativa entre as séries analisadas. Em média, o concreto de referência apresentou variações muito próximas a zero, menores que o limite inferior proposto na Tabela 11 (VD < 0,03%).



A retração observada no grupo de referência é resultado dos processos de hidratação do cimento Portland, (CAPRARO, 2016; GAWWAD et al., 2017; SANSANA et al., 2017; PEREIRA, 2018; DOBROVOLSKI et al., 2021). As reações químicas de hidratação do cimento Portland podem continuar ocorrendo desde que a temperatura e a umidade sejam mantidas constantes (HASPARYK et al., 2005b; HELENE e ANDRADE, 2007). A condição de imersão em água termicamente controlada, adotada nesta pesquisa, desempenhou um papel crucial nesse sentido, uma vez que o equilíbrio térmico da seção transversal de um corpo de prova nessa condição, pode ser alcançado de forma fácil e rápida, conforme relatado em estudos anteriores como Pereira (2015) e Zhutovsky e Hooton (2017). Assim, a permanência na condição de imersão resulta em maior hidratação dos aglomerantes (NIELSEN et al., 2014).

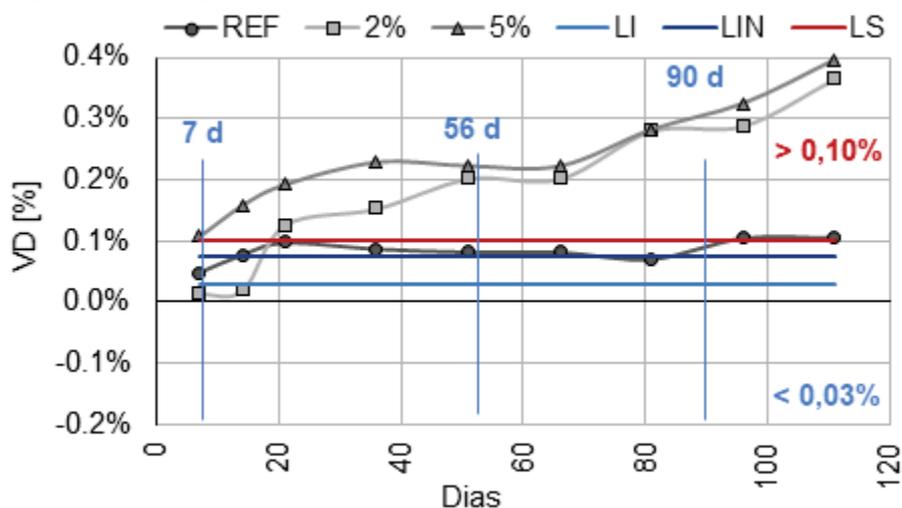
Além disso, a atividade pozolânica se estende nas idades iniciais de concretos e argamassas (SILVA et al., 2018). Composições cimentícias que contêm adições pozolânicas têm uma taxa de hidratação mais lenta em comparação com o cimento Portland comum, permitindo que a hidratação prossiga por mais tempo (LUMLEY et

al., 1996), após o período de cura convencional de 28 dias. A composição cimentícia dos concretos estudados nesta etapa experimental da pesquisa é composta por 65% de cimento e 35% de cinza volante.

Em contrapartida, a variação dimensional média do concreto com 2% de  $\text{SO}_3$ , foi de 0,04%, e a do concreto com 5% de  $\text{SO}_3$ , foi de 0,09%. Ambas séries contaminadas chegam a superar o limite de expansão intermediário ( $\text{VD} [\%] > \text{LIN} = 0,075\%$ ), no entanto, o concreto com 5% de  $\text{SO}_3$  experimentou maior variação dimensional. A partir dos 14 dias, a  $\text{VD} [\%]$  se mostrou maior do que o limite inferior ( $\text{VD}_{5\%} > 0,03\%$ ). O comportamento dos concretos contaminados com 2% e 5% de  $\text{SO}_3$  pode ser atribuído ao mecanismo de interação entre os íons sulfatos e o cimento, resultando em expansão que compensa parcial ou totalmente a retração química dos materiais de base cimentícia. A presença de maior teor de pirita potencializa a formação de compostos expansivos (CAPRARO, 2016; CAPRARO et al., 2017).

A variação dimensional ( $\text{VD} [\%]$ ) dos corpos de prova expostos a 40 °C é apresentada na Figura 24. Assim como nos concretos expostos a 20 °C, há uma diferença estatisticamente significativa ( $F > F_{\text{crit}}$ ) entre os resultados de variação dimensional. A série de controle (0% de  $\text{SO}_3$ ) apresentou uma pequena variação dimensional positiva, provavelmente devido à exposição à temperatura de 40 °C na condição de imersão e à progressão do processo de hidratação.

Figura 24: Variação dimensional do concreto, em imersão, exposto a 40 °C.



Fonte: Autor.

Uma pesquisa conduzida por Sansana et al. (2017) investigou a influência da presença de pirita em argamassas submersas a 40 °C e constatou que, independentemente da presença de pirita (0% e 5%), não houve retração nos corpos

de prova totalmente submersos. A série de controle apresentou uma pequena expansão devido à manutenção do teor de água nos corpos de prova, resultante da imersão. Por sua vez, a temperatura exerce uma influência significativa na hidratação dos materiais cimentícios, resultando em um maior grau de hidratação (GRAYBEAL, 2014). Portanto, a principal diferença entre o concreto de referência imerso a 40°C e a série de controle exposta a 20°C reside na taxa de hidratação do cimento Portland. A exposição a 40°C acelerou significativamente a hidratação do cimento, levando a uma variação dimensional positiva em um período mais curto, em comparação com a exposição a 20°C.

Por outro lado, a expansão média do concreto sem contaminação (REF) expostos a 40 °C superou o limite de expansão intermediário ( $VD [\%] > 0,075\%$ ) aos 21 dias, como se observa na Figura 24. É importante destacar que o critério de 0,075% de expansão foi utilizado na avaliação da expansão linear em barras de argamassa pelos autores Lugg e Probert (1996). O procedimento experimental adotado pelos autores consistiu em submeter os concretos a uma atmosfera saturada de água (100%) a uma temperatura constante de 38 °C. No entanto, com base nos resultados obtidos na série de controle no atual estudo, esse limite parece não ser apropriado para a análise.

Aos 112 dias a menor média corresponde ao traço de referência ( $VD_{REF} = 0,08\%$ ), enquanto a diferença entre as médias dos concretos contaminados é de apenas 0,05% sendo estatisticamente equivalentes ( $VD_{2\%} = 0,18\% \mid VD_{5\%} = 0,24\%$ ). A variação dimensional média do concreto com 2% de  $SO_3$  superou o limite superior ( $VD > 0,10\%$ ) aos 21 dias, e a do concreto com 5% de  $SO_3$  aos 14 dias, indicando a influência do teor de contaminação. Nas condições de exposição avaliadas, os concretos contaminados são considerados não resistentes à expansão resultante do ataque interno.

A expansão das séries contaminadas ocorre devido à oxidação da pirita e à formação de compostos expansivos (etringita e gipsita), que densificam a matriz cimentícia, criando tensões internas devido ao espaço limitado para a consolidação dos produtos, resultando na expansão e deterioração do material. Pesquisas anteriores também constataram variações dimensionais positivas decorrentes da formação de produtos expansivos na matriz cimentícia. Rodrigues et al. (2015) constataram valores de expansão superiores a 0,15% durante a primeira fase do teste acelerado que desenvolveram. O teste consistiu em 90 dias de armazenamento a 80

°C/80% U.R., com dois ciclos de imersão em solução de NaClO a 6% (Fase I) seguido de até 90 dias de armazenamento a 4 °C/100% U.R. (Fase II).

Pereira et al. (2016) verificaram aos 42 dias uma inversão na tendência de retração de uma argamassa com 10%, em massa, de mineral com pirita, chegando ao comprimento original de aproximadamente 28,5 cm aos 90 dias. As barras de argamassa ficaram expostas em ambiente atmosférico natural, com temperatura entre 10 °C e 30 °C, e umidade relativa entre 60 e 95%, segundo dados do INMET. Sansana et al. (2017) observaram uma variação dimensional linear máxima de cerca de 0,030% nas barras com 5% de pirita em massa após 90 dias na condição de imersão.

Capraro et al. (2017) encontraram valores de expansão de 0,048% após 168 dias (24 semanas) de exposição a ciclos de molhagem-secagem semanais, enquanto Pereira (2018) obteve uma expansão de 0,054% após 196 dias (28 semanas) de cura parcialmente submersa em água a 40°C. Dobrovolski et al. (2021), que também estudaram argamassas expostas a ciclos de molhagem-secagem a 40°C, com 3 dias submersos em água e 4 dias expostos ao ar, obtiveram valores de expansão semelhantes aos encontrados por Capraro et al. (2017) e Pereira (2018). É importante destacar que nenhum dos estudos mencionados anteriormente comparou os efeitos de diferentes temperaturas.

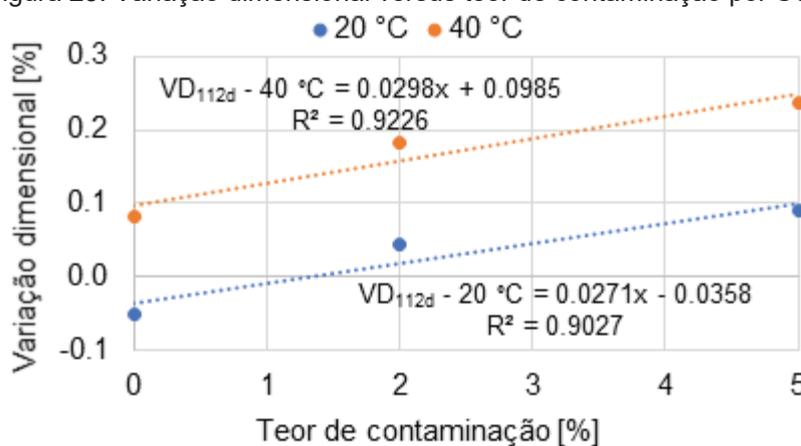
A diferença entre as séries apresentadas nas Figuras 23 e 24 é influenciada pelo teor de contaminação dos concretos (0%, 2% e 5%). Entretanto, ao comparar estatisticamente os resultados obtidos a 20 °C com os obtidos a 40 °C, existe diferença significativa entre as curvas de expansão dos três concretos (REF, 2% e 5% de SO<sub>3</sub>). A variação dimensional dos concretos expostos a 40 °C foi maior do que a VD dos concretos expostos a 20 °C. Ao término do período de monitoramento, verificou-se que a variação dimensional média dos concretos contaminados com 5% de SO<sub>3</sub> e expostos a 40°C foi, em média, 0,15% maior do que a variação dimensional dos concretos expostos a 20°C com o mesmo teor de contaminação. A diferença entre os concretos com 2% de SO<sub>3</sub> é de 0,14%, enquanto a diferença entre as séries de controle é de 0,03%.

O procedimento utilizado permitiu verificar que a exposição a uma temperatura de 40 °C foi eficaz em promover as reações de oxidação da pirita. Isso confirma que uma temperatura de exposição mais elevada do que a ambiente tende a estimular a oxidação do sulfeto de ferro. Além disso, a condição de imersão durante todo o

período de análise demonstrou ser eficaz, corroborando os resultados encontrados por Pereira (2018). O ensaio realizado foi capaz de distinguir as diferentes séries com base no teor de contaminação.

A Figura 25 apresenta a relação entre a variação dimensional dos concretos e o teor de contaminação adotado. Um coeficiente de correlação de 0,9027 para 20 °C e 0,9226 para 40 °C sugere uma forte correlação positiva entre a variação dimensional e o teor de contaminação em ambas as temperaturas. Isso significa que, à medida que o teor de contaminação aumenta, espera-se um aumento proporcional na variação dimensional, e essa relação é mais forte a 40 °C do que a 20 °C.

Figura 25: Variação dimensional versus teor de contaminação por SO<sub>3</sub>.



### 3.3.4 Análise por imagem e DRI

Um dos principais efeitos da evolução do ataque interno por sulfatos são as manchas superficiais de tonalidades marrom, oriundas da oxidação do mineral sulfetado (FeS<sub>2</sub>) e da formação dos óxidos e hidróxidos de ferro (Fe(OH)<sub>2</sub>) (HASPARYK et al., 2003; LIMA, 2009). Esses subprodutos precipitam na superfície do mineral sulfetado, e tendem a ser lixiviados para a superfície do concreto, em solução aquosa do hidróxido correspondente (CASANOVA et al., 1996). A análise de imagem por meio do Matlab teve como objetivo determinar a porcentagem de área manchada pela solução aquosa de hidróxido de ferro. Essa análise foi conduzida nos corpos de prova submetidos a 40 °C na condição de imersão, a fim de confirmar e monitorar o progresso do ataque interno por sulfatos incentivado por essas condições de exposição. A Tabela 13 mostra a porcentagem de área manchada encontrada nos

concretos expostos a 40 °C na condição de imersão aerada. Observou-se uma maior porcentagem de manchas nos corpos de prova contaminados com 5% de SO<sub>3</sub>.

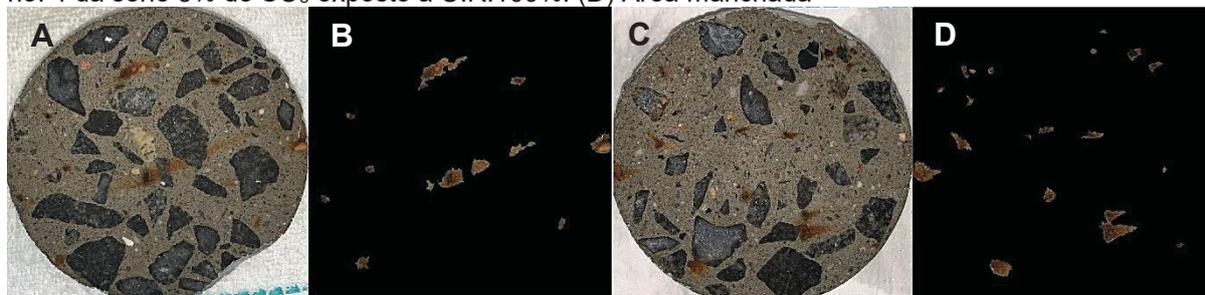
Tabela 13: Porcentagem de manchas nos concretos estudados.

Série	REF	2% de SO <sub>3</sub>	5% de SO <sub>3</sub>
Média [%]	0,01	1,24	1,89

Fonte: Autor.

As Figuras 26(a) e 26(c) mostram os corpos de prova de concreto com a maior porcentagem de manchas expostos à temperatura de 40 °C. Nas Figuras 26(b) e 26(d), é possível visualizar o tratamento de imagem realizado digitalmente. As figuras mostram as manchas de coloração ocre presentes nos corpos de prova, representando a área total manchada que foi contabilizada.

Figura 26: (A) Corpo de prova no. 1 da série com 2% de SO<sub>3</sub>. (B) Área manchada. (C) Corpo de prova no. 4 da série 5% de SO<sub>3</sub> exposto a U.R.100%. (D) Área manchada

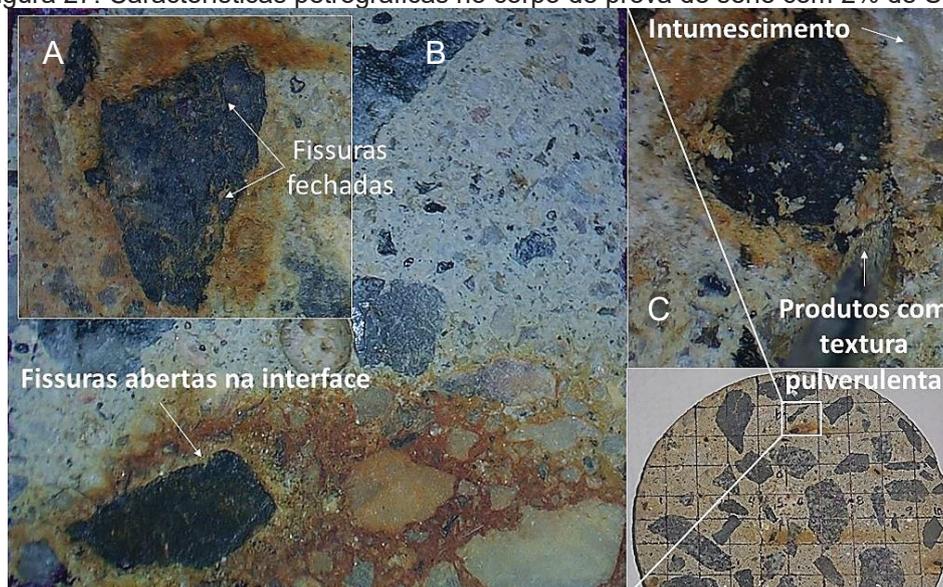


Fonte: Autor.

A análise petrográfica por meio de DRI dos concretos apresentados na Figura 26, confirmou o dano causado pela reação deletéria, conforme sugerido pelos ensaios anteriores nos concretos submetidos à imersão e temperatura de 40°C. É importante ressaltar que o valor obtido no DRI está relacionado diretamente com a intensidade da deterioração causada pela reação deletéria, sendo que valores mais elevados indicam maior deterioração (SANCHEZ, 2014; WAIDNER, 2016). O índice de danos na série com 5% de SO<sub>3</sub> foi de 346, enquanto o DRI da série com 2% foi de 224. Na Figura 27, são apresentados os principais indícios do mecanismo de degradação

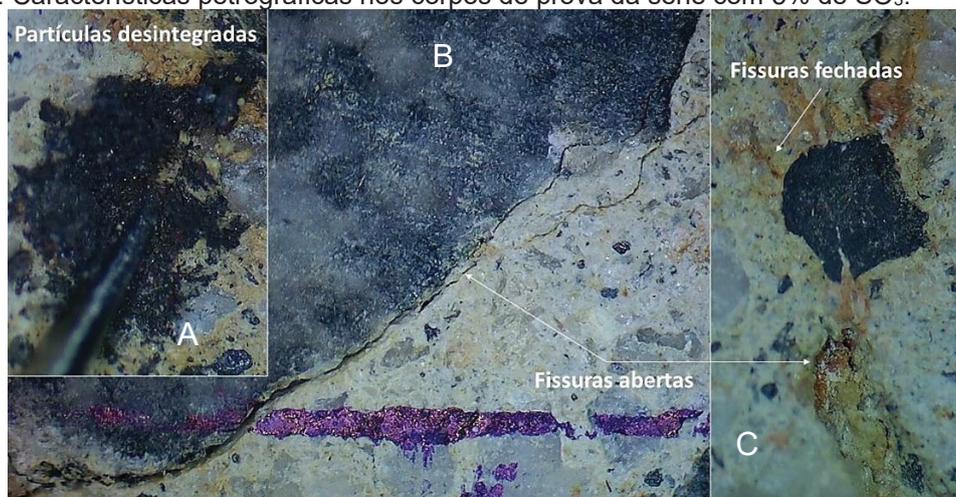
identificados nos concretos com 2% de  $\text{SO}_3$ , enquanto a Figura 28 apresenta os indícios da RSI nos concretos com 5% de  $\text{SO}_3$ .

Figura 27: Características petrográficas no corpo de prova de série com 2% de  $\text{SO}_3$ .



Fonte: Autor.

Figura 28: Características petrográficas nos corpos de prova da série com 5% de  $\text{SO}_3$ .



Fonte: Autor.

A presença de fissuras abertas na interface entre a pasta de cimento e as partículas de pirita e/ou agregado, juntamente com o intumescimento da pasta, conforme ilustrado na Figuras 27(c), comprovam a redução da aderência dos materiais cimentícios. Em alguns casos, foram identificados produtos com textura pulverulenta e coloração esbranquiçada a marrom [Figura 27(c)]. Além disso, foram

observadas fissuras abertas no agregado graúdo que se propagavam para a pasta, como mostrado na Figura 28(b).

A redução da aderência ocorre devido à formação de sulfatos ferrosos e hidróxido férrico na superfície da pirita, os quais tendem a fragilizar a interface entre a pasta de cimento e o agregado. Além disso, os óxidos formados podem causar uma expansão localizada nessa região, liberar íons sulfato e reduzir o pH local, criando condições favoráveis para a deterioração da pasta de cimento (ARAUJO, 2008; WERITZ et al., 2009; OLIVEIRA, 2011; MOURA, 2012; BRUNETAUD et al., 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

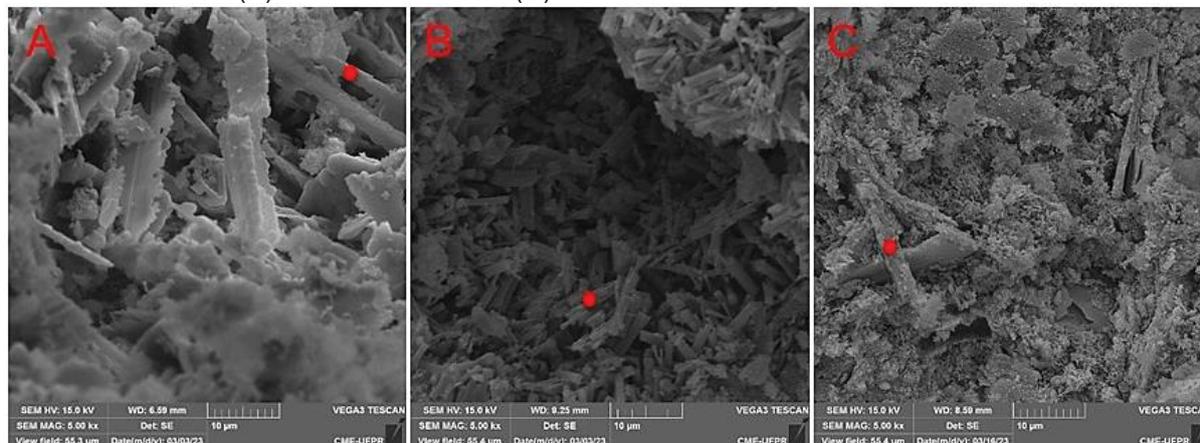
No concreto com 5% de  $SO_3$ , além dos pontos destacados, constatou-se um processo de degradação da pasta de cimento com lascamento e fissuração orientada radialmente sobre as partículas de pirita, conforme evidenciado na Figura 28(c). Pontos de intumescimento e eflorescência também foram verificados na pasta. Além disso, foram observadas partículas do mineral sulfetado que, ao serem tocadas, se desintegravam facilmente, como mostra a Figura 28(a). Tais manifestações deletérias não foram observadas na série com 2% de  $SO_3$ . Em resumo, o método de ensaio Damage Rating Index (DRI) foi eficaz para avaliar o dano causado pela reação deletéria e identificar características petrográficas distintas nas séries contaminadas.

### 3.3.5 MEV e EDS

Na Figura 29, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos concretos expostos à temperatura de 40°C. As Figuras 29(a) e 29(b) apresentam cristais aciculares aglomerados, semelhantes à etringita. A etringita ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaOSO_4 \cdot 32H_2O$ ) é um cristal formado pela combinação de gesso, aluminatos hidratados de cálcio e monossulfato hidratado. Sua morfologia típica apresenta um formato acicular semelhante a agulhas. A formação de produtos expansivos, como a etringita e a gipsita, ocorre devido à reação química entre os compostos hidratados do cimento e os íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), que são liberados durante o processo de oxidação de minerais sulfetados (CASANOVA et al., 1996; BOSCH, 2009; BRUNETAUD et al., 2012). Por outro lado, na Figura 29(c) correspondente ao concreto de referência, são observadas placas semelhantes à portlandita. Para

confirmar a presença de cristais de etringita e da portlandita, foram realizadas análises de EDS nos pontos indicados em vermelho na Figura 29.

Figura 29: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 40°C e imersão. (A) Série - 2% de SO<sub>3</sub>. (B) Série - 5% de SO<sub>3</sub>. (C) Série - 0% de SO<sub>3</sub>.



Fonte: Autor.

Os resultados da análise química elementar estão apresentados na Tabela 14, juntamente com os percentuais teóricos da etringita e portlandita, determinados por cálculo estequiométrico. A presença de cristais de etringita nos concretos contaminados indica que há uma quantidade suficiente de sulfatos na solução dos poros do concreto, o que resultou no preenchimento dos poros e, conseqüentemente, na expansão dos corpos de prova. A presença de manchas de ferrugem durante a inspeção visual de forma digital, redução do índice de vazios e da capacidade de absorção de água por imersão, também indicam o ataque de sulfatos nos concretos contaminados expostos a 40°C.

Tabela 14: Análise química elementar dos concretos após a exposição à temp. de 40°C.

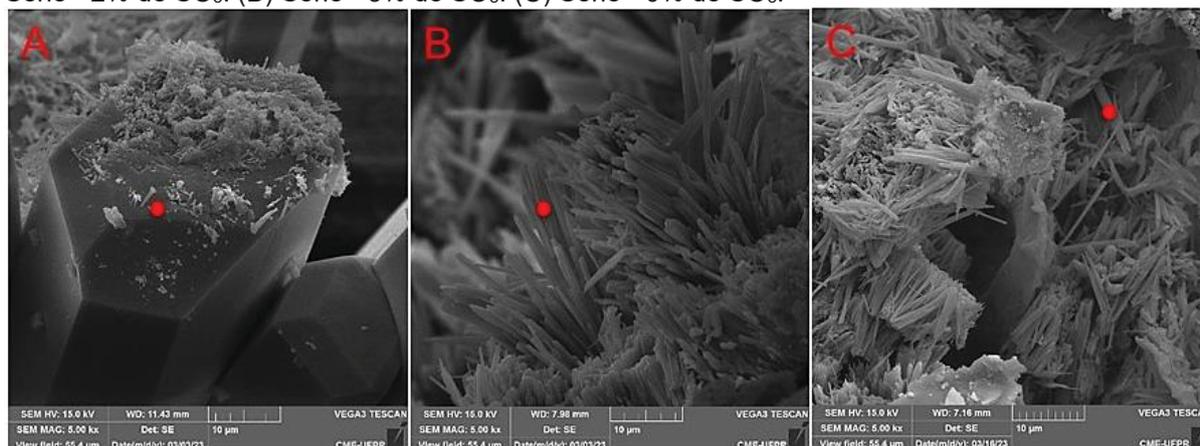
Elemento	O	Ca	S	Al	H	Percentuais teóricos			
[%]	63,74	19,13	7,67	4,30	5,14	da etringita			
<b>EDS - Figura 30(a)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	
Wt [%]	34,7	7,7	1,7	14,8	-	22,8	12,2	5,4	
<b>EDS - Figura 30(b)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	
Wt [%]	59,4	23,4	9,00	4,50	-	-	0,70	2,90	
Elemento	Ca	O	H			Percentuais teóricos			
[%]	53,99	43,19	2,82			Hidróxido de cálcio [Ca(OH) <sub>2</sub> ]			
<b>EDS - Figura 30(c)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>Al</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>
Wt [%]	56,2	19,6	9,3	8,9	4,5	0,6	0,4	0,3	0,2

Fonte: Autor.

A Figura 30 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos concretos expostos à temperatura de 20°C. A análise da Figura 30(a) revela a presença de cristais similares à gipsita no concreto com 2% de SO<sub>3</sub> exposto a 20°C. No processo de reação sulfática interna causada por mineral sulfetado, a gipsita

( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é formada pela reação dos íons sulfato com o hidróxido de cálcio livre e/ou o C-S-H, gerados pela hidratação do cimento Portland. A forma prismática é a morfologia típica dos cristais de gipsita. Por outro lado, a Figura 30(b) ilustra o preenchimento por cristais de sulfato semelhantes à etringita em um poro da amostra de concreto com 5,0% de  $\text{SO}_3$ .

Figura 30: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 20°C e imersão. (A) Série - 2% de  $\text{SO}_3$ . (B) Série - 5% de  $\text{SO}_3$ . (C) Série - 0% de  $\text{SO}_3$ .



Fonte: Autor.

Na série de referência, também foram observados cristais com morfologia semelhante à etringita, como evidenciado na Figura 30(c). Esses pequenos cristais são resultado do processo natural de hidratação do cimento Portland, sendo chamados de etringita primária. De fato, o concreto de referência exposto à temperatura de 20°C apresentou variações dimensionais muito próximas de zero, com valores negativos, indicando uma retração decorrente da hidratação do cimento. A presença desses cristais em amostras não contaminadas também foi observada e relatada no trabalho de Capraro (2019).

A presença dos cristais mencionados foi confirmada pela análise química elementar apresentada na Tabela 15. Os percentuais teóricos dos elementos que compõem a etringita e a gipsita foram utilizados para comparar os espectros de EDS obtidos. Cabe destacar que ambos cristais apresentam enxofre [S] em sua composição, porém, o teor de enxofre nos cristais de gipsita é maior do que nos cristais de etringita. Além disso, a etringita contém alumínio [Al] em sua composição, diferentemente da gipsita. De acordo com Godinho e Medeiros (2021) a presença do elemento alumínio [Al], é essencial para a formação da etringita. Observa-se na Tabela 15 que a análise química elementar do ponto analisado na amostra da série com 2% de  $\text{SO}_3$  apresentou baixa porcentagem de alumínio. No entanto, a

porcentagem desse elemento químico no ponto da amostra com 5% de SO<sub>3</sub> foi maior do que o percentual teórico da etringita.

Tabela 15: Análise química elementar dos concretos após a exposição à temp. de 20°C.

Elemento	O	Ca	S	H	Percentual teórico			
[%]	46,52	23,26	18,63	1,17	da gipsita			
<b>EDS Figura 31(a)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>H</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>		
Wt [%]	53,5	25,1	20,5	-	0,6	0,2		
Elemento	O	Ca	S	Al	H	Percentual teórico		
[%]	63,74	19,13	7,67	4,3	5,14	da etringita		
<b>EDS Figura 31(b)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	
Wt [%]	54,7	26,6	10,1	5,7	-	2,7	0,2	
<b>EDS Figura 31(c)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
Wt [%]	58,9	22,2	7,0	4,9	-	4,0	2,8	0,3

Fonte: Autor.

A formação de etringita causa uma expansão de volume de 248%, enquanto a predominância de cristais de gipsita resulta em uma expansão de 124% (BELLMANN et al., 2006; THIEBAUT et al., 2018), que é metade da expansão promovida pela etringita. Na série com 5% de SO<sub>3</sub>, observou-se uma expansão média de 0,05% a mais em Wt comparação com a série com 2% de SO<sub>3</sub>. No entanto, a formação de gipsita também leva a uma redução na porosidade da pasta hidratada, resultando em um aumento da densificação da matriz. A Figura 19 mostra a diminuição do índice de vazios na série com 2% de SO<sub>3</sub> após a exposição à temperatura de 20°C, em comparação com o estado inicial antes da exposição.

### 3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo, foi realizada uma análise de diversos ensaios em diferentes condições de temperatura, com o objetivo de investigar se temperaturas acima da temperatura ambiente, particularmente 40°C, podem influenciar o ataque de forma que seja possível identificar rapidamente agregados reativos. Com base nessa análise, busca-se propor um ensaio acelerado que reproduza condições de exposição mais próximas da realidade, e que possa ser facilmente reproduzido posteriormente. A partir dos resultados é possível concluir:

- Em síntese, a exposição dos corpos de prova a 40°C e imersão foi eficaz em ativar as reações de oxidação da pirita, demonstrando o papel da temperatura elevada na aceleração do processo. A variação dimensional foi maior nos concretos expostos a 40°C, indicando sua capacidade de acelerar reações químicas associadas à RSI. A comparação estatística entre os concretos

expostos a 20°C e 40°C revelou diferenças significativas nas curvas de expansão, evidenciando o potencial do ensaio para distinguir as séries.

- Portanto, a exposição de corpos de prova à água termicamente controlada a 40°C com oxigênio dissolvido na solução, para promover as reações químicas associadas à RSI em um período de tempo relativamente curto, mostra-se como uma configuração de ensaio promissora para avaliar o potencial deletério de agregados contaminados por sulfetos. É importante replicar o ensaio com mais materiais e teores para confirmar os parâmetros.
- Os limites de expansão utilizados no ensaio de variação dimensional revelaram-se interessantes para avaliação dos resultados. O limite inferior de 0,03% aos 56 dias, baseado na NBR 16697 (2018) e adotado por diversos autores, serve como ponto de partida para avaliar a resistência ao ataque de sulfatos. Já o limite superior de 0,10% aos 90 dias, conforme as normas ASTM C 1260 (2005) e CSA A23.2-25<sup>a</sup> (2004), auxilia na distinção das séries mais suscetíveis ao ataque de sulfatos, levando em consideração o teor de contaminação.
- Além do ensaio de variação dimensional, a porosidade aparente, a análise de imagem por meio de software e a constatação de produtos expansivos decorrentes da reação entre os íons sulfatos e os compostos hidratados da pasta, a partir do ensaio de MEV com EDS, complementaram a avaliação do desempenho frente ao ataque de sulfatos de origem interna das séries estudadas.
- A reação sulfática interna resultou em maior degradação nos concretos contaminados devido à reduzida proporção de vazios disponíveis para acomodar os cristais de sulfato. Isso foi confirmado pela diminuição dos parâmetros  $I_v$  e  $A_i$ . A análise de MEV e EDS mostrou uma maior presença de etringita nos concretos contaminados expostos a 40 °C, enquanto os concretos com menor contaminação apresentaram cristais de gipsita nas séries expostas a 20 °C.

## 4. O PAPEL DA POROSIDADE NO ATAQUE INTERNO DE SULFATOS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Para avaliar o dano potencial causado pela expansão de sulfatos na estrutura, é necessário considerar a formação de etringita e a rede de poros (FLATT e SCHERER, 2008; TOSUN e BARADAN, 2010; IKUMI et al., 2017). Em ataques externos, a redução da porosidade aumenta a resistência à penetração de fluidos agressivos, enquanto em ataques internos, a redução da porosidade deve resultar em maior expansão. A formação de compostos sulfatados durante o ataque interno preenche os poros, causando expansão e possíveis danos à matriz cimentícia (NIELSEN et al., 2014; COLMAN et al., 2021; PEREIRA et al., 2023).

No entanto, os poros dentro da matriz rígida têm a capacidade de acomodar fases expansivas sem causar danos significativos, como descrito por Liu et al. (2019) e Ikumi et al. (2019). Portanto, a presença de uma porosidade maior pode permitir a acomodação de cristais expansivos dentro da matriz de concreto antes de causar danos significativos, o que tem um efeito positivo na durabilidade do material. Quando se trata da reação sulfática interna (RSI), é importante destacar que as reações de oxidação ocorrem simultaneamente às reações de hidratação do cimento Portland desde o início do processo de cura (Zhao et al., 2020; Pereira et al., 2023). Nesse estágio inicial, quanto maior a porosidade, mais rápido essas reações se desenvolvem (Khedher e Assi, 2009). Essa aceleração das reações provavelmente contribui para a redução mais rápida da concentração de sulfato na solução dos poros.

É válido ressaltar que, no caso da RSI, a concentração de sulfatos é limitada aos presentes no cimento e aos adicionados com outros componentes do concreto. À medida que a reação entre os sulfatos e os compostos hidratados do cimento avança, a concentração de sulfato na solução dos poros diminui, como apontado por Genovés et al. (2017). Esse processo é significativo para a estabilização da expansão causada pelo ataque interno, especialmente quando a porosidade da matriz de concreto já foi limitada pelas reações iniciais, dificultando a difusão de oxigênio e umidade em idades posteriores.

Portanto, a interação entre as reações de oxidação e hidratação, a porosidade inicial e a redução da concentração de sulfatos na solução dos poros desempenham um papel importante na RSI. Com o objetivo de identificar estudos relevantes que

abordassem esses aspectos, foi conduzida uma revisão sistemática abrangendo trabalhos na literatura. A revisão foi realizada nas bases de dados Science Direct, Scopus e Emerald, utilizando 12 combinações de palavras-chave relacionadas ao efeito da porosidade no ataque por sulfatos internos causados pela presença de sulfetos.

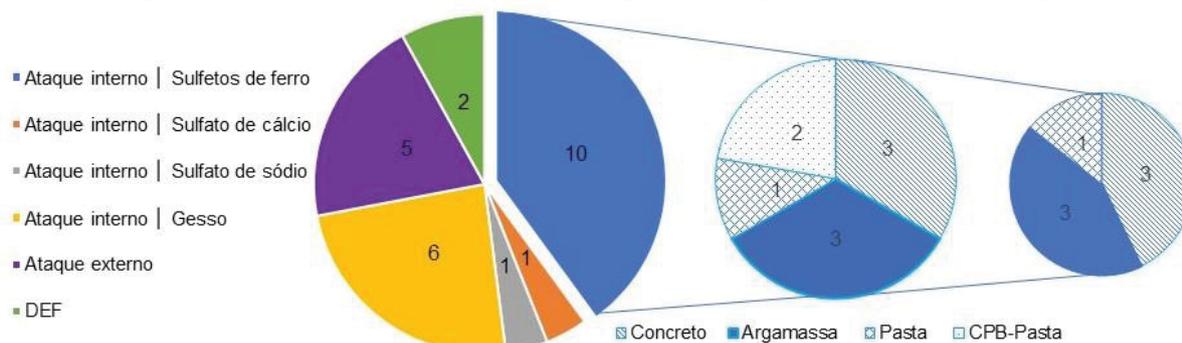
1. "Internal sulfate attack" AND "porosity"
2. "Internal sulfate attack" AND "pore structure"
3. "Internal sulfate attack" AND "pore network"
4. "Internal sulfate attack" AND "mercury porosimetry"
5. "Internal sulfate attack" AND "microstructure"
6. "Internal sulfate attack" AND "air entrained"
7. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "porosity"
8. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "pore structure"
9. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "mercury porosimetry"
10. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "air entrained"
11. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "pore network"
12. "Internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" AND "sulfide-bearing aggregate" AND "pore network development"

Não houve restrição temporal na busca dos estudos, abrangendo um amplo período de publicações. A pesquisa inicial exploratória resultou em 267 documentos, dos quais se destacam os trabalhos relacionados à formação de etringita tardia (DEF), ataque externo e ataque interno causado pela adição de gesso na composição cimentícia ou como contaminação do agregado. Durante a busca definitiva nas bases de dados, utilizando palavras-chave específicas no título, resumo ou autor, as combinações de palavras 4, 7, 8, 9, 10 e 11 não retornaram nenhum estudo que se enquadrasse nos objetivos desta etapa experimental.

Durante o processo de filtragem, foram excluídos livros, capítulos de livros e artigos que não estavam diretamente ou indiretamente relacionados ao tema de interesse, que é a avaliação do papel da porosidade da matriz frente ao ataque por sulfatos. Não foram identificadas duplicatas, artigos sem autor, sem ano de publicação ou não publicados. Esse processo resultou em 37 trabalhos relevantes para as duas áreas de pesquisa: "Internal sulfate attack" e "influence of porosity".

O segundo processo de filtragem envolveu a leitura dos títulos, resumos, e partes da introdução e programa experimental, resultando em uma seleção de 25 artigos. Dentre esses, 10 abordaram o ataque interno por sulfatos devido à presença de sulfetos de ferro. Três artigos, um estudo de caso e dois artigos relacionados à pasta cimentícia (Cemented Paste Backfill - CPB) foram excluídos, reduzindo o número de trabalhos para 7, conforme mostrado na Figura 31.

Figura 31: Número de trabalhos após a segunda filtragem e processo de seleção.



Fonte: Autor.

Não foram encontrados artigos na literatura que tratassem do papel da porosidade no ataque interno por sulfatos causado pela presença de sulfetos de ferro, como a pirita no agregado, utilizando um aditivo incorporador de ar, juntamente com o monitoramento contínuo da mudança de comprimento, absorção de água por imersão, resistência à compressão e análise microestrutural. Portanto, essa etapa do programa experimental apresenta uma contribuição inovadora que certamente irá contribuir para o conhecimento sobre o tema. Dessa forma, o objetivo deste capítulo experimental foi avaliar o papel da porosidade no ataque interno por sulfatos, utilizando concreto com aditivo incorporador de ar para criar uma porosidade intencional nas amostras. Será considerada a correlação entre a porosidade da matriz e o teor de contaminação.

## 4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O objetivo deste estudo foi analisar como o aumento da porosidade afeta a geração de tensões internas decorrentes do ataque de sulfatos, isto quando há agregados contaminados com minerais sulfetados no interior do material de base cimentícia. As variáveis independentes deste capítulo são:

- Porosidade (2 níveis): um material sem aditivo incorporador de ar e outro com;

- Teor de contaminação por pirita (3 níveis): 0% (série de referência), 2% de SO<sub>3</sub> e 5% de SO<sub>3</sub>;

Assim como no capítulo anterior as variáveis dependentes são as listadas a seguir:

- Variação dimensional;
- Variação de massa;
- Absorção de água por imersão;
- Resistência à compressão axial;
- Porosidade aparente;
- Tratamento de imagem e DRI;
- Análise de produtos formados por MEV e EDS.

Utilizou-se o mesmo traço unitário (1,0:2,7:2,7:0,6) do capítulo anterior, porém com a adição de um aditivo incorporador de ar na proporção de 0,3% em relação à massa do cimento utilizado. Os aditivos incorporadores de ar são conhecidos por melhorar a trabalhabilidade do concreto, reduzir a segregação e aumentar a resistência ao congelamento e descongelamento.

A norma NBR 12655 (2015) estabelece que a quantidade total de aditivos não pode exceder a dosagem máxima recomendada pelo fabricante e deve cumprir os requisitos da ABNT NBR 11768 (2018). Esta última norma determina que a dosagem do aditivo incorporador de ar deve ser definida pelo projetista, levando em consideração as propriedades desejadas do concreto e as condições de aplicação.

Neste estudo, foi investigado se a presença de uma porosidade elevada tem o mesmo efeito no ataque interno por sulfatos, comparado ao ataque externo de sulfatos descrito em estudos anteriores, como Turchin et al. (2013), Ikumi et al. (2017) e Ikumi et al. (2019). No último estudo mencionado, foi utilizado um teor de aditivo incorporador de ar de 0,3%, sendo esse o valor utilizado como referência na atual pesquisa.

Para contaminação do agregado utilizou-se a pirita (FeS<sub>2</sub>) como substituição parcial da areia no agregado. Como o objetivo era estabelecer um comparativo com base apenas na porosidade, se mantiveram fixos a relação água/aglomerante de 0,60 e o consumo de aglomerante de 333 kg/m<sup>3</sup>. Ambos os concretos foram mantidos em cura úmida por 28 dias, imersos em água saturada com cal a uma temperatura de 23 °C ± 1. Assim, os parâmetros fixados para o desenvolvimento do trabalho são:

- Traço unitário (1,0:2,7:2,7:0,60)

- Relação água/aglomerante = 0,60;
- Consumo de aglomerante = 333 kg/m<sup>3</sup>;
- Tempo de cura por via submersa = 28 dias;
- Origem da contaminação por SO<sub>3</sub> = Pirita (FeS<sub>2</sub>);
- Teor de aditivo incorporador de ar = 0,3% em relação a massa de aglomerante;
- Condições de exposição: imersão total em água aerada termicamente controlada a 40 °C.

Como o foco deste capítulo experimental era investigar o papel da porosidade no ataque interno de sulfatos, foram selecionadas condições de exposição destinadas a acelerar o desenvolvimento da reação sulfática interna, conforme a revisão bibliográfica. Nesse contexto, os corpos de prova foram submersos em água mantida a uma temperatura controlada de 40 °C. Essa configuração possibilitou, adicionalmente, a comparação entre os concretos com e sem aditivo incorporador de ar expostos à mesma temperatura de 40 °C.

#### 4.2.1 Caracterização dos materiais

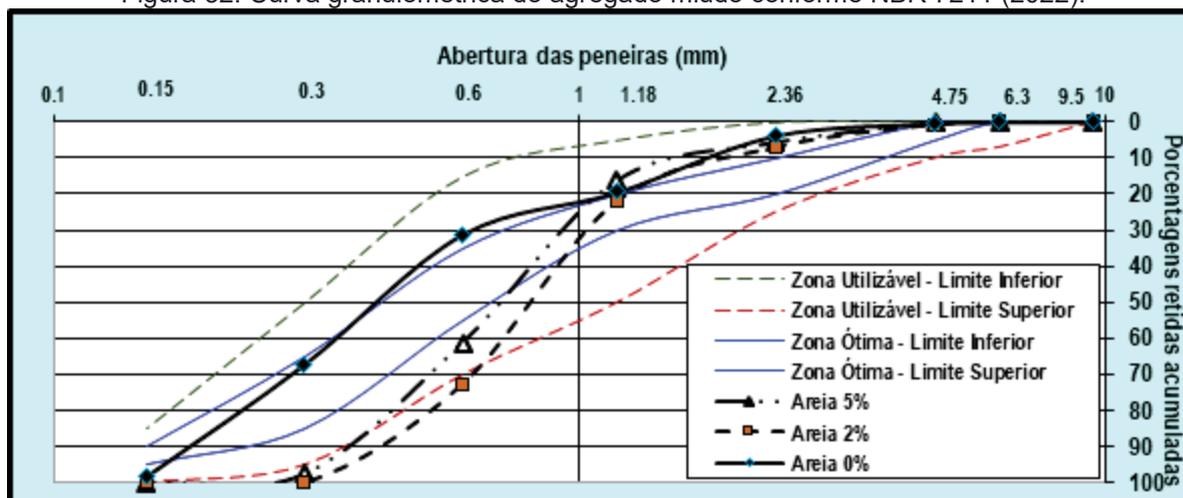
Os materiais utilizados neste estudo incluíram cimento Portland CP V-ARI, cinza volante, pirita, areia média e brita com DMC de 19 mm. A cinza volante foi adicionada ao cimento CP V ARI para formar um sistema cimentício denominado CP IV (Cimento Portland pozolânico: 65% CPV + 35% CV), seguindo o mesmo procedimento do capítulo anterior. As propriedades químicas deste sistema cimentício estão apresentadas na Tabela 4 do item 3.21, onde também se encontra a caracterização dos demais materiais utilizados.

Foi necessário determinar a curva granulométrica das areias com substituição parcial do agregado miúdo por pirita, devido à sua potencial influência na rede de poros do material. A substituição foi feita em volume para manter o consumo fixo de cimento, e as taxas de contaminação foram aplicadas à massa total dos agregados. A Figura 32 mostra as curvas granulométricas de acordo com a NBR 7211 (2022), com faixas estabelecidas pela NBR 248 (2003) para zonas utilizáveis e ótimas.

A areia com 5% de SO<sub>3</sub> apresenta uma distribuição mais uniforme nas diferentes peneiras, indicando uma curva de distribuição mais contínua em comparação com a areia com 2% de SO<sub>3</sub>. A curva da areia com 5% de SO<sub>3</sub> está mais próxima das faixas da zona ótima, abrangendo desde a zona utilizável inferior até o

limite superior da zona ótima. Por outro lado, a curva da areia com 2% de  $\text{SO}_3$  apresentou uma porcentagem menor de partículas finas em relação ao indicado pelas normas. De acordo com a norma NBR NM 248 (2003), o módulo de finura da areia com 5% de  $\text{SO}_3$  é de 3,43, enquanto o da areia com 2% de  $\text{SO}_3$  é de 3,72. Além disso, a massa unitária da areia com 2% de  $\text{SO}_3$  é de  $1,599 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a da areia com 5% de  $\text{SO}_3$  é de  $1,546 \text{ g/cm}^3$ .

Figura 32: Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2022).



Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Moldagem e cura das amostras

O processo de moldagem e cura das amostras de concreto é detalhado e justificado na seção 3.2.2. As proporções em massa aplicadas em cada série são mostradas na Tabela 10, sendo a única diferença a adição de um aditivo incorporador de ar na proporção de 0,3% em relação à massa do aglomerante. Utilizou-se um aditivo comercializado pela empresa MC Bauchemie. Segundo a ficha técnica o aditivo possui massa específica de 1 kg/L e a recomendação do fabricante é que se utilize no máximo 0,5% de aditivo sobre a massa do cimento.

Para avaliar a resistência mecânica, foram moldados três corpos de prova cilíndricos (10x20) cm, conforme a norma NBR 5738 (2019). A desmoldagem ocorreu após 24 horas da moldagem. Os resultados do ensaio de compressão axial foram analisados estatisticamente usando o teste de Tukey, com um nível de confiança de 95%. No caso dos ensaios de variação dimensional e de massa, os corpos de prova de concreto foram moldados em formas cilíndricas convencionais (10x20) cm, e após a cura, os corpos de prova foram cortados em fatias de (10x2,5) cm. Tiveram suas

faces laterais seladas com tinta epóxi flexível para evitar a penetração unilateral de oxigênio e água, prevenindo a fragmentação das bordas. Para análise estatística, foram utilizados cinco corpos de prova em cada série (referência sem adição de  $\text{SO}_3$ , 2% e 5%). Dessa forma, um total de 15 corpos de prova foram monitorados ao longo do experimento, por se tratar de ensaios não destrutivos.

#### 4.2.3 Monitoramento da variação de massa e dimensional

Os 15 corpos de prova foram imersos completamente em água termicamente controlada a  $40^\circ\text{C}$  e receberam suprimento de oxigênio por meio de bombas, como ilustrado na Figura 14. As condições de exposição são detalhadas na seção 3.2.3. A caracterização do comportamento macroscópico foi obtida por meio da medição da variação dimensional, variação de massa e inspeção visual dos corpos de prova. A variação dimensional em porcentagem foi calculada usando a Equação 8. Os limites de expansão adotados para avaliação dos resultados estão apresentados na Tabela 11. A variação de massa, também em porcentagem, foi determinada de acordo com a Equação 9. As equações mencionadas, o método de leitura e o tratamento dos resultados para identificação de dados espúrios estão detalhados na seção 3.2.4. Assim como no capítulo 3, os resultados foram analisados estatisticamente usando o teste de Tukey com um nível de confiança de 95%.

#### 4.2.4 Ensaios de porosidade aparente

Neste ensaio, foram utilizados três corpos de prova com dimensões de  $10 \times 2,5$  cm para cada mistura (REF 0%  $\text{SO}_3$ , 2%  $\text{SO}_3$  e 5%  $\text{SO}_3$ ). O ensaio foi realizado em dois momentos distintos durante a campanha experimental. Antes do monitoramento para caracterizar a rede de poros dos concretos, e após o período de monitoramento na condição de imersão a  $40^\circ\text{C}$  para avaliar a obstrução dos poros causada pelos compostos formados devido à reação sulfática interna (RSI). Em cada ocasião, foram utilizados corpos de prova diferentes. Para a caracterização, foram escolhidos corpos de prova que não foram expostos às condições de teste. Para avaliar a colmatagem dos poros resultante do ataque interno, foram selecionados três dos corpos de prova que foram monitorados ao longo dos 112 dias do experimento. O ensaio foi conduzido de acordo com as diretrizes descritas na seção 3.2.6, baseado no método de ensaio desenvolvido por Hoppe Filho et al. (2021) e na norma NBR 9778 (2005). O índice de

vazios foi calculado usando a Equação 10, e a absorção de água por imersão foi determinada pela Equação 11.

#### 4.2.5 Ensaios de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS).

Foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS) para identificar os subprodutos formados. Esses ensaios tinham como objetivo verificar diferenças entre as séries com diferentes níveis de contaminação. Amostras dos concretos que foram imersos e mantidos a 40 °C durante os 112 dias de monitoramento foram selecionadas. O procedimento de preparação das amostras seguiu o descrito na seção 3.2.5. Foi utilizada apenas uma amostra por série em cada condição de exposição, sem a realização de tratamento estatístico dos espectros e imagens obtidos.

#### 4.2.6 Tratamento de imagem e DRI

A inspeção visual foi realizada usando uma técnica de análise de imagens digitais computadorizada. Essa técnica possibilitou a avaliação da área manchada, indicativa do processo de oxidação. As imagens foram capturadas simultaneamente às medições de variação de massa e variação dimensional. Posteriormente, o método de ensaio Damage Rating Index (DRI) foi aplicado no corpo de prova que apresentou maior porcentagem de área manchada, segundo a análise das imagens. Isso foi feito para correlacionar os resultados obtidos pelas duas técnicas de inspeção visual e avaliar os danos causados pelo ataque interno de sulfatos ao final do monitoramento. O método de ensaio DRI é uma abordagem semi-quantitativa que envolve a enumeração e marcação de características petrográficas presentes no corpo de prova, associadas à reação deletéria que está sendo estudada. Um valor de ponderação é atribuído a essas características petrográficas identificadas, e o índice de dano DRI é determinado. Quanto maior o valor do DRI, maior é a deterioração causada pela reação prejudicial.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

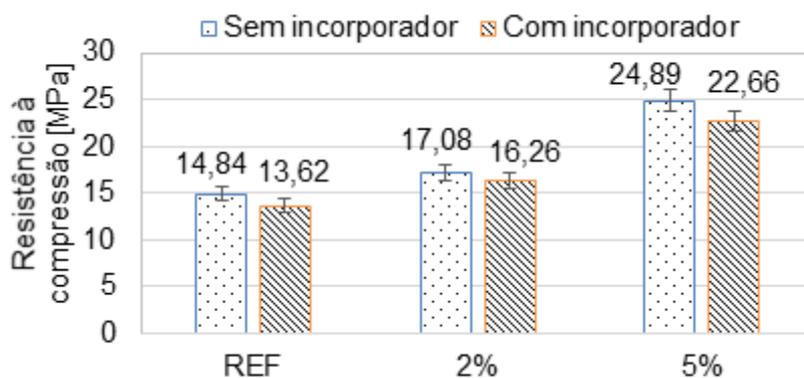
#### 4.3.1 Resistência à compressão axial

A Figura 33 mostra a resistência à compressão média obtida aos 28 dias nas amostras de concreto com e sem aditivo incorporador de ar. Os resultados obtidos

nas amostras com aditivo incorporador de ar, resultaram estatisticamente equivalentes aos obtidos nas amostras sem aditivo. Portanto, o aditivo incorporador de ar na proporção de 0,3% sobre a massa de aglomerante, não afetou significativamente a resistência à compressão axial dos concretos. Com relação ao teor de contaminação as séries contaminadas (2% e 5% de  $\text{SO}_3$ ) foram as responsáveis pelas maiores resistências. Sendo a resistência mecânica da série de referência (REF de  $\text{SO}_3$ ) menor que a resistência mecânica das séries contaminadas. Aos 28 dias notou-se diferença estatística para todas as séries.

Nas primeiras idades, os produtos oriundos do ataque interno de sulfatos colmatam os poros vazios aumentando a resistência das séries de maior contaminação (ARAÚJO, 2008; CAPRARO, 2019). Os íons sulfato reagem nos poros com as fases hidratadas do cimento contendo aluminato, sem causar expansão no início do processo de degradação (CHENG et al., 2015). Esse aumento da resistência pela colmatação dos poros ocorre até o surgimento de fissuras, quando há o decréscimo de resistência (OLIVEIRA, 2013; PEREIRA, 2015; CHENG et al., 2015).

Figura 33: Resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos (10 x 20 cm) dos concretos com e sem incorporador de ar aos 28 dias de cura submersa.



Fonte: Autor.

#### 4.3.2 Porosidade aparente e absorção de água por imersão.

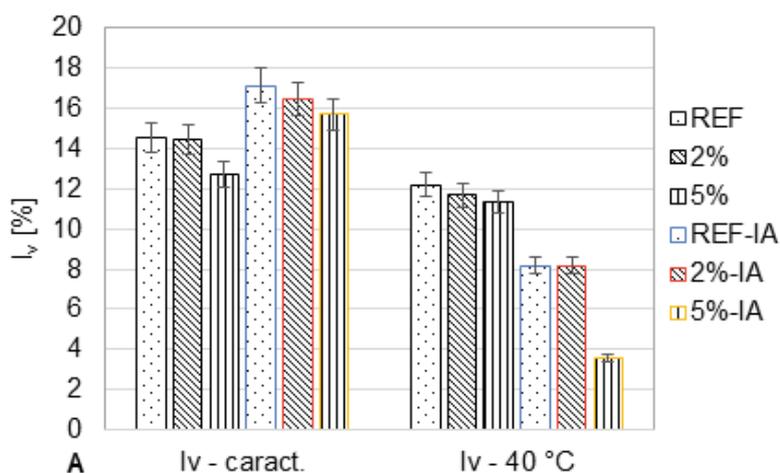
Na Figura 34(a), é apresentado o índice de vazios ( $I_v$ ), enquanto na Figura 34(b) é ilustrada a redução percentual do  $I_v$  para cada série de ensaio. Por sua vez, a Figura 35 mostra a absorção de água por imersão ( $A_i$ ). Nas figuras os resultados correspondentes ao concreto sem aditivo incorporador de ar na condição de imersão a 40 °C estão apresentados em tons de cinza. Após a cura de 28 dias por imersão em água com cal, os parâmetros do concreto com aditivo incorporador de ar (IA) apresentam valores mais elevados em comparação com o concreto sem aditivo,

indicando uma maior porosidade antes do monitoramento. Essa diferença é estatisticamente significativa de acordo com o teste Tukey com 95% de confiança.

No entanto, uma vez finalizado o monitoramento, observa-se uma redução maior no  $I_v$  e  $A_i$  nos concretos com ar incorporado, devido à alta capacidade da matriz em acomodar produtos expansivos resultantes da cristalização contínua do sulfato liberado durante a reação de oxidação. O índice de vazios do concreto de referência com aditivo incorporador de ar resultou 4,02% menor em comparação com o concreto sem aditivo. No caso do concreto com 2% de  $SO_3$ , o índice de vazios foi 3,51% menor quando o aditivo incorporador de ar foi utilizado. A diferença mais significativa foi observada nos concretos com 5% de  $SO_3$ , onde o índice de vazios da série com aditivo foi 7,77% menor em comparação com o concreto sem aditivo.

Quanto à absorção de água por imersão, a diferença mais significativa também foi constatada nos concretos com maior contaminação (5% de  $SO_3$ ), com uma diferença de 3,77%. No caso dos concretos com 2% de  $SO_3$ , a diferença observada foi de 1,10%. Já nas séries de controle, a diferença foi a menor, totalizando 0,09%. Em relação ao teor de contaminação, tanto nos concretos com aditivo incorporador de ar quanto nos concretos sem aditivo, o índice de vazios e a absorção de água por imersão das amostras contaminadas foram menores do que os parâmetros correspondentes aos concretos não contaminados. Essa observação foi feita tanto antes da exposição à condição de imersão e 40°C, quanto no final do monitoramento.

Figura 34: (A) Índice de vazios dos materiais com e sem aditivo incorporador de ar (IA), antes e depois da exposição à imersão a 40 °C. (B) Redução percentual do  $I_v$ .



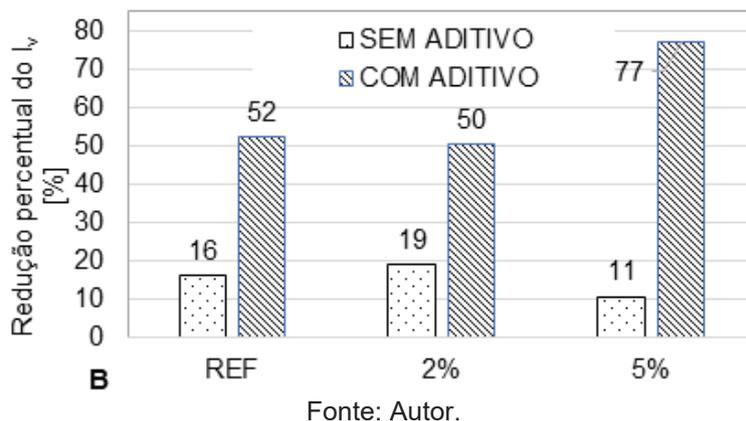
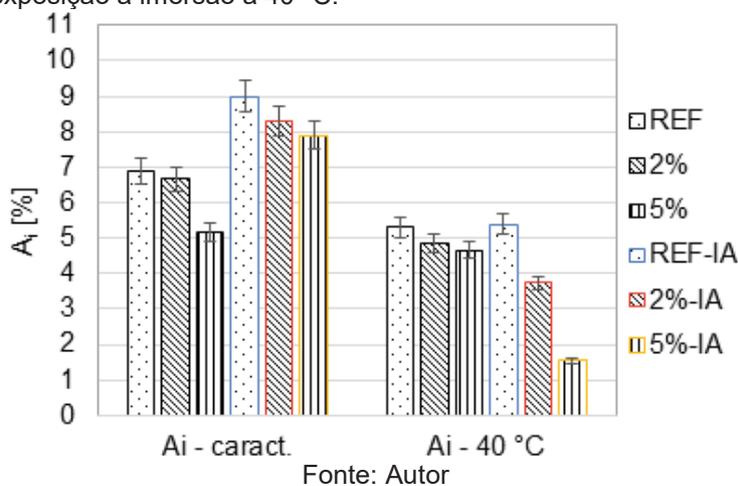


Figura 35: Absorção de água por imersão dos materiais com e sem aditivo incorporador de ar (IA), antes e depois da exposição à imersão a 40 °C.



A oxidação completa da pirita leva à formação de ferridrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , resultando em uma expansão de  $3,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$  de  $\text{FeS}_2$  (CASANOVA et al., 1996). Com base no teor de pirita  $[\text{FeS}_2]$  no contaminante, o consumo de pirita nas argamassas e a massa molar de  $\text{FeS}_2$  ( $119,975 \text{ g/mol}$ ), Dobrovolski et al. (2021) estimaram que a expansão primária, devido à formação de ferridrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , foi de cerca de  $0,0013 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Os autores observaram que, durante as primeiras idades (00-08 semanas), há espaço suficiente para a consolidação dos produtos resultantes dessa expansão primária, o que promove a colmatagem dos poros e reduz o índice de vazios. Assim sendo, esse processo influenciou o refinamento da rede de poros durante os 28 dias de cura por imersão no presente estudo, afetando os valores de  $l_v$  e  $A_i$  (Caract.) dos concretos contaminados com e sem aditivo.

Com o avanço do ataque interno de sulfato, fases expansivas preenchem parcialmente os poros da matriz, especialmente em amostras porosas (DOBROVOLSKI et al., 2021). A porosidade elevada na condição de imersão não só favorece a continuidade da hidratação do cimento, senão também a redução do teor

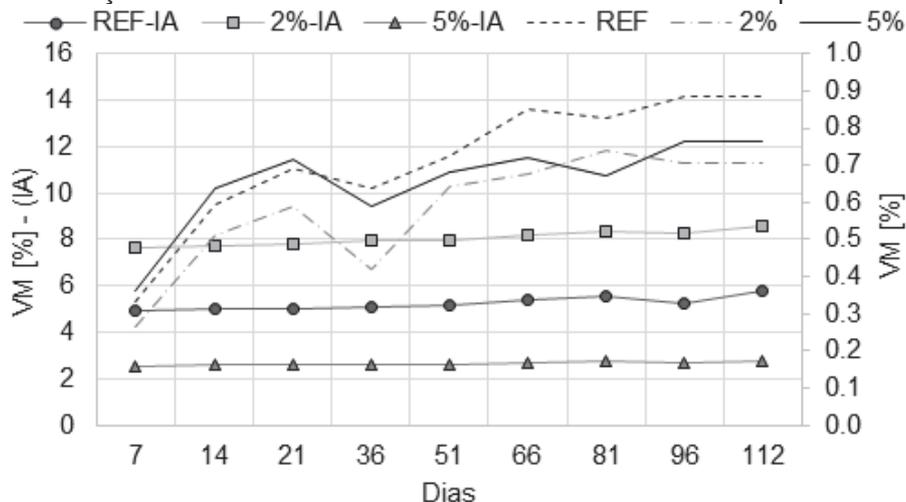
de  $\text{SO}_3$  na solução dos poros devido à reação com os compostos hidratados (KHEDER e ASSI, 2009; GENOVÉS et al., 2017), densificando a matriz. Nesta etapa do trabalho as reações dos sulfatos com a pasta de cimento, foram incentivadas não só pela porosidade elevada e a condição de imersão senão também pelo fornecimento de oxigênio por meio de bombas no fundo dos recipientes. Isso resultou em uma redução significativa, entre 50% e 77%, no índice de vazios ( $I_v$ ) dos concretos contaminados com aditivo, como ilustrado nas Figuras 35(b).

Por sua vez, a redução do  $I_v$  e  $A_i$  nas séries de referência após a exposição a 40 °C em imersão é resultado do avanço da hidratação em condições aquecidas. A temperatura potencializa a hidratação dos materiais cimentícios, aumentando o grau de hidratação em uma faixa específica de temperatura devido à maior reatividade dos materiais cimentícios nessas condições (GRAYBEAL, 2014).

#### 4.3.3 Variação de massa e dimensional

A Figura 36 mostra a variação de massa dos concretos com e sem aditivo incorporador de ar (333 kg/m<sup>3</sup> IA). Os valores de variação de massa dos concretos foram plotados em dois eixos diferentes: o eixo "Y" direito para os concretos sem aditivo, variando de 0% a 1%, e o eixo "Y" esquerdo para os concretos com aditivo, variando de 0% a 16%. Os concretos com o aditivo incorporador de ar tiveram uma maior variação de massa em comparação aos concretos sem aditivo, sendo estatisticamente significativa essa diferença. Em média, os concretos com aditivo apresentaram um aumento de massa 4,68% maior em relação aos concretos sem aditivo após 112 dias.

Figura 36: Variação de massa dos concretos nas séries com e sem incorporador de ar (IA).



Fonte: Autor.

Ao realizar uma comparação entre as séries em termos de teor de contaminação, observou-se que a série de concreto com 5% de  $\text{SO}_3$  apresentou uma média de variação de massa 4,01% menor em comparação com as outras séries. Isso pode ser explicado pelo refinamento da rede de poros como resultado das reações de hidratação do cimento e à curva granulométrica mais contínua da areia com 5% de  $\text{SO}_3$ , conforme observado na Figura 32. Uma curva granulométrica mais contínua significa uma distribuição mais uniforme dos tamanhos de partículas no material, resultando em uma menor porosidade (ALEXANDRE e MINDES, 2005; KWAN et al., 2013) em comparação com os concretos de controle e com 2% de  $\text{SO}_3$ , como ilustrado na Figura 34(a).

Além disso, as reações de hidratação do cimento com adições pozolânicas ocorrem principalmente nos primeiros 90 a 100 dias, resultando no refinamento dos poros da matriz do concreto e no aumento da resistência mecânica nas primeiras idades. Adicionalmente, a presença de sulfatos disponibilizados pela oxidação da pirita pode alterar a cinética das reações de hidratação do cimento Portland e modificar a matriz cimentícia, pois produtos gerados na oxidação do sulfeto, como a ferridrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , podem promover a colmatação dos poros contribuindo para o aumento da resistência (WERITZ et al., 2009; OLIVEIRA, 2013; CAMPOS et al., 2016; CAPRARO, 2019). Isso foi comprovado pelos resultados de resistência à compressão axial aos 28 dias, conforme demonstrado na Figura 33.

O mecanismo anterior sugere que as reações entre os íons sulfatos e a pasta de cimento podem ocorrer nos primeiros dias de hidratação do concreto (PEREIRA, 2015). Embora, a oxidação da pirita ocorra na presença de água e oxigênio, resultando na produção de íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e liberação de íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), a redução do pH do entorno pode tornar o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) o agente oxidante principal. Isso estabelece um ciclo de reações em que os íons férricos gerados passam a promover a oxidação da pirita, gerando íons  $\text{Fe}^{2+}$  e mais acidez ( $\text{H}^+$ ). Estimulados pela alcalinidade, os íons férricos hidrolisam, formando hidróxido de ferro ou ferridrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , e ácido sulfúrico, que hidrolisa em solução aquosa e disponibiliza íons sulfato para interagir com os compostos hidratados do cimento Portland (LEE et al., 2005; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

A formação de ferridrita promove a colmatação dos poros e reduz o índice de vazios nas primeiras idades, sem influenciar significativamente a variação dimensional posterior (DOBROVOLSKI, 2021). Esse refinamento da rede de poros

antes do início do monitoramento pode ter contribuído para a inibição da difusão de oxigênio e água, reduzindo a formação de produtos expansivos posteriormente, assim como observado pelos autores IKUMI et al. (2017a) no caso do ataque externo de sulfatos.

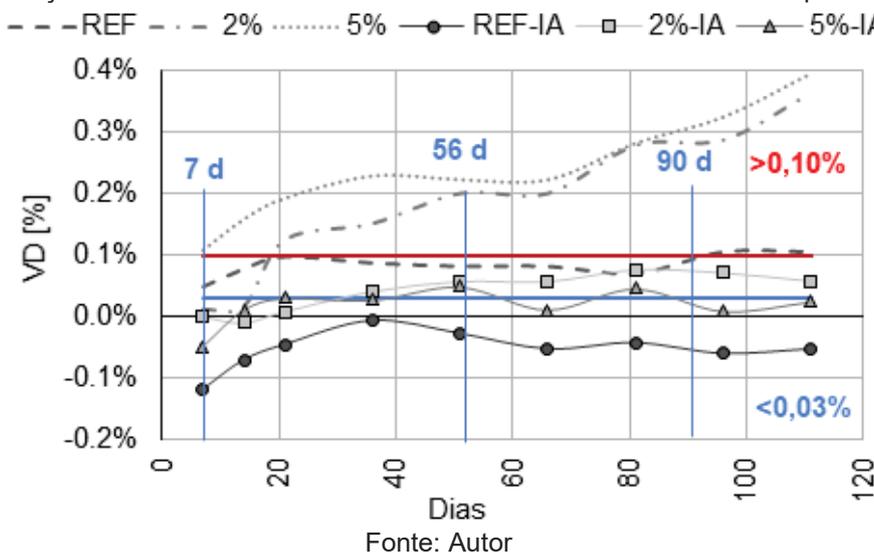
IKUMI et al. (2017a) observaram que a presença de sulfato durante a cura afeta o desenvolvimento da rede de poros. A partir dos 7 dias, foi observado um refinamento leve na estrutura dos poros, que se intensifica até os 90 dias, indicando a possível precipitação de fases expansivas. Quanto maior a concentração de sulfatos, mais fina se torna a rede de poros em comparação com concentrações menores. No presente estudo, os materiais com maior substituição parcial da areia por pirita foram expostos a uma maior concentração de sulfatos durante a cura em comparação com aqueles produzidos com 2% de  $\text{SO}_3$ .

No entanto, a variação de massa dos três concretos mostrou uma tendência à estabilização ao longo do monitoramento. Isso ocorreu porque o aumento de massa durante a cura, causado pela absorção contínua de água nos poros das amostras e formação contínua de produtos de hidratação da pasta de cimento, ocorre mais rapidamente nas primeiras idades e desacelera posteriormente (FITGERALD et al., 1998). Haufe e Vollpracht (2019) também observaram que as alterações no peso em amostras de concreto armazenadas em solução de sulfato, foi mínima após 28 dias de cura.

A Figura 37 ilustra a variação dimensional do concreto com e sem aditivo incorporador de ar. Ao comparar os concretos com aditivo incorporador de ar em relação ao teor de contaminação, observou-se uma diferença na variação dimensional entre a série de controle e os traços contaminados, conforme o teste de Tukey com 95% de confiança. A série de controle apresentou retração, com valores menores que o limite inferior ( $\text{VD}_{\text{REF(IA)}} = -0,05\% < 0,03\%$ ) estabelecido no presente estudo e apresentado na Tabela 11. A retração observada no grupo de referência é resultado dos processos de hidratação do cimento Portland, e nesse caso, foi intensificada pelo

uso do aditivo incorporador de ar e pelas condições estáveis de umidade e temperatura nos recipientes com água controlada a 40°C.

Figura 37: Variação dimensional do concreto nas séries sem e com aditivo incorporador de ar (IA).



Em condições constantes de temperatura e umidade as mudanças nos cristais que contêm água em sua estrutura, como etringita e gesso, continuam ocorrendo (CAPRARO, 2016; GAWWAD et al., 2017; SANSANA et al., 2017; PEREIRA, 2018; DOBROVOLSKI et al., 2021; HASPARYK et al., 2005b; HELENE e Andrade, 2007; ZHANG et al., 2014). A variação dimensional do concreto sem aditivo difere significativamente da variação dimensional do concreto com aditivo, apresentando uma correlação linear inferior a 0,7. A adição do aditivo incorporador de ar no concreto resultou em uma menor variação dimensional em comparação ao concreto sem aditivo. Ao final do monitoramento, o concreto de referência sem aditivo incorporador de ar, submetido à condição de imersão a 40°C, apresentou uma expansão média de 0,08%. Isso difere do comportamento observado na série de controle com aditivo incorporador de ar ( $VD_{REF(IA)} = -0,05\%$ ).

De forma semelhante, a expansão média da composição com 5% de  $SO_3$  e aditivo incorporador de ar foi de apenas 0,02%, insignificante em comparação com a expansão média de 0,24% do concreto sem aditivo. A variação dimensional do concreto com 5% de  $SO_3$  e incorporador de ar ultrapassou apenas o limite de expansão inferior ( $VD_{5\%(IA)} \leq 0,03\%$ ). Igualmente, nos concretos com 2% de  $SO_3$ , os resultados revelaram que a variação dimensional média ( $VD[\%]$ ) nas séries com aditivo incorporador de ar foi de 0,04% aos 112 dias, enquanto a  $VD[\%]$  média do

concreto sem incorporador de ar foi de 0,18%. Esses resultados estão relacionados com a progressão do ataque por sulfatos.

A medida que o ataque de sulfatos avança, a formação de cristais de gipsita e etringita preenche os poros do concreto, gerando tensões internas que podem enfraquecer a estrutura devido à formação de microfissuras que se propagam por todo o material, gradualmente (BRUNETAUD et al., 2012; LIU et al., 2019). No entanto, nas idades iniciais, a presença de uma rede de poros maiores permite o desenvolvimento dos produtos expansivos de forma menos prejudicial (HACHEM et al., 2012; CAMPOS et al., 2016). A precipitação da etringita em poros maiores exerce um efeito tampão (IKUMI et al., 2017), impedindo a propagação do ataque por sulfatos, mesmo em concretos com aditivo incorporador de ar. A quantidade de etringita formada nos poros maiores é influenciada pela disponibilidade de sulfatos (ANOVITZ e STIRRAT, 2015) nas primeiras idades, desempenhando um papel importante na propagação do ataque posteriormente. Essas interações explicam o comportamento observado nos concretos com aditivo incorporador de ar.

Além disso, é comum a precipitação de produtos expansivos ocorrer nos poros capilares do concreto, que fazem parte da rede de poros (TIXIER e MOBASHER, 2003). No entanto, quando há a incorporação de ar, são criados locais propícios para a formação de fases expansivas, reduzindo assim os danos na pasta. Quanto maior a capacidade da matriz em acomodar esses produtos expansivos, menor será a taxa de expansão (IKUMI et al., 2017(b)). Esses aspectos sugerem que a incorporação de ar pode ter otimizado a capacidade de acomodação dos produtos expansivos e contribuído para retardar os efeitos prejudiciais da RSI nos concretos contaminados com incorporador de ar.

Em resumo, a interação entre a formação de cristais expansivos, a incorporação de ar e a disponibilidade de sulfatos nas primeiras idades é responsável pelo comportamento observado nos concretos com aditivo incorporador de ar. Esses concretos parecem estar em um estágio de dormência, no qual a formação de cristais expansivos dos compostos sulfatados não causa expansões significativas, como apontado em outros estudos (TIXIER e MOBASHER, 2003; OLIVEIRA et al., 2013).

Após a realização da análise de variância seguida pelo teste de Tukey com 95% de confiança, foi constatado que a variação dimensional dos concretos contaminados com incorporador de ar apresenta equivalência estatística, porém o concreto com 2% de  $SO_3$  apresentou uma variação dimensional numericamente

maior. A Figura 37 ilustra que a curva correspondente a esse concreto ultrapassa o limite inferior de variação (0,03%) a partir dos 36 dias, diferentemente da curva do concreto com maior teor de contaminação, que oscila entorno de 0,03%.

Dessa forma, os resultados sugerem que a porosidade afeta de maneira distinta o desenvolvimento do ataque interno de sulfatos, dependendo do teor de sulfatos disponíveis nas primeiras idades, o que está de acordo com as conclusões de Ikumi et al. (2017)(b) sobre o ataque externo de sulfatos. Esses autores destacam que a expansão relacionada ao ataque de sulfatos é influenciada por dois mecanismos distintos: na fase inicial, a capacidade de acomodar as fases expansivas controla a durabilidade, enquanto nas fases posteriores do ataque, a durabilidade é definida pela permeabilidade do material.

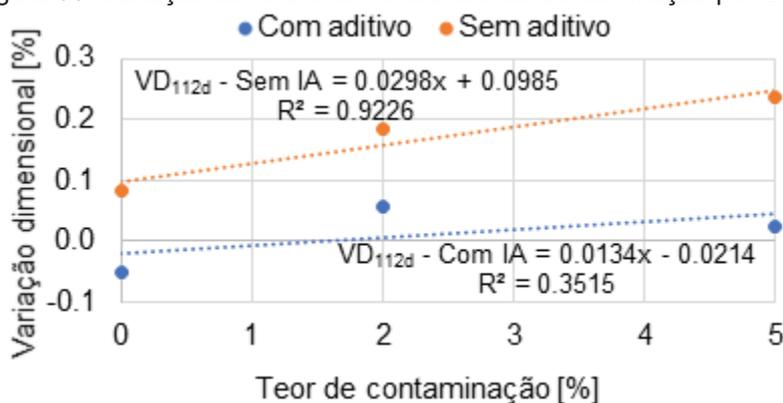
Em um estudo realizado por Dobrovolski et al. (2021) observou-se um refinamento dos poros durante a hidratação do cimento Portland em amostras com alta porosidade, devido à ação conjunta das microfibras, de um aditivo cristalizante e da pirita. As argamassas contendo pirita apresentaram, em média, uma sortividade 52,8% maior em comparação com as argamassas sem pirita. A sortividade é uma medida que indica a taxa de penetração de água em materiais que estão sujeitos à entrada de água por capilaridade. Em outras palavras, as argamassas porosas contendo pirita demonstraram uma permeabilidade maior aos 28 dias. Porém, ao longo do tempo, a formação de fases expansivas, preencheram parte dos poros e reduziram a sortividade ao final do período experimental de 24 semanas.

Neste caso específico, a permeabilidade foi influenciada pelo teor de sulfatos disponíveis, como mencionado anteriormente. É importante ressaltar que as séries com 5% de  $SO_3$ , com aditivo incorporador de ar, apresentaram uma maior redução no índice de vazios ( $I_v$ ) após a exposição às condições de ensaio acelerado preestabelecidas, conforme evidenciado nas Figuras 34(b). Portanto, é provável que a formação de microfissuras resultantes das tensões geradas pelos produtos da reação interna dos sulfatos possa ter fornecido novos espaços para acomodar fases expansivas, contribuindo para a estabilização das expansões, conforme sugerido por Gomides (2009).

Na Figura 38, é apresentada a relação entre a variação dimensional observada e os teores de contaminação utilizados. Assim como no capítulo 3, foi observada uma correlação linear positiva entre a variação dimensional e o teor de contaminação. No entanto, o coeficiente de correlação linear entre a variação dimensional do concreto

com aditivo incorporador de ar e o teor de contaminação ( $R^2 = 0,3515$ ) indica uma correlação fraca entre essas variáveis. Por outro lado, o valor de  $R^2$  de 0,9226 correspondente aos concretos sem aditivo revela uma correlação muito mais forte. Isso evidencia que a presença do aditivo teve um impacto significativo na variação dimensional.

Figura 38: Variação dimensional versus teor de contaminação por  $SO_3$ .



Fonte: Autor.

#### 4.3.4 Análise por imagem e DRI

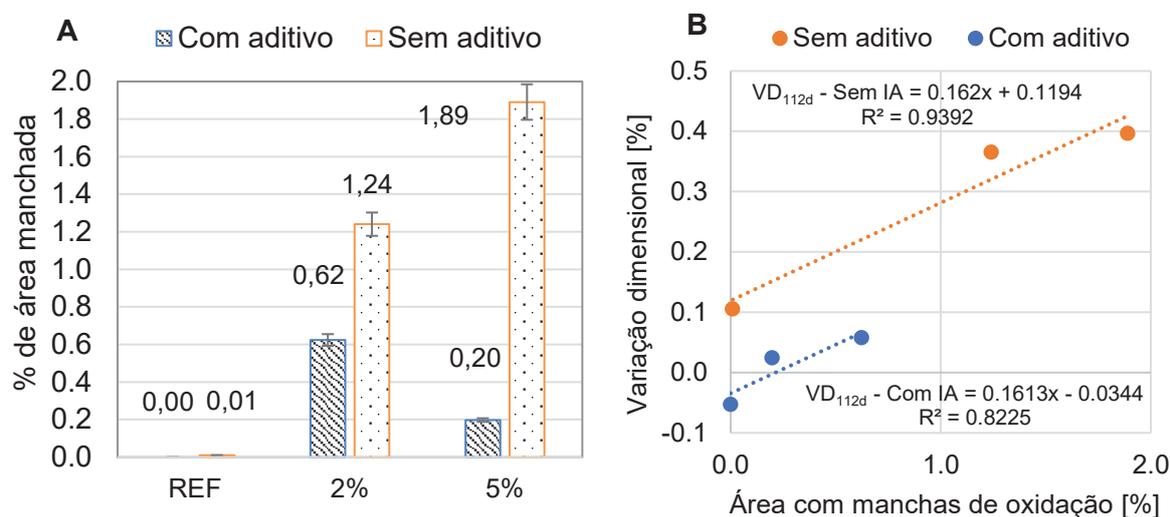
Assim como no capítulo 3, foi aplicada uma técnica de análise de imagens digitais para auxiliar na avaliação dos resultados do monitoramento da expansão devido ao mecanismo de degradação por RSI. Essa técnica de inspeção visual é detalhada no item 3.2.7. As fotos da superfície dos concretos foram tiradas a partir dos 14 dias até o final do período de observação de 112 dias. Essas fotos foram tomadas simultaneamente com as medições de massa e diâmetro dos corpos de prova. O resultado é calculado como a média da porcentagem de área manchada dos corpos de prova analisados na condição de imersão a 40 °C.

Durante a análise foram identificadas manchas de ferrugem visíveis na superfície dos concretos com e sem incorporador de ar. As manchas de ferrugem são resultantes do processo de oxidação da pirita ( $FeS_2$ ). A presença dessas manchas nos concretos com incorporador de ar confirma que o ataque de sulfatos nesses concretos encontra-se na primeira fase do ataque por sulfatos de origem interna, conhecida como período de dormência, em que há pouca ou nenhuma expansão mensurável, conforme descrito por Pereira (2015). As reações químicas de sulfatos

ou ácido sulfúrico com o material cimentício causam mudanças microestruturais (WERITZ et al., 2009).

A Figura 39(a) apresenta a porcentagem de área manchada, determinada pelo número de pixels com coloração ocre. Observa-se que os concretos sem aditivo incorporador de ar apresentam uma maior porcentagem de área manchada, indicando um estado mais avançado do ataque. Além disso, é importante destacar que a série com 2% de sulfatos e aditivo mostrou uma maior porcentagem de área manchada, o que confirma que quanto maior o teor de sulfatos durante a cura, maior é o refinamento dos poros, dificultando a difusão posterior de oxigênio e água, que são agentes essenciais para o desenvolvimento das reações.

Figura 39: (A) Porcentagem de área manchada nos concretos com e sem aditivo incorporador de ar. (B) Variação dimensional versus área com manchas de oxidação.



Fonte: Autor.

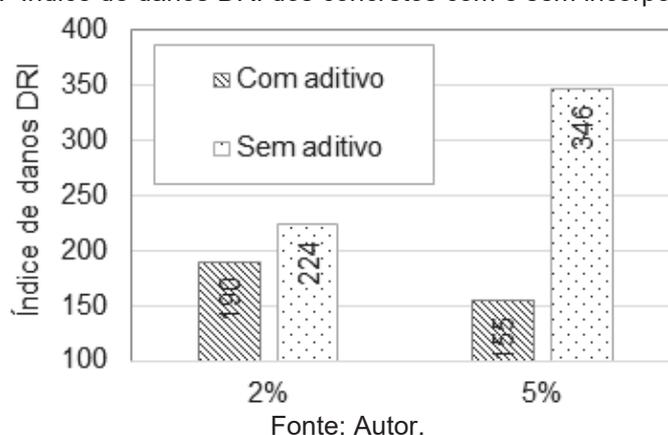
Na Figura 39(b), é possível observar que tanto no caso do concreto com aditivo incorporador de ar quanto no caso do concreto sem aditivo, existe uma correlação forte e positiva entre a variação dimensional e a área manchada com oxidação. No concreto com aditivo incorporador de ar, o coeficiente de correlação linear entre a variação dimensional e a área manchada com oxidação ( $R^2 = 0,8225$ ) indica uma correlação moderadamente forte entre essas variáveis. No entanto, a correlação é um pouco mais forte no caso do concreto sem aditivo ( $R^2 = 0,9392$ ). Isso sugere que a presença do aditivo pode ter um efeito atenuante na relação entre a variação dimensional e a área manchada com oxidação.

A Figura 40 exibe o índice de danos DRI (Damage Rating Index) dos concretos, com e sem aditivo incorporador de ar. O método DRI de ensaio é detalhadamente

descrito no item 3.2.7. A análise petrográfica utilizando o DRI foi realizada apenas nos concretos contaminados, com o objetivo de confirmar o dano causado pela reação deletéria. Para isso, foi selecionado o corpo de prova com a maior porcentagem de área manchada, identificado por meio da inspeção visual e processamento de imagem, cujos resultados finais são apresentados na Figura 39.

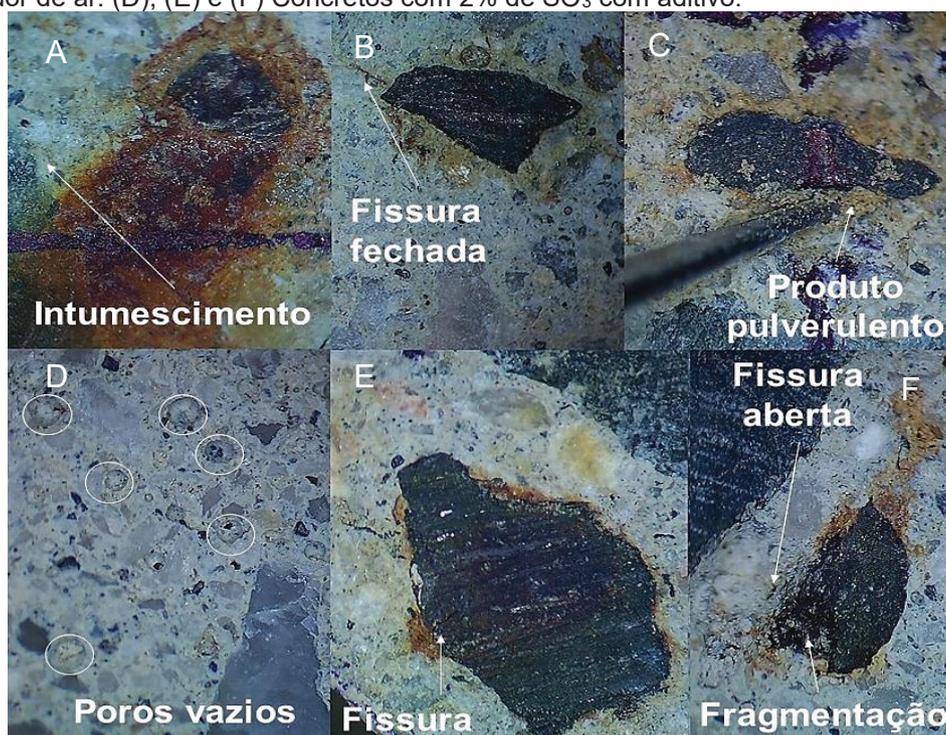
A magnitude da deterioração resultante da reação deletéria é expressa pelo índice de danos DRI, como discutido por Sanchez (2014) e Waidner (2016). Neste caso, conforme esperado, o índice de danos dos concretos sem aditivo incorporador de ar foi maior em comparação com a série que recebeu o aditivo.

Figura 40: Índice de danos DRI dos concretos com e sem incorporador de ar.



A Figura 41 ilustra as principais manifestações deletérias observadas nos concretos contaminados com 2% de  $\text{SO}_3$ , com e sem aditivo incorporador de ar. Foi identificada a presença de fissuras radiais fechadas a partir da partícula de pirita [Figura 41(b)], fissuras na partícula de pirita oxidada [Figura 41(e)], além de fissuras abertas na zona de transição entre a partícula de pirita e a pasta de cimento, acompanhadas de um produto pulverulento, com tonalidades variando de esbranquiçada a marrom [Figura 41(c) e Figura 41(f)].

Figura 41: (A), (B) e (C) Características petrográficas nos concretos com 2% de  $\text{SO}_3$  sem aditivo incorporador de ar. (D), (E) e (F) Concretos com 2% de  $\text{SO}_3$  com aditivo.



Fonte: Autor

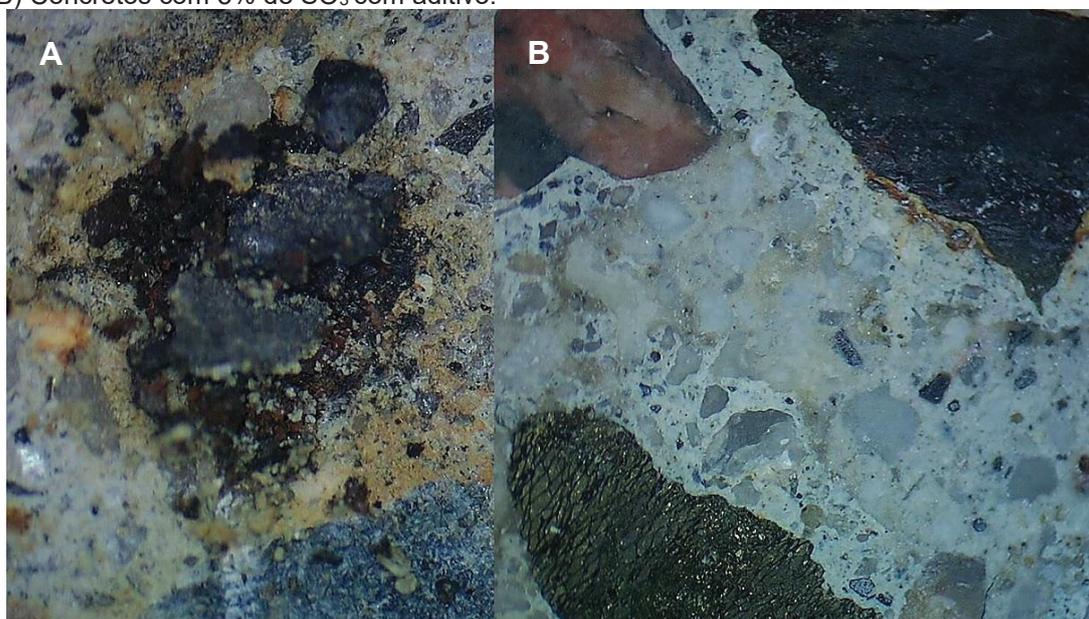
A presença de um produto pulverulento ao redor de algumas partículas de pirita, conforme mostrado na Figura 41(f), está associada à oxidação desse mineral. Durante os diferentes estágios de oxidação, ocorre a formação de sulfetos de ferro na superfície da pirita, começando com o sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) e passando por fases intermediárias até chegar aos óxidos com configuração bem definida, como o tiosulfato de ferro ( $\text{FeS}_2\text{O}_3$ ). O composto acicular  $\text{FeS}_2\text{O}_3$  é a fase final de oxidação da pirita e sua presença é confirmada pelo material pulverulento na superfície da pirita sob condições de oxidação ao ar, conforme descrito por Guevara (2007) e Pereira (2015).

Além disso, em ambos concretos se observou a presença de poros vazios isolados devido à adição do aditivo, como exemplificado na Figura 41(d). Esses poros não apenas fornecem locais para a formação de fases expansivas, mas também podem auxiliar no controle do crescimento de trincas devido à sua forma esférica. Isso impede a entrada de oxigênio e água, retardando assim a propagação do ataque interno de sulfatos, conforme destacado por Santhanam et al. (2002) e Santhanam et al. (2003).

Além das manifestações deletérias mencionadas anteriormente, na série com 2% de  $\text{SO}_3$  analisada nesta etapa, observaram-se sulcos e fragmentos soltos na

superfície das partículas de pirita, como mostrado na Figura 41(e) e 41(f). A fragmentação das camadas superficiais do mineral sulfetado pode contribuir para a diminuição das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios durante o ataque por sulfatos de origem interna (PEREIRA, 2015). Essa fragmentação também foi observada no concreto com 5% de  $\text{SO}_3$ , sem aditivo incorporador de ar, porém, o dano nesse concreto foi mais severo. A Figura 42(a) ilustra a completa desintegração da partícula de pirita. A Figura 42 apresenta manifestações deletérias observadas nos concretos contaminados com 5% de  $\text{SO}_3$ , com e sem aditivo incorporador.

Figura 42: (A) Características petrográficas nos concretos com 5% de  $\text{SO}_3$  sem aditivo incorporador de ar. (B) Concretos com 5% de  $\text{SO}_3$  com aditivo.



Fonte: Autor.

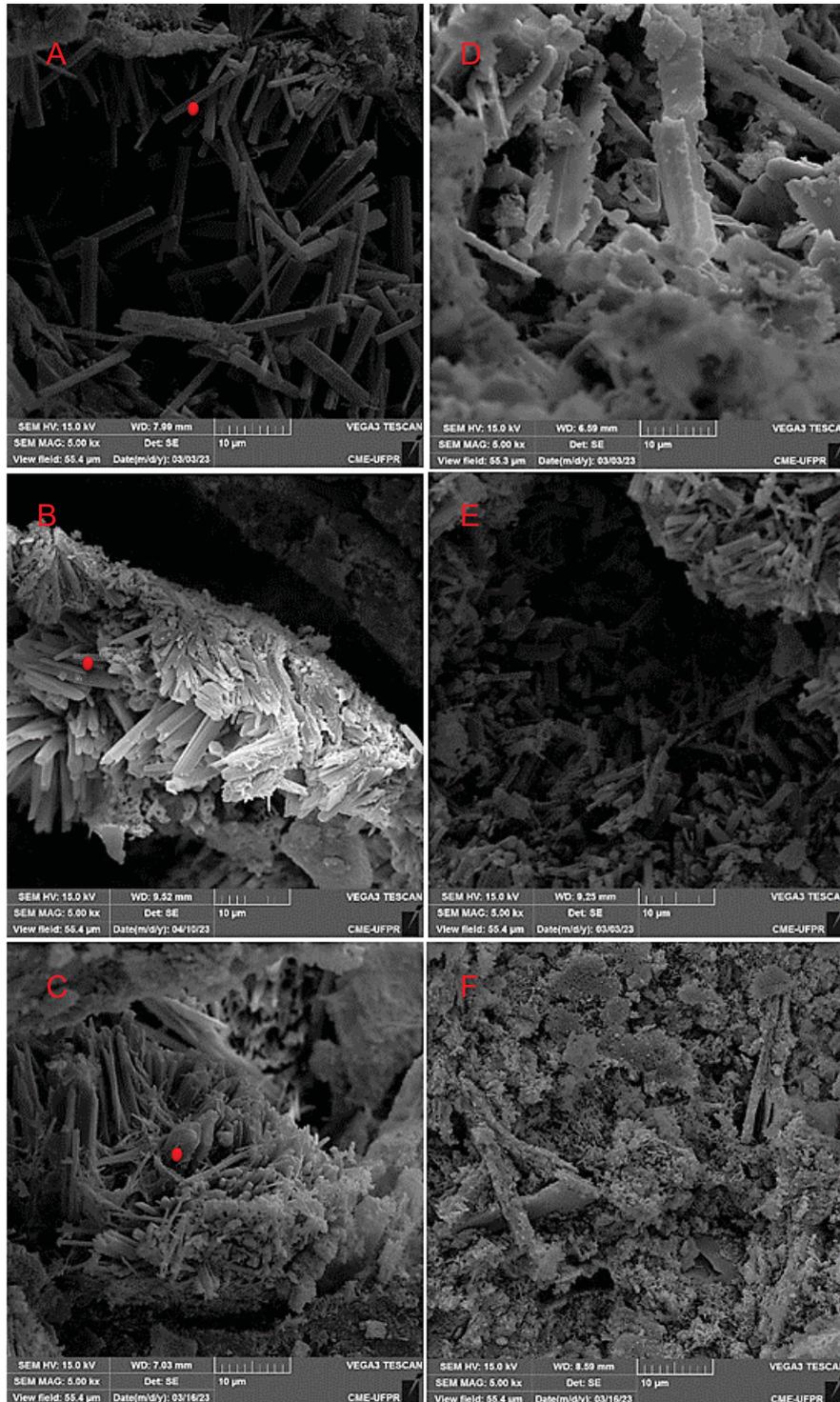
Por outro lado, no concreto com 5% de contaminação e aditivo incorporador de ar, foram observadas partículas de pirita sem sinais de oxidação (mineral intacto), conforme apresentado na Figura 42(b). Nos concretos com aditivo incorporador de ar, não foi observado o intumescimento da pasta relacionado à perda de aderência dos materiais cimentícios devido ao avanço da reação deletéria, ao contrário do que foi observado nos concretos contaminados, como evidenciado na Figura 42(a) e na Figura 27 na sessão 3.4.4.

#### 4.3.5 MEV e EDS

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos concretos contaminados com e sem aditivo incorporador de ar após a exposição à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e imersão, é apresentada na Figura 43. A presença de compostos aciculares longos e finos nas amostras

contaminadas com incorporador de ar sugere a presença de cristais de etringita, sendo que as proporções e formas são maiores na Figura 43(a) do que na Figura 43(b). Na Figura 43(c), que retrata a amostra de referência, predominam as estruturas semelhantes à portlandita.

Figura 43: Imagem por microscopia dos concretos após a exposição à temp. de 40°C e imersão. Figuras A, B e C – concreto com incorporador de ar na ordem 2%, 5% e 0% de SO<sub>3</sub>, respectivamente. Figuras D, E e F – concreto sem incorporador de ar na ordem 2%, 5% e 0% de SO<sub>3</sub>.



Fonte: Autor.

A Tabela 16 apresenta a análise química por EDS dos pontos destacados em vermelho na Figura 43, confirmando a presença de etringita nas amostras contaminadas com base nos percentuais teóricos dos elementos que compõem os cristais de etringita. Isso indica que houve ocorrência de ataque interno de sulfatos nos concretos nas condições de exposição avaliadas. A presença de etringita também foi confirmada nos concretos contaminados sem aditivo, conforme as Figuras 43(d) e 43(e) e a análise comparativa apresentada na Tabela 14 na seção 3.4.5.

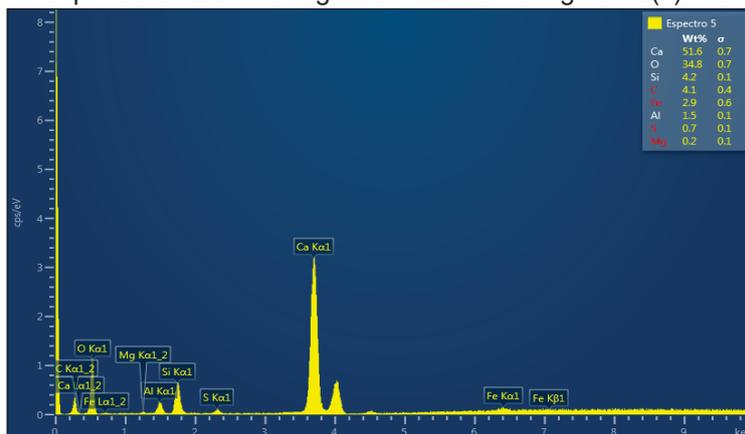
Tabela 16: Análise química elementar dos concretos 333 kg/m<sup>3</sup> IA.

Elemento	O	Ca	S	Al	H	Percentual teórico		
[%]	63,74	19,13	7,67	4,3	5,14	da etringita		
<b>EDS – Figura 44(a)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
Wt[%]	55,0	25,4	9,0	5,3	-	3,5	1,4	0,5
<b>EDS – Figura 44(b)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>
Wt[%]	50,4	27,6	8,5	4,7	-	4,6	3,7	0,5
Elemento	Ca	O	H	Hidróxido de cálcio (Portlandita)				
[%]	53,99	43,19	2,82	Ca(OH) <sub>2</sub>				
<b>EDS – Figura 44(c)</b>	<b>Ca</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>Mg</b>
Wt[%]	51,6	34,8	4,2	1,5	4,1	2,9	0,7	0,2

Fonte: Autor.

Com base no espectro de EDS obtido no ponto indicado na Figura 43(c), é possível determinar os compostos que provavelmente estão presentes na amostra de concreto sem contaminação por pirita por meio de cálculos estequiométricos. Alguns dos compostos prováveis são: óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>). Esses compostos são comuns em amostras de concreto saudáveis e estão relacionados aos ingredientes do cimento utilizado na mistura. No entanto, na Figura 44, são observados picos acentuados de oxigênio e cálcio, indicando a predominância de hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Essa conclusão é confirmada pela análise comparativa apresentada na Tabela 16. Na amostra de controle sem aditivo, apresentada na Figura 43(f) também se observam placas de portlandita.

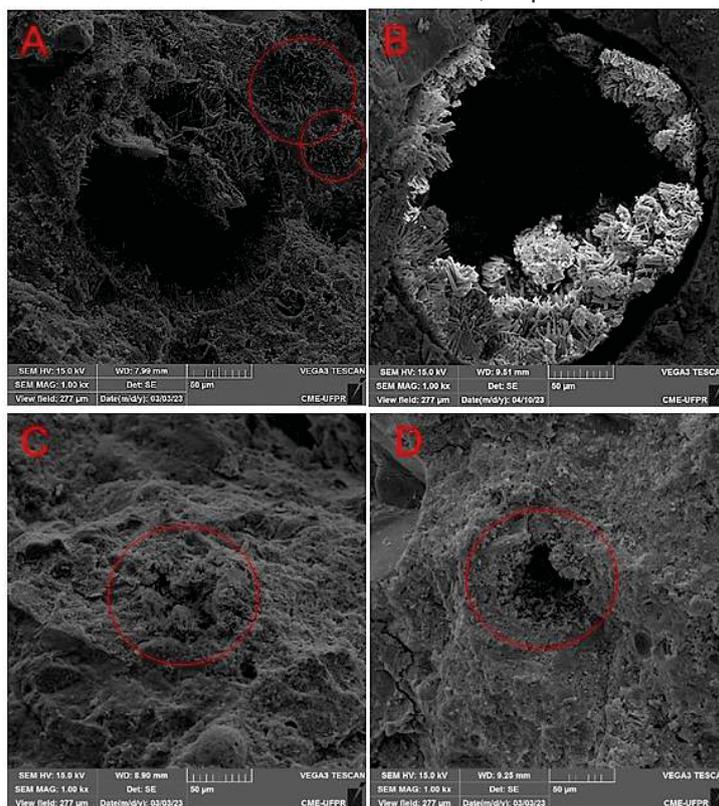
Figura 44: Espectro de EDS da região sinalizada na Figura 42(c) aos 112 dias.



Fonte: Autor.

A Figura 45 apresenta imagens de MEV dos concretos com e sem incorporador de ar, das mesmas áreas previamente apresentadas, porém, com uma ampliação de 1kx. Essa abordagem possibilitou avaliar o preenchimento dos poros em relação ao teor de contaminação e comparar os concretos.

Figura 45: Microestrutura dos concretos em função do teor de contaminante empregado. Figuras A e B – concreto com incorporador de ar na ordem 2% e 5% de  $\text{SO}_3$ , respectivamente. Figuras C e D – concreto sem incorporador de ar na ordem 2% e 5% de  $\text{SO}_3$ , respectivamente.



Fonte: Autor.

Na série com 5% de  $\text{SO}_3$  e aditivo incorporador, os poros não são completamente preenchidos pelos cristais, como mostrado na Figura 45(b). Isso

explica por que os concretos com 5% de  $\text{SO}_3$  apresentaram expansões ligeiramente menores em comparação com os concretos com 2% de  $\text{SO}_3$ . Na Figura 45(a), predominam os cristais de etringita preenchendo os poros menores. Por outro lado, nas Figuras 45(c) e 45(d) correspondentes aos concretos sem aditivo incorporador de ar, observa-se que os poros são de menor diâmetro do que aqueles nas Figuras 45(a) e (b), o que contribui para maiores taxas de expansão devido ao ataque interno por sulfatos.

#### 4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Com base nos dados experimentais apresentados neste parágrafo, podemos chegar às seguintes conclusões:

- O uso de aditivo incorporador de ar não afetou as características mecânicas do material. A resistência à compressão axial das amostras com aditivo incorporador de ar aos 28 dias foi estatisticamente equivalente às amostras sem aditivo.
- A variação de massa dos concretos com aditivo incorporador de ar foi maior em comparação com os concretos sem aditivo, e essas diferenças foram estatisticamente significativas. Isso resultou em uma redução do índice de vazios e absorção de água aos 112 dias nos concretos com incorporador de ar.
- A expansão associada ao ataque de sulfatos é influenciada por dois mecanismos distintos, no caso da incorporação de ar (maior porosidade): (i) a capacidade de acomodar as fases expansivas controla a durabilidade na fase inicial e, (ii) nas fases posteriores do ataque, a durabilidade é definida pela permeabilidade do material, que, no caso do ataque interno por sulfatos, é influenciada pelo teor de sulfatos disponíveis durante o período de cura, de forma semelhante ao que foi observado no caso do ataque externo por sulfatos.
- A presença de poros maiores nos concretos com aditivo incorporador de ar, que não foram completamente preenchidos durante o tempo de estudo, contribuiu para menores taxas de expansão devido ao ataque interno por sulfatos. A forma esférica dos poros criados pelo aditivo inibe a interconexão das microfissuras, retardando a progressão do ataque ou prolongando o período de dormência.

- A análise petrográfica por meio do método de DRI revelou manifestações deletérias semelhantes nos concretos com e sem aditivo incorporador de ar, decorrentes do avanço da RSI. No entanto, nos concretos com aditivo incorporador de ar, foram observadas partículas de pirita inalteradas. Além disso, o índice de danos DRI e a porcentagem de área manchada nesses concretos foram menores em comparação com os concretos sem incorporador de ar.
- Em situações em que o uso de agregado contaminado por sulfatos seja necessário devido à falta de opções mais adequadas, a incorporação de ar pode ser uma abordagem interessante, como discutido neste capítulo. A incorporação de ar pode auxiliar na criação de espaços para os produtos deletérios do ataque, e essa estratégia se torna ainda mais relevante em casos com altos teores de contaminação. Especialmente em obras localizadas em áreas remotas, onde a escolha de materiais é limitada, a adoção de uma técnica que permita o uso do agregado contaminado sem comprometer as propriedades finais do concreto representa um avanço significativo.

## 5. EFEITO DA VARIAÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO DO CONCRETO NA RSI.

### 5.1 INTRODUÇÃO

A evolução da tecnologia do concreto em grandes obras, como barragens, tem levado a uma redução contínua do consumo de cimento (WEERDT et al., 2011). Segundo Andrade (1997), em um levantamento abrangente de proporções de mistura utilizadas na construção de barragens, geralmente o consumo de cimento nessas estruturas é inferior a 250 kg/m<sup>3</sup> para concreto convencional e inferior a 120 kg/m<sup>3</sup> para concreto compactado a rolo. Considerando que muitos dos problemas relacionados à RSI causados pela presença de pirita nos agregados estão associados a barragens de concreto, tornou-se importante incluir um concreto com consumo de cimento reduzido neste estudo. Foi selecionada uma mistura com um consumo de aglomerante menor do que a mistura apresentada no capítulo 3, especificamente 150 kg/m<sup>3</sup>.

Uma das estratégias adotadas para reduzir o consumo de cimento é a substituição parcial do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares (MSC) (ZACHAR e ASCE, 2011; JUENGER e SIDDIQUE, 2015). Nesse contexto, utilizou-se o fíler calcário, substituindo parcialmente o cimento Portland para preencher o espaço resultante da redução da quantidade de cimento por metro cúbico de concreto. Vale ressaltar que o fíler calcário foi considerado um material inerte quimicamente, com pouca participação nas reações de hidratação.

Realizou-se uma revisão sistemática para investigar o efeito da variação do consumo de cimento na RSI, conforme o "Méthodi Ordinatio", sem delimitação temporal. A pesquisa preliminar e exploratória nas bases de dados Science Direct, Scopus e Emerald resultou em apenas um documento. A combinação de palavras-chave foi: "cement consumption" AND "internal sulfate attack" AND "iron sulfide", consoante a intenção da pesquisa. Procurando ampliar o campo de busca, as combinações de palavras-chave foram modificadas para um total de 13 combinações. Duas dessas combinações (2 e 3) representaram um amplo eixo de pesquisa com 173 documentos (Eixo 1), enquanto a 8, outro com 215 arquivos (Eixo 2):

1. "internal sulfate attack " AND "influential factors related to concrete mix design";
2. "internal sulfate attack " AND "concrete mix design"
3. "supplementary cementitious materials" AND "internal sulfate attack"
4. "pozzolanic additions" AND "internal sulfate attack"
5. "partial replacement of cement with limestone filler" AND "internal sulfate attack"

6. "partial replacement of cement" AND "limestone filler" AND "pozzolanic additions" AND "internal sulfate attack"
7. "internal sulfate attack " AND "concrete mix design" AND "pozzolanic additions" AND "limestone filler"
8. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate"
9. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate" AND "cement consumption"
10. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate" AND "concrete mix design"
11. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate" AND "supplementary cementitious materials"
12. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate" AND "pozzolanic additions"
13. "internal sulfate attack" AND "contaminated aggregates" OR "sulfide-bearing aggregate" AND "limestone filler"

Após a busca definitiva nas bases de dados procurando palavras-chave específicas no título, resumo ou autor (Title, abstract or author - specified Keywords - TASK), foram encontrados 111 documentos no Eixo 1 e 147 no Eixo 2. O primeiro processo de filtragem eliminou duplicatas, livros, capítulos de livros, artigos sem autor, ano de publicação ou que não foram publicados, bem como aqueles sem conexão com o tema de interesse com foco na formação de etringita tardia associado ao calor de hidratação ou cura térmica ou ataque externo, abundantes na literatura. Esse processo resultou em 54 trabalhos somando os dois eixos de pesquisa.

O segundo processo de filtragem envolveu a leitura de títulos, resumos e algumas partes da introdução e do programa experimental para eliminar artigos que abordavam exclusivamente modelagem numérica, avaliação de agregados isoladamente, estudos de caso e revisões bibliográficas. No entanto, quando esses trabalhos estavam relacionados ao tema, foram utilizados como base teórica. O resultado desse segundo processo foi uma seleção de 20 artigos, apresentados na Tabela 17 na continuação.

Dos 15 trabalhos que estudaram aspectos relacionados com a RSI, 8 avaliaram a resistência ao ataque interno de sulfatos de argamassas ou concretos com sistemas cimentícios binários ou ternários, e 7 comparam diferentes cimentos comerciais. Os trabalhos que avaliaram composições cimentícias, compararam diferentes adições pozolânicas, substituindo o cimento em diferentes teores. Como material de estudo destaca-se a argamassa. A pesquisa mais próxima da proposta neste estudo foi

publicada por Gomides et al. (2017), baseado nos resultados de Gomides (2009) em uma campanha experimental de 5,5 anos.

Gomides (2009) investigou concretos com CP-II-F-32 e outros dois com substituição parcial de 40% e 60% desse aglomerante por escória de alto forno. A substituição do cimento pela escória afetou a aderência e resistência na interface. O dano foi maior quanto maior a substituição. Os resultados apresentados pela autora também foram considerados pelos autores Oliveira et al. (2013) para validar um modelo matemático.

Após a análise dos 20 trabalhos, verificou-se que o uso de adições pozolânicas é comum para melhorar a resistência ao ataque de sulfatos e reduzir a expansão. No entanto, simplesmente substituir o cimento por materiais cimentícios suplementares (MSC) não garante necessariamente uma maior resistência ao ataque de sulfatos. O efeito da adição está relacionado à sua composição química, teor de substituição e condições de exposição adotadas. De modo geral, existe divergência quanto ao teor ideal de substituição do cimento por MSC para resistir ao ataque de sulfatos. Isso indica que o teor efetivo de cimento é o principal fator determinante do desempenho da mistura cimentícia diante do mecanismo de degradação. Portanto, esta etapa da pesquisa investigou o efeito do consumo de cimento na resistência ao ataque interno de sulfatos causado pela presença de sulfeto de ferro (pirita) no agregado, mantendo um teor fixo de substituição por cinza volante.

Tabela 17: Resumo de estudos recentes sobre ataque interno de sulfatos e fatores de influência relacionados com a dosagem do concreto.

Referência	Material	Consumo de cimento	Relação	Adição	Tipo de contaminação	Teor de
	estado	Portland [kg/cm <sup>3</sup> ]	a/agl	pozolânica	no agregado	SO <sub>3</sub>
Ouyang, C. et al. (1988)	Argamassa	-	0,70 - 1,0	10 a 25% cinza volante	Gesso	-
Al-Aftar et al. (2006)	Concreto	550 e 506	0,42 - 0,30	8% metakaolin	Gesso	0,5 - 1,5 - 2,0 e 2,5%
Atahan e Dikme (2011)	Argamassa	-	0,5	nano sílica, micro sílica, cinza volante e escória granulada de alto-forno	Sulfeto de ferro	1,6 e 2,0%
Oliveira et al. (2013)	Concreto	471, 280,2 e 185,2	0,45	40 e 60% escória de alto forno	Pirrotita	3,89%
Rodrigues et al. (2015)	Argamassa	Proporção (1:2,73)	0,65	-	Sulfeto de ferro	0,73% e 1,28% de S
Rodrigues et al. (2016)	Argamassa					
Gesoglu et al. (2016)	Concreto e argamassas	824 e 545,9	0,197 - 0,440	sílica ativa (adição)	Gesso	2,76 - 3,24 - 3,8 e 4,91%
Gomides et al. (2017)	Concreto	-	-	escória de alto forno	Sulfeto de ferro	
Guirguis et al. (2018)	Argamassa	Proporção (1:3)	0,45 - 0,65	25% cinzas volantes, 30% escória, 8% sílica ativa e 10% metacaulim	Sulfeto de ferro	
El-Mosallamy e Shehata (2020)	Argamassa	Proporção (1:3)	0,65	25% de cinza volante, 30% de escória, 10% de metacaulim.	Sulfeto de ferro	14, 0,930 e 0,543% de S
Chen et al. (2020)	Concreto	420	0,45	-	Gesso	0,5 - 1,0 - 1,5 - 3,0 - 5,0 e 7,0%
Tassiane et al. (2020)	Pasta	Proporção (1:0,60)	0,6	(0%, 0,5% e 1,0%) nanomagnetita	Pirita	16%
Dobrovolski et al. (2021)	Argamassa	Proporção (1:3,2)	0,6	-	Pirita	10%
Camanducaia et al. (2021)	Argamassa	Proporção (1:3,2)	0,6	-	Pirita	10%
C. Colman et al. (2021)	Argamassa	-	0,675	-	Gesso	0,47 e 3,08%
Capraro et al. (2021)	Concreto	333	0,6	35% de cinza volante	Pirita	0,5 - 1,0 e 5%
Paul et al. (2022)	Argamassa	Proporção (1:2,75)	0,5	-	Sulfeto de ferro	
Li et al. (2023)	Argamassa	-	0,45 - 0,65	-	Sulfeto de ferro	0,04 - 1,57 - e 0,43% de S
Jeyakaran et al. (2023)	Argamassas	Proporção (1:2,25)	0,45	-	Sulfeto de ferro	
Castillo et al. (2023)	Concreto	375 e 220	0,50 - 0,85	-	Sulfeto de ferro	1,86% de S

## 5.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Esta etapa consistiu na caracterização dos agregados, avaliação dos concretos em estado fresco e endurecido, e aplicação dos modelos de empacotamento. As análises realizadas nessa sessão pretendem investigar o efeito do consumo de aglomerante na reação sulfática interna (RSI) ocasionada pela presença do sulfeto de ferro proveniente da pirita. Quanto às variáveis independentes deste programa experimental, são as seguintes:

- Consumo de aglomerante (2 níveis): 333 kg/m<sup>3</sup> e 150 kg/m<sup>3</sup>;
- Teor de contaminação dos agregados (3 níveis): 0%, 2% e 5% de SO<sub>3</sub>.

Por sua vez, as variáveis dependentes estão listadas a seguir:

- pH do material cimentício preparado com os dois consumos de aglomerante (150 kg/m<sup>3</sup> e 333 kg/m<sup>3</sup>);
- Resistência mecânica;
- Absorção de água por capilaridade;
- Densidade de empacotamento;
- Densidade de massa das pastas;
- Massa específica dos concretos;
- Porosidade aparente e absorção de água por imersão;
- Variação dimensional e de massa;
- Tratamento de imagem e DRI;
- Análise de produtos formados por MEV e EDS.

Para cada série, foram moldados cinco corpos de prova de concreto com um consumo de aglomerante de 150 kg/m<sup>3</sup> e mais cinco com 333 kg/m<sup>3</sup>. Três séries foram produzidas, variando o teor de contaminação por SO<sub>3</sub> (0%, 2% e 5%). A avaliação macroestrutural dos corpos de prova incluiu a análise da variação dimensional e de massa, enquanto a avaliação microestrutural foi realizada por meio de MEV com EDS. A caracterização dos materiais envolveu ensaios de resistência mecânica, absorção de água, porosidade e pH. Foi investigado o impacto da redução no consumo de cimento por meio da substituição por filer calcário nesses parâmetros e o efeito resultante na RSI. A variação dimensional e de massa foi monitorada de acordo com o descrito na seção 3.2.4. O comportamento macroscópico foi analisado por meio do tratamento de imagens e do método Damage Rating Index (DRI).

Como parâmetros fixados para o desenvolvimento desta etapa estão:

- Cimento CP V ARI;
- Relação água/aglomerante (0,60);
- Tempo de cura por via submersa (28 dias);
- A origem da contaminação por Pirita ( $\text{FeS}_2$ );
- Tipo de agregado: areia média ensacada de origem natural e tipo de agregado graúdo: brita de DMC 19 mm;
- O traço de referência: 1,0:2,7:2,7:0,60 (cimento, agregado miúdo, agregado graúdo e relação água/cimento);
- Condição de exposição: temperatura de 40 °C e imersão.

### 5.2.1 Caracterização dos materiais

A composição cimentícia incorporada nesta etapa incluiu o cimento CP V ARI, cinza volante e um filer calcário na proporção de (10% CPV ARI + 35% CV + 55% filer). As características químicas desta composição cimentícia, são mostradas na Tabela 18. A massa específica desta composição cimentícia é  $2,78 \text{ g/cm}^3$ , conforme a NM 23:2000. Optou-se por substituir o cimento Portland pelo filer calcário, a fim de manter constante o nível de adição pozolânica entre os consumos de analisados [ $333 \text{ kg/m}^3$  - (65% CPV ARI + 35% CV) e  $150 \text{ kg/m}^3$ ], Dessa forma, o filer atuou como agente de preenchimento para atingir o total de 1000 g de material cimentício.

Tabela 18: Propriedades químicas da composição de aglomerante formada por 10% de CP V-ARI + 35% de Cinza volante e 55% de filer calcário.

Ensaio químicos									
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SrO
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
33,9	25,2	9,5	3,3	3,1	1,3	0,6	0,6	0,3	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	MnO	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	Rb <sub>2</sub> O	P.F.	P.F. -Perda ao fogo Resultados normalizados para 100%		
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	22,07			

Fonte: LAMIR, 2021.

O filer calcário foi escolhido por ser um dos materiais suplementares mais utilizados como substituição parcial de cimento Portland, já seja durante a fase de moagem, ou a posteriori conforme o caso. A Tabela 19 mostra a caracterização físico – química do material. A massa específica do filer é de  $2,78 \text{ g/cm}^3$  ( $\gamma_a$ ) e massa unitária de  $1,38 \text{ g/cm}^3$ ; parâmetros determinados conforme a norma técnica NBR NM 23 (2000). O diâmetro característico (D50) é de  $43,55 \mu\text{m}$ .

Tabela 19: Caracterização química do filer calcário por fluorescência de raios-X

CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P.F. (%)
47,00	9,2	5,0	3,0	38

Fonte: Soto et al. (2023).

### 5.2.2 Moldagem, cura e condições de exposição

A mistura, a moldagem e a contaminação das séries ocorreram como descrito no item 3.2.2. O filer foi utilizado como substituição parcial do cimento com o intuito de obter duas proporções de mistura com dois consumos de cimento diferentes. Para que os concretos fossem passíveis de comparação, a relação água/aglomerante ( $a/agl = 0,60$ ) foi mantida constante para ambos os consumos. Pelo fato de os materiais possuírem massas específicas diferentes, a substituição do cimento pelo filer calcário, foi realizada em volume. Assim foi possível manter constante o volume da mistura entre as séries, e não inserir, portanto, outra variável ao estudo.

O filer desempenhou o papel de agente de preenchimento para alcançar um total de 1000 g de material cimentício. O concreto com um consumo de aglomerante de 150 kg/m<sup>3</sup> foi desenvolvido com a mesma proporção de concreto que o concreto com um consumo de aglomerante de 333 kg/m<sup>3</sup>, ou seja, na proporção (1:2,7:2,7), e para comprovar o traço, a fórmula de Molinari foi aplicada. Na Tabela 20, está apresentada a proporção em massa utilizada em cada série, com consumos de aglomerantes de 150 kg/m<sup>3</sup> e 333 kg/m<sup>3</sup>.

Tabela 20: Proporção em massa aplicados em cada série de estudo.

Consumo	Série	Cimento [g]	CV [g]	Fíler [g]	Pirita [g]	Areia [g]	Brita 01 [g]
150 kg/m <sup>3</sup>	0%	293	158	604	0,00	2700	2700
	2%	293	158	604	82	2657	2700
	5%	293	158	604	206	2591	2700
333 kg/m <sup>3</sup>	0%	650	350	-	0	2700	2700
	2%	650	350	-	82	2657	2700
	5%	650	350	-	206	2591	2700

Fonte: Autor.

### 5.2.3 Caracterização do comportamento da macro-escala

Assim como no capítulo 3, o monitoramento da RSI foi feito através das medidas de variação dimensional, variação de massa, e inspeção visual dos corpos de prova de argamassa e concreto. O procedimento de leitura, frequência das medições, e limites de expansão considerados para avaliação dos resultados foram detalhados anteriormente na sessão 3.2.4.

#### 5.2.4 Ensaio de porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi conduzido conforme descrito no capítulo 3. Esse ensaio permitiu comparar os dois diferentes consumos de aglomerante e, indiretamente, investigar a influência da redução do consumo de aglomerante, através da incorporação de fíler calcário como material suplementar de cimento (MSC), na porosidade do material. Além disso, foi analisado o efeito disso no processo de degradação causado pela presença de sulfetos de ferro (pirita) no agregado (RSI). O ensaio foi realizado em corpos de prova de concreto que foram submetidos ou não às condições de exposição especificadas.

#### 5.2.5 Método para estimar o pH

Os danos mais severos ao concreto são causados ou acompanhados pela queda do nível de alcalinidade e, conseqüentemente, diminuição do pH do concreto (BEHNOOD et al., 2016) como no caso da RSI. Contudo, não há procedimento de teste padronizado ou normalizado para medir o pH no concreto em estado endurecido. Dentre os métodos destrutivos frequentemente utilizados, pode-se citar a técnica de lixiviação *ex situ*, que consiste em triturar amostras coletadas, misturá-las com água destilada e medir o pH da suspensão obtida. O método de lixiviação *ex situ* é considerado barato, simples e rápido, e tem como base os procedimentos descritos nas normas ASTM D4972 (2019) e ASTM F710 (2022).

A ASTM D4972 (2019) "Método de teste padrão para pH dos solos" recomenda um método que se baseia no uso de uma determinada quantidade de pó em suspensão em um solvente. O pó é obtido a partir de uma amostra do material moído. Após determinado tempo, a concentração de íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) é determinada comparando com porcentagens semelhantes de  $\text{Na}_2\text{O}$  (RASANEN e PENTTALA, 2004; LI e HARTT, 2005; PU et al., 2012).

Por sua vez a ASTM F710 (2022), propõe medir o pH das superfícies de concreto colocando várias gotas de água destilada. Para isto, se utiliza um papel de pH que é colocado na superfície durante 1 minuto aproximadamente. De forma alternativa, Grubb et al. (2007) propuseram coletar pó da superfície do concreto por lixamento manual de uma área pré-definida com lixa de granulação 50. Entre as normas muda a forma de se estimar o pH após a coleta do pó. Os resultados obtidos

através desse método, são semelhantes aos resultados que a medição de pH da solução dos poros proporciona (RASANEN e PENTTALA, 2004).

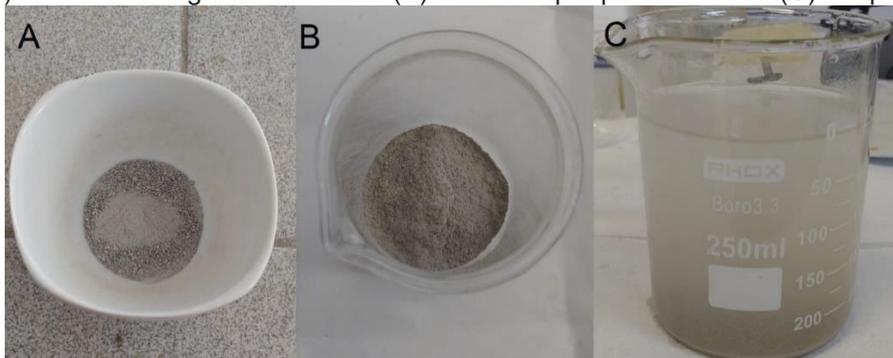
Neste trabalho, o método de lixiviação *ex situ* foi utilizado para estimar o pH de amostras de pastas e argamassa. Foi decidido realizar o ensaio em pastas para avaliar o impacto da redução do consumo de cimento, por meio da substituição do cimento pelo fíler calcário, na reserva alcalina das amostras. Para isso, foram preparadas quatro amostras de pasta para cada nível de consumo de aglomerante. As pastas foram preparadas seguindo o procedimento de mistura do método Wong and Kwam (2008).

Além disso, o ensaio de pH foi realizado em argamassas submetidas às mesmas condições e pelo mesmo período de tempo que os concretos estudados. O objetivo era investigar se a redução na reserva alcalina teria alguma influência na RSI. Essas argamassas correspondem às mesmas utilizadas nos concretos analisados, tendo sido obtidas através da remoção do agregado graúdo da proporção de mistura do concreto. Medidas de pH foram realizadas antes e após a exposição às condições pré-estabelecidas, visando avaliar eventuais variações na alcalinidade e seu impacto na RSI.

Não foram coletadas amostras de pó dos corpos de prova de concreto devido a duas razões: a) a dificuldade em obter uma suspensão homogênea, e b) a necessidade de utilizar partículas finas e de dimensões constantes, conforme mencionado por Rasanen e Penttala (2004). Entretanto, o valor de pH das amostras de argamassa é semelhante ao valor de pH das amostras de concreto, conforme relatado por Duchesne e Berube (1994), Li et al. (1999) e Leemann et al. (2011).

As amostras em estado endurecido foram moídas de forma manual utilizando um soquete [Figura 46(a)] e peneiradas na peneira Nº. 200, até obter o tamanho de partícula necessário conforme mostra a Figura 46(b). Foram retiradas lascas de diferentes regiões das amostras para minimizar a influência de fatores externos ao ensaio, como recomendado nos estudos de Cihangir et al. (2012); Ercikdi et al. (2013) e Dong et al. (2019).

Figura 46: (A) Amostra de argamassa moída. (B) Pó obtido por peneiramento. (C) Suspensão aquosa.



Fonte: Autor.

O pó obtido foi misturado com água deionizada até formar uma suspensão aquosa como a mostrada na Figura 46(c). Esse procedimento foi realizado a temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 1 min e deixada em repouso por 96 h (4 d). Dessa forma os íons  $\text{OH}^-$  foram liberados na água, permitindo comparar as amostras. O procedimento de mistura adotado tem como base os trabalhos desenvolvidos pelos autores PU et al. (2012) e Réus (2022). Por fim, se determinou o pH da suspensão aquosa em equilíbrio. Para isto, se usou um pHmetro Luca 210, como mostra a Figura 47. Este equipamento possui um eletrodo de KCl/AgCl.

Figura 47: pHmetro para medição do pH das soluções alcalinas.



Fonte: Autor.

Por não existir um procedimento de teste padronizado ou mesmo comum para medir o pH do concreto, usando o método de lixiviação *ex-situ*, há divergência enquanto à relação solvente/sólido a ser aplicada (proporção pó / água) (BEHNOOD et al., 2016). Cihangir et al. (2012), Ercikdi et al. (2013) e Dong et al. (2019), por exemplo, consideraram uma relação líquido-sólido de 1/1, misturaram 100 g de concreto com 100 ml de água deionizada.

Não obstante, Rasanen e Penttala (2004) concluíram em seu estudo que a quantidade de pó deve ser constante entre 40% e 60% do peso total da suspensão.

Para esta mistura, a concentração de portlandita varia entre 80 e 150 g/l (RÉUS, 2022), já que na pasta de cimento hidratada a portlandita corresponde entre 20% e 25% dos sólidos (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Pu et al. (2012) e Réus (2022) utilizaram a proporção água/sólidos de 100 g/1 g (10 g/l), ou seja, 2 g de pó para 200 ml de água destilada. Para esta mistura a concentração de portlandita está entre 2 e 2,5 g/l (RÉUS, 2022). Tanto a proporção de mistura de Rasanen e Penttala (2004) quanto a proporção de mistura de Pu et al. (2012) e Réus (2022), produzem suspensões saturadas de hidróxido de cálcio, visto que o coeficiente de solubilidade da portlandita é 1,85 g/l. Neste trabalho, foi adotada a relação solvente/sólido de 10 g/l, uma vez que esse teor é capaz de atingir a saturação da solução com portlandita.

#### 5.2.6 Resistência à compressão e absorção por capilaridade

Os ensaios de resistência à compressão e absorção de água por capilaridade foram realizados para caracterização dos materiais. Os ensaios de resistência mecânica foram realizados após os 28 dias de cura. As amostras foram ensaiadas conforme a norma NBR 5739 (2018). Por outro lado, o ensaio de absorção de água por capilaridade seguiu as orientações da NBR 9779 (2012). A medida da absorção de água por capilaridade foi determinada a partir da diferença entre a massa do corpo de prova em estado seco ( $m_s$  [g]), e a massa que apresentou após determinados períodos em contato com água ( $m_{sat}$  [g]). Conforme estabelece a norma, foram considerados três corpos de prova para a análise.

A superfície das amostras ensaiadas foi seca com um pano absorvente antes de cada pesagem, para atingir a condição saturada superfície seca. Finalmente a absorção de água por capilaridade ( $C$  [g/cm<sup>2</sup>]) foi determinada a partir da Equação 13, onde  $S$  é a área da seção transversal expressa em [cm<sup>2</sup>]. O intuito deste ensaio foi caracterizar os concretos e poder compará-los com relação à capacidade de absorção de água. Foi possível também comparar a capacidade de absorção das amostras com os dois consumos (333 kg/m<sup>3</sup> e 150 kg/m<sup>3</sup>).

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S} \quad (13)$$

### 5.2.7 Método de empacotamento por via úmida - Método Wong e Kwan (2008)

Para fins de comparação entre os consumos de aglomerante e argumentação dos resultados obtidos nos ensaios em estado endurecido, aplicou-se o método experimental de empacotamento por via úmida, dos autores Wong e Kwan (2008). O método se baseia na produção de pastas com diferentes relações água/sólidos (a/agl), que variam de insuficiente a mais do que suficiente para preencher os vazios entre as partículas sólidas do aglomerante (KWAN E CHEN, 2012). A cada mudança da a/agl, se calcula o teor de vazios ( $\varepsilon$ ) e a concentração de sólidos ( $\phi$ ), através das Equações 14 e 15. Neste caso, foram produzidas pastas com as composições cimentícias: 333 kg/m<sup>3</sup> (65% CP-VARI + 35% CV), e 150 kg/m<sup>3</sup> (10% CP-VARI + 35% CV + 55% FC).

$$\varepsilon = \frac{(V-V_c)}{V_c} \quad (14)$$

$$\phi = \frac{V_c}{V} \quad (15)$$

Onde:

- $\varepsilon$ : teor de vazios;
- $V$ : volume do molde;
- $V_c$ : volume sólido dos materiais cimentícios;
- $\phi$ : concentração de sólidos ou densidade de empacotamento.

Posteriormente é determinada a massa das pastas produzidas para um volume previamente conhecido. O molde usado pelos autores do método tem 62 mm de diâmetro e 60 mm de altura, mas neste trabalho foi usado o molde indicado pela ABNT NBR 13278 (2005), ou seja, de 400 cm<sup>3</sup>, para poder estabelecer um comparativo com o método estabelecido pela norma. Optou-se por usar a Equação 16 para determinar o volume de sólidos ( $V_c$ ), pois os materiais cimentícios avaliados são resultado de três materiais diferentes indicados por  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  na equação.

$$V_c = \frac{M}{(\rho_a u_a + \rho_\alpha R_\alpha + \rho_\beta R_\beta + \rho_\gamma R_\gamma)} \quad (16)$$

Onde:

- $\rho_a$ : é a densidade da água;
- $\rho_\alpha$ ,  $\rho_\beta$  e  $\rho_\gamma$ : são as densidades (massas específicas) dos sólidos,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ;
- $R_\alpha$ ,  $R_\beta$  e  $R_\gamma$ : são as razões volumétricas de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  para o total de materiais cimentícios;

- $M$ : massa de pasta no molde;
- $V_c$ : Volume de pasta no molde.

Inicialmente foi realizada uma pré-mistura a seco por 2 minutos, dos materiais de cada composição cimentícia. Em seguida, o volume total de água foi adicionado no recipiente, e a metade do pó foi adicionada à água para formar uma pasta. A metade restante foi dividida e adicionada em quatro porções iguais. Após cada adição, o misturador foi acionado em baixa velocidade por 3 min, sempre em velocidade lenta com o objetivo de atenuar a incorporação de ar. Esse procedimento de mistura garante que a mistura completa seja alcançada, inclusive quando o teor de água é baixo e/ou são tratados materiais muito finos.

Sem dados de teste anteriores para ajudar a decidir sobre um intervalo apropriado, Wong e Kwan (2008) sugerem iniciar o primeiro teste com uma relação  $a/agl$  em volume de 1.0 e, em seguida, reduzir sucessivamente a relação  $a/c$  para outros testes até que a concentração sólida atinja um valor máximo e depois comece a diminuir. Porém, para reduzir o consumo de materiais empregados, e o período de tempo necessários para a realização dos ensaios, a produção de cada uma das pastas partiu da mínima relação água/aglomerante previamente estabelecida: 0,2. De forma semelhante ao procedimento aplicado por Tourinho (2021).

Desse modo, no lugar de executar uma nova mistura para cada relação água/aglomerante como propõem os autores Wong e Kwan (2008), realizou-se sucessivos acréscimos de água na mesma pasta com o objetivo de aumentar a relação  $a/agl$  a uma taxa de incremento de 0,02, e determinar as respectivas concentrações de sólido. A cada adição de água a pasta foi misturada em velocidade lenta durante o período de um minuto.

Em seguida, a mistura era transferida para o recipiente cilíndrico de volume 400 cm<sup>3</sup> [V], e a massa do conjunto (recipiente + pasta) determinada com o auxílio de uma balança com resolução de 0,1g ( $M_{pasta} = M_{conjunto} - M_{molde}$ ). O procedimento descrito foi realizado 22 vezes para cada composição cimentícia, variando a relação  $a/agl$  de 0,2 a 0,62. De acordo com o método proposto por Wong e Kwan (2008), variando-se a relação água/aglomerante em volume dentro do intervalo analisado, a pasta que resultar na menor relação de vazios e na maior concentração de sólidos é aquela que apresenta a maior densidade de empacotamento.

### 5.2.8 Densidade de massa real

Com o objetivo de realizar comparações, a densidade das pastas foi determinada para dois consumos de cimento: 333 kg/m<sup>3</sup> e 150 kg/m<sup>3</sup>. O método utilizado para essa determinação foi estabelecido pela norma NBR 13278 (2005). Foram considerados dois valores de relação água/aglomerante: a/agl = 0,60, e o valor indicado como ideal pelo método de empacotamento de Wong and Kawn (2008), que foi explicado anteriormente. A mistura das pastas foi realizada conforme as instruções do método de empacotamento.

Imediatamente após o preparo da mistura, a pasta cimentícia foi vertida em um recipiente cilíndrico calibrado com capacidade aproximada de 400cm<sup>3</sup>, altura de 85mm e diâmetro de 80mm, em três camadas de alturas aproximadamente iguais. Em cada camada foram aplicados 20 golpes com um soquete metálico ao longo do perímetro da pasta. Após o golpeamento de cada camada, foram efetuadas três quedas do recipiente na mesa de consistência, com altura aproximada de 3 cm. Com ajuda de uma espátula se eliminou o material em excesso, raspando a borda do recipiente. Finalmente, a massa do molde com a pasta foi pesada em balança com resolução de 0,1g ( $m_c$ ). A densidade de massa da pasta no estado fresco em kg/m<sup>3</sup> foi calculada através da Equação 17.

$$d = \frac{m_c - m_v}{v_r} \times 1000 \quad (17)$$

Onde:

- $m_c$ : é a massa do recipiente cilíndrico contendo a pasta de ensaio [g];
- $m_v$ : é a massa do recipiente cilíndrico vazio [g];
- $v_r$ : é o volume do recipiente cilíndrico [cm<sup>3</sup>].

A determinação da densidade de massa do concreto em estado fresco foi realizada de acordo com a norma NBR 9833 (2009), utilizando uma relação água/aglomerante (a/agl) de 0,60. Esse ensaio teve como objetivo caracterizar e comparar os diferentes concretos em relação ao consumo de aglomerante. O concreto foi colocado no recipiente em três camadas de igual altura. Em cada camada se aplicaram 25 golpes com a haste de adensamento, a seguir as paredes externas do recipiente foram golpeadas com um martelo de borracha até eliminar as marcas deixadas pela haste de adensamento na superfície do concreto. Finalizado o adensamento, se procedeu a rasar a superfície, limpar a superfície externa do

recipiente e determinar sua massa total (massa de concreto e recipiente), com precisão de 50 g. A massa específica do concreto, com aproximação de  $1 \text{ kg/m}^3$ , foi calculada a partir da Equação 17.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (18)$$

Onde:

- $\rho_{ap}$  : é a massa específica aparente do concreto em ( $\text{kg/m}^3$ );
- $m$ : é a massa de concreto ( $m = m_t - m_{r.vazio}$ ) (kg);
- $V$ : é o volume do recipiente em decímetros cúbicos ( $\text{m}^3$ ).

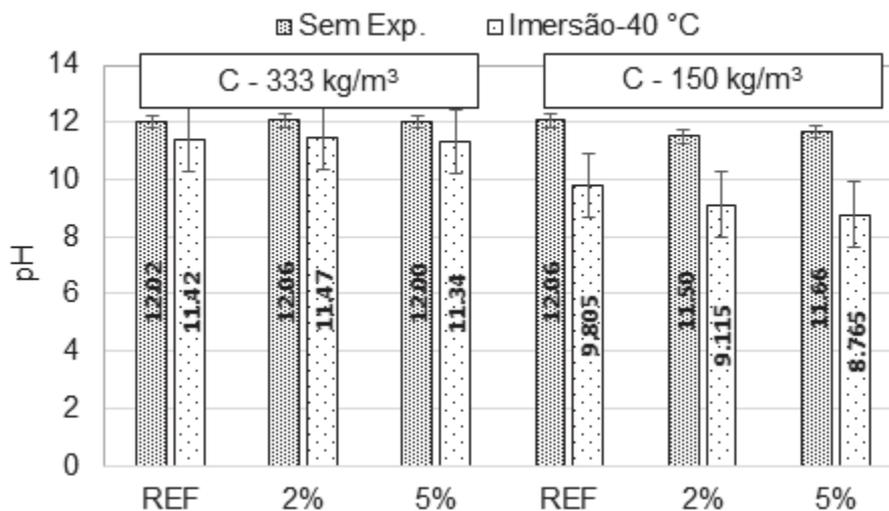
### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1 Valor de pH estimado

A Figura 48 ilustra a variação do pH estimado das argamassas com diferentes consumos de cimento ( $C$  [ $\text{kg/m}^3$ ]) antes (Sem Exp.) e após a exposição às condições pré-estabelecidas para promoção da RSI (Imersão - Temp.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uma diferença estatisticamente significativa foi observada entre os dois grupos apresentados na Figura 48 ( $333 \text{ kg/m}^3$  e  $150 \text{ kg/m}^3$ ) para as séries contaminadas, de acordo com o teste de Turkey com 95% de confiança. As argamassas dos concretos com consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$  apresentaram um pH mais elevado em comparação com as argamassas do concreto com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , indicando uma reserva alcalina menor nas últimas. Além disso, verificou-se que a redução do pH foi mais acentuada nas argamassas dos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  após a exposição às condições pré-estabelecidas.

A redução do pH da matriz cimentícia pode ser explicada inicialmente pela reação de oxidação da pirita, que resulta na produção de ácido residual e na diminuição da alcalinidade do sistema interno (DONG et al., 2019). Posteriormente, durante a segunda fase do ataque, ocorre a liberação dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), decomposição do monosulfoaluminato, formando etringita. Esse processo consome portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] e alumina, levando à formação de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (MATSCHEI et al., 2007; CAPRARO et al., 2021; DOBROVOLSKI, 2021) contribuindo ainda mais para a redução do pH conforme evidenciado na Figura 48.

Figura 48: Medição indireta do pH das argamassas.



Fonte: Autor.

No que se refere ao efeito da contaminação, observou-se que o pH das argamassas com  $C = 333 \text{ kg/m}^3$  é independente do teor de contaminação. As médias das séries (REF, 2% de  $\text{SO}_3$ , 5% de  $\text{SO}_3$ ) são estatisticamente equivalentes. Embora tenha ocorrido uma diminuição do pH nas argamassas dos concretos com  $C = 333 \text{ kg/m}^3$  após a exposição às condições pré-estabelecidas, as diferenças numéricas entre as séries (REF - 11,42; 2% - 11,47; 5% - 11,34) são pequenas. No entanto, é importante destacar que o pH da argamassa do concreto de referência com  $C = 150 \text{ kg/m}^3$  difere das argamassas dos concretos contaminados, sendo o valor de pH da série de referência maior tanto antes quanto após a exposição. O anterior ressalta que a presença de pirita aumenta a acidez do ambiente, principalmente quando há uma redução na reserva alcalina, o que é mais pronunciado em concretos com menor teor de cimento.

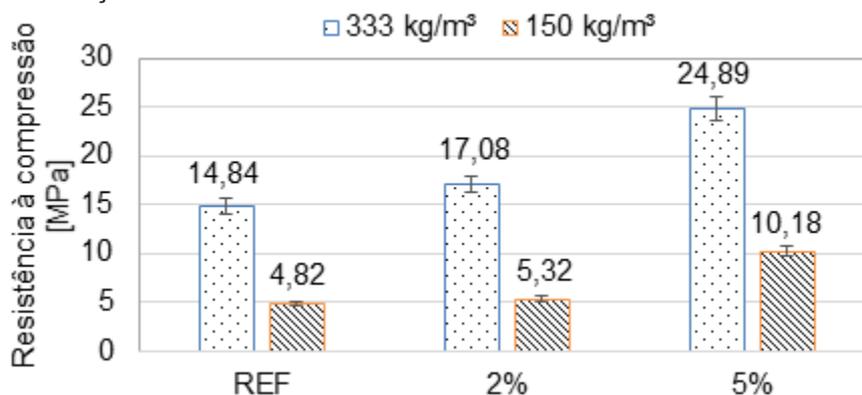
Conforme mencionado no procedimento experimental, o teste também foi conduzido em pastas para analisar o efeito da redução no consumo de cimento na reserva alcalina das amostras. A medição do pH nessas pastas confirmou a diminuição da reserva alcalina devido à substituição de 55% do cimento por fíler calcário ( $\text{CaCO}_3$ ). O pH estimado da pasta com  $C = 150 \text{ kg/m}^3$  foi de 12,24, enquanto o pH da pasta com  $C = 333 \text{ kg/m}^3$  foi de 12,64, havendo uma diferença estatisticamente significativa entre as amostras. A substituição de cimento pelo fíler calcário reduz a quantidade de cimento no material, diminuindo a concentração de portlandita, que é responsável pela alcalinidade do material cimentício. Portanto, quanto maior a substituição de cimento por fíler calcário, menor será a reserva

alcalina. Esses resultados corroboram com estudos anteriores, como o de Papadakis et al. (1991), que também observaram a diminuição do pH com a substituição de cimento pelo fíler calcário.

### 5.3.2 Resistência à compressão e absorção de água por capilaridade

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão após 28 dias de cura por via úmida, conforme ilustrado na Figura 49, revelam diferenças significativas entre os concretos com consumos de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$ . Os resultados revelam que os concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  apresentaram resistência à compressão inferior em comparação aos concretos com consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ , mesmo mantendo a relação  $a/agl = 0,60$ . A análise de variância apontou diferenças estatisticamente significantes na resistência à compressão entre os concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , em comparação com as amostras que tinham um consumo de  $333 \text{ kg/m}^3$ .

Figura 49: Resistência à compressão dos concretos estudados em função do grau de contaminação por pirita sem aceleração da RSI aos 28 dias.



Fonte: Autor.

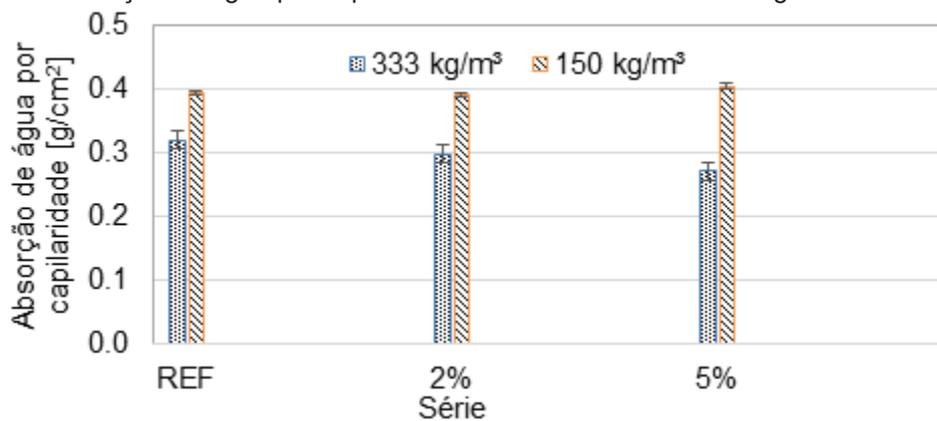
A influência do consumo de cimento na resistência à compressão dos concretos pode ser explicada pelo alto teor de fíler calcário utilizado como substituição parcial do cimento para atingir o consumo de  $150 \text{ kg/m}^3$ . Estudos realizados por Ahmed et al. (2016) destacam que a substituição do cimento pelo fíler calcário acima de 10% tem um efeito negativo na resistência à compressão do concreto. Além disso, Souza et al. (2020) observaram que uma substituição do cimento pelo fíler calcário acima de 15% resultou em uma diminuição superior a 30% na resistência à compressão.

Os efeitos negativos da substituição parcial do cimento por altos teores de fíler calcário são atribuídos principalmente ao maior espaçamento entre as partículas do cimento (DHIR et al., 2007; GHRICI et al., 2007; RAMEZANIANPOUR et al., 2009; GUEMMADI et al., 2009). No entanto, é importante ressaltar que em estruturas de concreto de grande massa, como barragens, não é necessária uma resistência à compressão extremamente alta. Portanto, a redução na resistência devido ao aumento da taxa de substituição do cimento Portland pelo fíler calcário não necessariamente inviabiliza a utilização desse tipo de concreto com a composição cimentícia mencionada ( $C = 150 \text{ kg/m}^3$ ).

Por fim, é importante destacar que a presença de contaminantes teve um impacto significativo na variação da resistência à compressão axial quando as diferentes séries de concreto foram comparadas. Houve diferenças estatisticamente significativas em relação à resistência à compressão aos 28 dias em todas as amostras. Em relação à resistência à compressão, o concreto com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  e 2% de  $\text{SO}_3$ , apresentou apenas um aumento de 0,50 MPa (10% de aumento) em relação ao concreto de referência, enquanto o concreto com 5% de  $\text{SO}_3$  teve um aumento de 5,36 MPa (111% de aumento). Já nos concretos com consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ , a diferença entre a série de controle e as séries contaminadas foi de 2,24 MPa (15% de aumento) para o concreto com 2% de  $\text{SO}_3$  e de 10,05 MPa (68% de aumento) para o concreto com 5% de  $\text{SO}_3$ .

A substituição do cimento nos concretos também teve impacto na capacidade de absorção de água por capilaridade, conforme evidenciado na Figura 50. Os índices de absorção de água dos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$  mostraram diferenças estatisticamente significativas. Em média, o concreto com substituição de 55% do cimento Portland por fíler calcário apresentou um índice de absorção de água por capilaridade 34% maior em comparação com o concreto de consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ . A diferença percentual entre as séries de ambos concretos foi de 23% para a série de referência, 31% para o concreto com 2% de  $\text{SO}_3$  e 49% para o concreto com 5% de  $\text{SO}_3$ .

Figura 50: Absorção de água por capilaridade dos concretos com 150 kg/m<sup>3</sup> e com 333 kg/m<sup>3</sup>.



Fonte: Autor

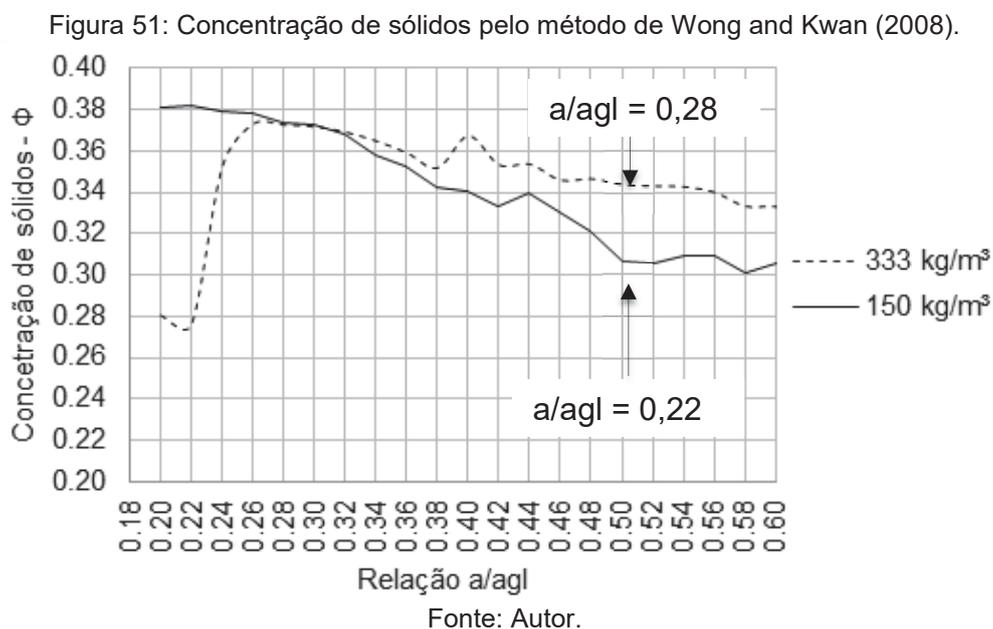
Os resultados apresentados na Figura 50, estão em consonância com os resultados da literatura. Aumentar a taxa de substituição do cimento resulta na formação de poros menores e irregulares ao redor dos poros maiores, devido ao menor diâmetro das partículas dos materiais suplementares de cimento, o que promove a interconexão entre os poros (SOUZA et al., 2020; PENG et al., 2009; LIN L et al., 2014). Essa maior interconexão entre os poros, resulta em uma maior absorção de água por capilaridade nas misturas com maior teor de filer calcário, conforme observado por Meng et al. (2012).

Portanto, a permeabilidade da mistura aumenta com a probabilidade de interação entre os poros (POGGIALI, 2010). Isso significa que o índice de absorção capilar de água está diretamente relacionado à interconexão dos poros, a qual é influenciada pelo teor de substituição do cimento por materiais suplementares (MSC), e essa relação direta está refletida nos resultados deste estudo. Os resultados obtidos para os diferentes teores de contaminação (REF, 2% e 5%) foram estatisticamente equivalentes nos dois tipos de concreto, de acordo com o teste de Tukey com 95% de confiança.

### 5.3.3 Teor de vazios ( $\epsilon$ ) e concentração de sólidos ( $\Phi$ ) pelo método Wong and Kwan (2008)

A Figura 51 mostra a concentração de sólidos pelo método experimental Wong and Kwam (2008). A composição cimentícia 150 kg/m<sup>3</sup> (10% CP-VARI + 35% CV + 55% FC) forneceu a maior concentração de sólidos ( $\Phi = 0,382$ ) e a menor relação de vazios ( $u_{ar} = 1,619$ ) para a menor relação a/agl ( $a/agl = 0,22$ ). A baixa relação água/aglomerante de 0,22, é a mínima necessária para que ocorra a molhagem das

partículas do sistema, e corresponde ao ponto de máxima da concentração de sólidos, e menor índice de vazios.



Se a relação  $a/agl$  for elevada a partir deste ponto, as partículas ficam mais afastadas umas das outras em função da presença do filme de água, formando uma suspensão com baixa concentração de sólidos. A água se concentra nos pontos de contato entre as partículas, e, devido à tensão superficial, as afasta provocando um elevado aprisionamento de ar na pasta, que por sua vez aumenta a capacidade de absorção de água por capilaridade (KWAN e WONG, 2008; KWAN e CHEN, 2012; KLEIN et al., 2016), e índice de vazios.

A espessura do filme na superfície das partículas está diretamente relacionada à relação  $a/agl$ . O aumento da relação  $a/agl$ , aumenta a espessura do filme, e conseqüentemente, conduz à provável redução da resistência mecânica (KWAN E WONG, 2008; KWAN E CHEN, 2012; LI et al., 2018). Na Figura 50 é possível constatar que o concreto  $150 \text{ kg/m}^3$ , apresentou em média um índice de absorção de água por capilaridade maior do que o concreto  $333 \text{ kg/m}^3$ . Enquanto a Figura 49 mostra o efeito deste fenômeno na resistência mecânica nos concretos produzidos. Lembrando que neste trabalho experimental todos os concretos foram produzidos com relação  $a/agl$  de 0,60.

Por sua vez, a pasta preparada com a composição de (65% CP-VARI + 35% CV), teve uma relação de sólidos máxima ( $\Phi = 0,373$ ) para uma relação  $a/agl$  maior ( $a/agl = 0,28$ ), conforme evidenciado na Figura 51. Nas Figuras 52(b) e 52(d) é

possível perceber que se trata de uma pasta menos seca em comparação com a pasta preparada com fíler calcário apresentada nas Figuras 52(a) e 52(c). A pasta com fíler calcário possui mais partículas finas, resultando em menos excesso de água, a água envolve as partículas finas, resultando em uma pasta mais seca. Além disso, a pasta do concreto com consumo de  $333 \text{ kg/m}^3$  apresenta valores  $\Phi$  maiores do que os observados na pasta do concreto com consumo de cimento  $150 \text{ kg/m}^3$ , após atingir a relação de sólidos máxima. Por outro lado, a concentração de sólidos dessa última diminui consideravelmente para relações de  $a/agl$  maiores do que 0,22.

Figura 52: (A) e (C) Pasta do concreto com  $C=150 \text{ kg/m}^3$  e  $a/agl = 0,22$ . (B) e (D) Pasta do concreto com  $C=333 \text{ kg/m}^3$  e  $a/agl = 0,280$ .



Fonte: Autor.

#### 5.3.4 Densidade de massa das pastas pela NBR 13278 (2005).

A finura de um material não tem uma influência direta na sua massa específica. No entanto, materiais com partículas de alta finura, como a cinza volante e o fíler calcário, podem aumentar a superfície específica dos materiais cimentícios, o que pode contribuir para um aumento na densidade de empacotamento, conforme os resultados da aplicação do Método Wong and Kwan (2008). Isso pode levar indiretamente a um aumento na massa específica das pastas, pelo efeito de enchimento desses materiais cimentícios complementares (MSC) (WEERDT et al., 2011), isto é, podem preencher os vazios entre as partículas de cimento, além de reduzir a distância entre elas, dependendo da relação  $a/agl$  utilizada. Entretanto, há pouca diferença entre a massa específica das pastas do concreto com  $C = 150 \text{ kg/m}^3$  em comparação às pastas do concreto com  $C = 333 \text{ kg/m}^3$ , conforme a Tabela 21.

Tabela 21: Densidade de massa das pastas conforme a norma NBR 13278 (2005).

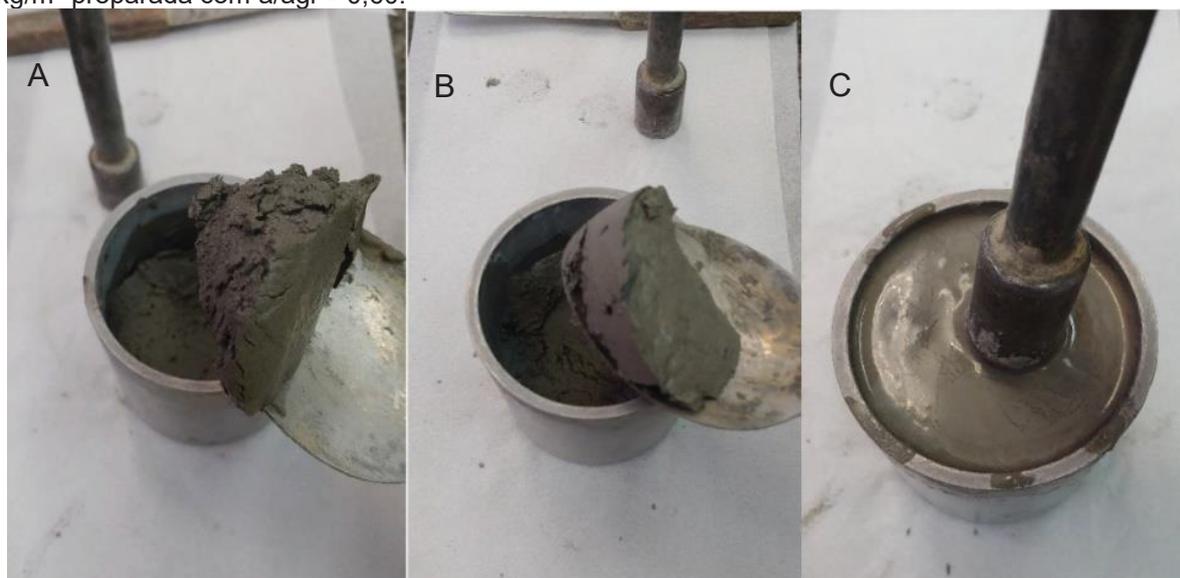
Consumo de aglomerante	$333 \text{ kg/m}^3$		$150 \text{ kg/m}^3$	
Relação $a / agl$	$0,28 - [\Phi_{m\acute{a}x}]$	$0,60$	$0,22 - [\Phi_{m\acute{a}x}]$	$0,60$
Densidade de massa [ $\text{kg/m}^3$ ]	1260	1540	1270	1580

Fonte: Autor

Por outro lado, a utilização de MSC pode ter impacto nas características da pasta em seu estado fresco. Quando a finura é muito elevada, pode ocorrer um aumento na coesão, o que resulta em uma diminuição da fluidez. Esse efeito pode estar relacionado à geometria angular das partículas do filler calcário, que aumenta o atrito e densifica a pasta (WONG E KWAN, 2008; FUNG E KWAN, 2010; KLEIN et al., 2016; CAMPOS, 2019; EZ-ZAKI et al., 2022), dependendo da relação água/aglomerante considerada.

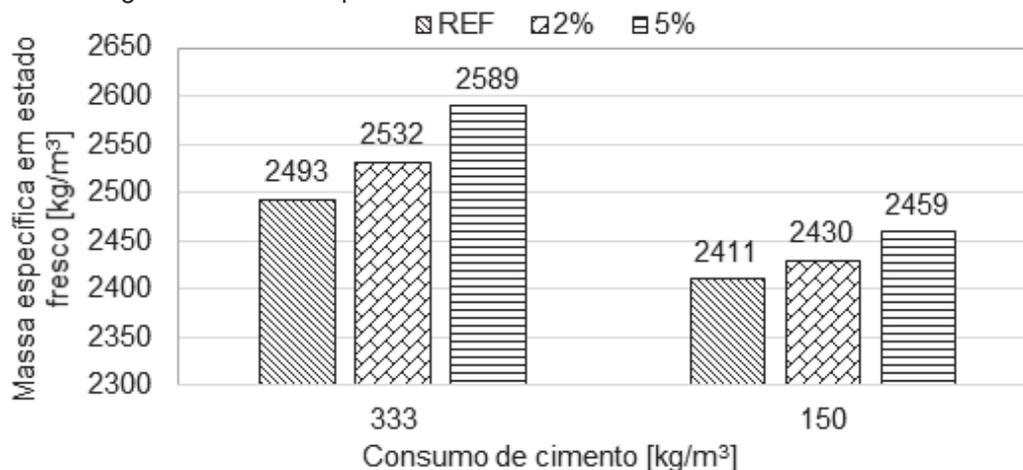
Ao utilizar a relação água/aglomerante correspondente à máxima densidade de empacotamento ( $\Phi_{\text{máx}}$ ), observou-se que a pasta adquiriu uma consistência mais seca e compacta, conforme evidenciado na Figura 53 (b). Por outro lado, ao adotar a relação água/aglomerante de 0,60, a pasta apresentou uma consistência mais fluida, como pode ser observado na Figura 53 (c). Isso indica que o uso da relação água/aglomerante de 0,60 na composição cimentícia de  $150 \text{ kg/m}^3$  resulta em um excesso de água. Esse excesso de água afeta a fluidez e modifica a reologia do concreto, influenciando, portanto, as propriedades do concreto tanto no estado fresco quanto no estado endurecido (YURDAKUL et al., 2013). Neste caso resultou em uma massa específica menor nos concretos produzidos com  $C=150 \text{ kg/m}^3$  em comparação com os concretos preparados com  $C=333 \text{ kg/m}^3$ , conforme demonstrado na Figura 54.

Figura 53: (A) Pasta de cimento do concreto com  $C=333 \text{ kg/m}^3$  e  $a/agl = 0,28$ . (B) Pasta de cimento do concreto  $C=150 \text{ kg/m}^3$  preparada com  $a/agl = 0,22$ . (C) Pasta de cimento do concreto com  $C = C=150 \text{ kg/m}^3$  preparada com  $a/agl = 0,60$ .



Fonte: Autor.

Figura 54: Massa específica dos concretos estudados no estado fresco.



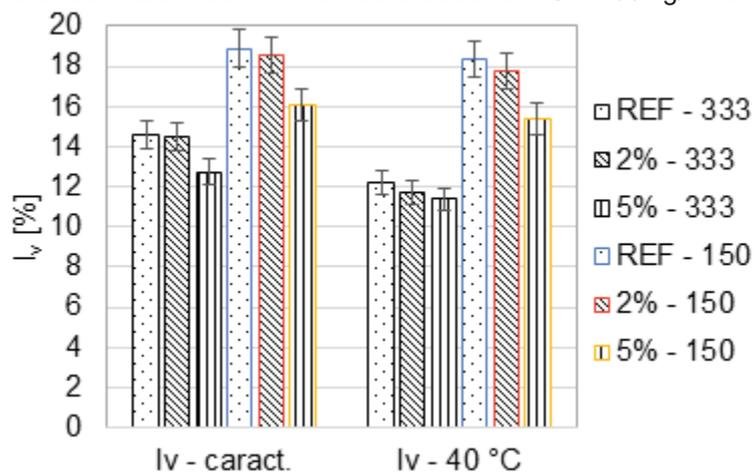
Fonte: Autor.

### 5.3.5 Porosidade aparente e absorção de água por imersão

As Figuras 55 e 56 apresentam os resultados de porosidade e absorção de água por imersão antes e após a exposição as condições especificadas. Para o ensaio foram selecionadas amostras de concreto com uma relação a/agl de 0,6. Os concretos com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup> são representados em branco e preto nessas figuras. Os parâmetros de índice de vazios e absorção de água por imersão do concreto com consumo de 150 kg/m<sup>3</sup> diferem estatisticamente em relação ao concreto com consumo de 333 kg/m<sup>3</sup>, tanto antes (Caract.) quanto após o monitoramento a 40 °C na condição de imersão aerada. Os parâmetros de  $I_v$  e absorção de água por imersão ( $A_i$ ) nos concretos com consumo de 150 kg/m<sup>3</sup> são maiores em comparação aos concretos com C=333 kg/m<sup>3</sup>.

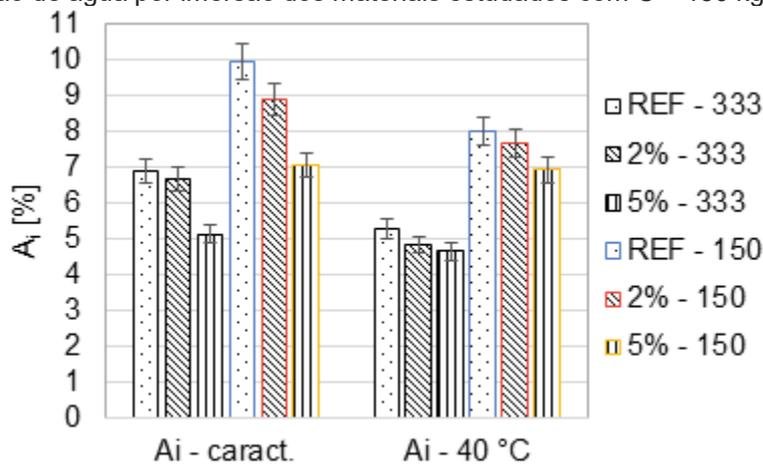
Os resultados obtidos estão em concordância com as descobertas de Souza et al. (2020), que mostraram que a substituição do cimento pelo fíler calcário aumenta o teor de vazios na mistura, o que, por sua vez, aumenta a absorção de água por imersão do material e sua porosidade. Deve-se destacar que a maior porosidade e absorção de água por imersão nos concretos contaminados com C=150 kg/m<sup>3</sup>, pode estar relacionada também ao surgimento de microfissuras nos corpos de prova, devido à deterioração do material pela reação sulfática interna (RSI).

Figura 55: Índice de vazios dos materiais estudados com  $C = 150 \text{ kg/m}^3$  e  $C=333 \text{ kg/m}^3$ .



Fonte: Autor.

Figura 56: Absorção de água por imersão dos materiais estudados com  $C = 150 \text{ kg/m}^3$  e  $C=333 \text{ kg/m}^3$ .



Fonte: Autor.

De maneira geral, ao longo do período de monitoramento, verificou-se uma diminuição no índice de vazios e na capacidade de absorção de água por imersão nas três séries avaliadas. Na série de controle, essa redução é decorrente da continuação do processo de hidratação na condição de imersão, como mencionado por Nielsen et al. (2014). Neste trabalho, esse processo é ainda influenciado pela presença de adições pozolânicas na composição cimentícia, as quais tendem a prolongar as reações. No caso das séries contaminadas com 2% e 5% de  $\text{SO}_3$ , além do efeito da progressão da hidratação, a redução de  $I_v$  e  $A_i$  observada é resultado do efeito da RSI, conforme explicado nos capítulos 3 e 4.

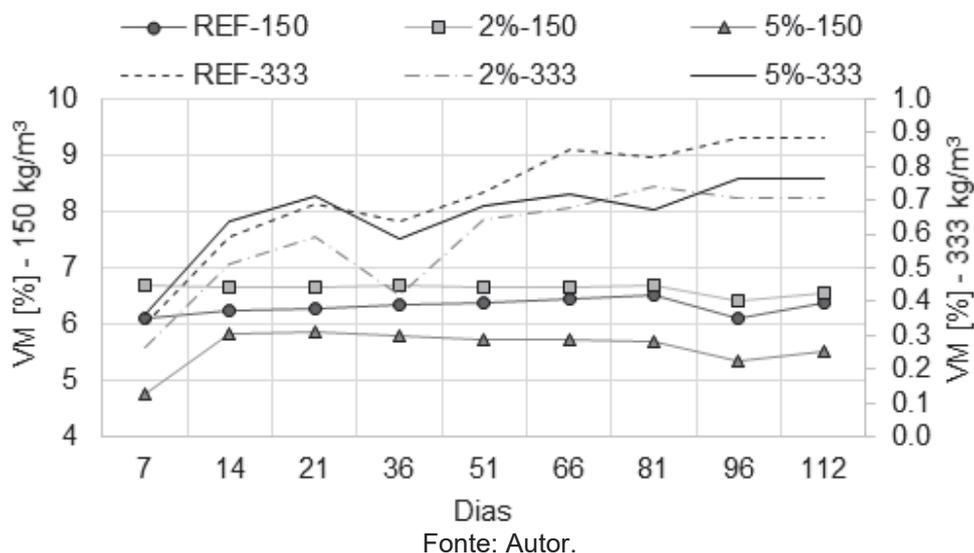
### 5.3.6 Variação de massa e dimensional

A Figura 57 mostra a variação de massa (VM [%]) dos concretos com consumo de cimento  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$ . A VM [%] desses últimos foi plotada no eixo “Y”

da direita com uma variação em porcentagem de 0 a 1%, enquanto a variação de massa dos concretos de consumo  $150 \text{ kg/m}^3$  foi plotada no eixo “Y” da esquerda, e está no intervalo de 4 a 10%. Com base na análise de variância ANOVA, foi constatado que o comportamento dos concretos difere estatisticamente ( $F_{\text{cal}}=10997,15 > F_{\text{crit}}=4,04 \mid p < 0,05$ ). Os concretos produzidos com um consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$  apresentaram uma menor variação de massa.

A série de referência, com consumo de  $150 \text{ kg/m}^3$ , apresentou um ganho de massa 5,60% maior em relação aos demais concretos. A diferença entre as séries com 2% de  $\text{SO}_3$  de ambos os consumos foi de 6,05%, enquanto a diferença entre as séries com maior teor de contaminação foi de 4,93%. Em média, os concretos com consumo de  $333 \text{ kg/m}^3$  apresentaram um aumento de massa 5,53% menor. A composição cimentícia correspondente a esse consumo consiste em um sistema binário resultante da substituição de 35% do cimento comercial CPV ARI por cinza volante, visando se aproximar do cimento tipo IV conforme a norma brasileira. Acredita-se que a adição de pozolana nessa composição tenha refinado a estrutura de poros, reduzindo a permeabilidade à água nas amostras.

Figura 57: Variação de massa dos concretos com consumo de aglomerante de  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$  exposta a imersão a  $40^\circ \text{C}$ .



Os resultados observados estão em conformidade com os observados pelos autores Guirguis et al. (2018), que investigaram o impacto de diferentes sistemas de cimentação na expansão de argamassas contendo agregados com sulfeto de ferro. Foram avaliados os efeitos da substituição parcial do cimento Portland por materiais pozolânicos, incluindo 25% de cinza volante, 30% de escória e 10% de metacaulim.

Com o objetivo de avaliar como os materiais pozolânicos reduzem os danos e a penetração de agentes oxidantes, foi monitorado o ganho de massa devido à penetração de uma solução oxidante (hipoclorito de sódio). As amostras foram imersas na solução oxidante por 30 horas, e o ganho de massa foi calculado a cada 1 hora. Foi utilizado apenas um teor de contaminação, uma vez que o foco estava na permeabilidade das barras de argamassa à solução de teste.

Os autores observaram que a solução oxidante penetrou mais lentamente nas amostras com materiais pozolânicos. Enquanto as amostras sem materiais pozolânicos apresentaram uma penetração mais significativa no período de 3 horas, as amostras com materiais pozolânicos levaram quase 24 horas, para alcançar uma condição semelhante. Os MSC parecem ter contribuído para o refinamento da estrutura de poros, resultando em uma menor permeação da solução oxidante nas amostras.

Na presente pesquisa o maior ganho de massa dos materiais com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  está relacionado à maior capacidade de absorção de água por capilaridade e índice de vazios, conforme mostrado nas Figuras 48 e 53, respectivamente. Isso está associado ao uso de uma relação água/aglomerante ( $a/agl$ ) acima do mínimo necessário para molhar as partículas do sistema, que é de 0,22, como ilustrado na Figura 51. A utilização da relação  $a/agl = 0,60$  resultou em um maior teor de vazios na pasta como explicado na sessão 5.3.3. Além disso, de forma semelhante ao que foi observado no capítulo 4, não foram observadas variações significativas na massa ao longo do período de monitoramento, de uma semana para outra.

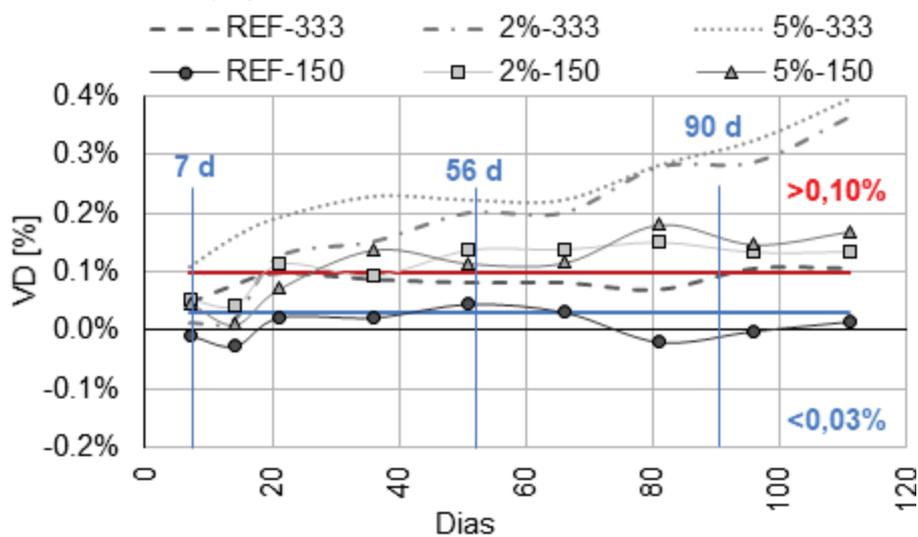
Ao analisar a influência do teor de contaminação, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as séries com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , conforme indicado pelo teste de Tukey com 95% de confiança. Ao final do monitoramento, a série contaminada com 5% de  $\text{SO}_3$  apresentou o menor valor de Variação de Massa (VM) em relação às demais séries, apresentando em média um ganho de massa 0,92% menor em comparação aos concretos de referência e com 2% de contaminação. Esse comportamento pode ser atribuído ao teor de sulfatos liberados pela oxidação da pirita presente na mistura cimentícia durante o período de cura, resultando em alterações na cinética das reações de hidratação e modificação da matriz cimentícia devido à colmatação dos poros por produtos como a ferridrita

[Fe(OH)<sub>3</sub>], conforme apontado por Lee et al. (2005); Weritz et al. (2009); Oliveira (2013); Duchesne e Fournier (2013) e Pereira (2015).

Além disso, a curva granulométrica mais uniforme da areia com 5% de SO<sub>3</sub> contribuiu para uma menor porosidade. Esses fatores resultaram em uma maior resistência mecânica e densificação, conforme evidenciado nas Figuras 49 e 55. Resultados semelhantes foram observados no capítulo 4 deste estudo e no trabalho dos autores Ikumi et al. (2017), que avaliaram a influência da exposição ao sulfato no desenvolvimento da rede de poros em diversas matrizes de cimento Portland. O concreto com 2% de SO<sub>3</sub> apresentou um ganho médio de massa de 6,61%, sendo 1,06% maior do que o ganho de massa observado no concreto com maior contaminação (VM<sub>5%</sub> = 5,56%). Por outro lado, na série de controle, foi observado um aumento médio de massa de 6,33%, indicando que esse concreto está em processo de hidratação e formação de novos cristais, de forma semelhante ao que foi observado nos capítulos 3 e 4.

A Figura 58 apresenta os resultados da variação dimensional dos concretos com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup> e 333 kg/m<sup>3</sup>. A análise estatística indicou diferenças significativas na variação dimensional entre os concretos de ambos consumos ( $F_{cal} = 24,45 > F_{crit} = 4.04 \mid p < 0,05$ ). Aos 112 dias, a média dos valores de variação dimensional (VD[%]) nos concretos com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup> e teores de contaminação de 0% e 2% de SO<sub>3</sub> foi 0,07% maior do que a média dos valores de VD[%] nos concretos com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup> e teores de contaminação equivalentes. No caso dos concretos com 5% de SO<sub>3</sub>, a média dos valores de VD[%] nos concretos com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup> foi 0,13% maior do que a média dos valores de VD[%] nos concretos com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup> e igual teor de contaminação.

Figura 58: Variação dimensional dos concretos com consumo de aglomerante de 150 kg/m<sup>3</sup> e 332 kg/m<sup>3</sup> expostos a imersão a 40 °C.



Fonte: Autor.

A maior expansão dos concretos com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup>, especialmente dos concretos com 5% de SO<sub>3</sub>, é explicada fundamentalmente por dois fatores. Um dos motivos está relacionado ao maior volume de pasta de cimento por metro cúbico de concreto. O mecanismo de degradação associado à RSI consiste na interação entre os compostos hidratados do cimento Portland presentes na pasta de cimento e os sulfatos liberados a partir da reação de oxidação do mineral sulfetado, neste caso pirita. Quanto maior o volume de pasta de cimento é esperado que ocorra maior expansão. Com base na proporção em massa apresentada na Tabela 21 na sessão 5.2.2 e considerando apenas a massa de cimento Portland (CP V ARI) com massa específica de 3130 kg/m<sup>3</sup>, pode-se estimar o volume de pasta de cimento de cada um dos concretos. Para 1 m<sup>3</sup> de concreto, o volume de pasta do concreto com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup> é de 69 dm<sup>3</sup>, enquanto o volume de pasta do concreto com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup> é de 31 dm<sup>3</sup>. Portanto, a diferença observada está principalmente relacionada à quantidade de cimento Portland por metro cúbico na mistura.

Outro motivo para essa diferença pode estar relacionado às condições de pH, que influenciam as quantidades de sulfato liberadas no sistema e sua reatividade com a pasta de cimento. No caso dos concretos com 333 kg/m<sup>3</sup> de cimento, o maior teor de cimento por metro cúbico resultou em um aumento da alcalinidade do meio, como mostrado na Figura 48. Estudos indicam que a oxidação é acelerada em condições alcalinas (com pH entre 12,5 e 13,7) (CASANOVA et al., 1997). A alta alcalinidade

promove a hidrólise dos íons férricos, levando à formação de ácido sulfúrico e ferridrita [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ], o que resulta na liberação de íons sulfato na matriz do concreto (LEE et al., 2005; DUCHESNE e FOURNIER, 2013). Isso leva a uma maior quantidade inicial de sulfatos disponíveis.

Sendo assim, a alcalinidade elevada tem efeitos positivos na aceleração da hidratação e no aumento da resistência à compressão inicial do concreto como evidenciado neste trabalho na Figura 49. No entanto, é importante notar que esse aumento na alcalinidade pode levar a um desempenho mecânico inferior na presença de sulfatos, conforme apontado em estudos anteriores, como Juenger e Jennings (2001) e Pavoine et al. (2012) que exploraram mecanismos de degradação, como a formação de etringita secundária (*Delayed ettringite formation* - DEF). Em geral, o maior consumo de cimento nos concretos de  $333 \text{ kg/m}^3$  resultou em um pH mais elevado e maior volume de pasta de cimento e essa condição reduziu a resistência à expansão. Entretanto, é relevante destacar que a variação dimensional dos concretos contaminados com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  ultrapassou o limite superior estabelecido nesta pesquisa (LS = 0,10% - Tabela 11).

Portanto, é necessário considerar o desempenho dos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  a longo prazo, levando em consideração que a redução do teor de cimento resulta em uma diminuição na concentração de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tornando o material potencialmente mais vulnerável ao ataque de sulfatos eventualmente. Isso é importante porque o ataque por sulfatos continua mesmo quando todo o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é consumido, uma vez que os íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) passam a ser consumidos de outras fontes, como o C-S-H, resultando na descalcificação da fase resistente da pasta hidratada. Esse processo pode ocasionar a perda de coesão e resistência da pasta (SOUZA, 2006). O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é a primeira fase a reaccionar com íons sulfato e íons aluminatos presentes nos poros do sistema (TAYLOR e GOLLOP, 1997; COLLEPARDI, 2003; SOUZA, 2006; METHA e MONTEIRO, 2008) para a formação dos produtos deletérios.

Além disso, o uso de uma relação água/aglomerante acima do ideal nos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  resultou em maior retenção de água durante a hidratação, gerando espaços vazios no estado endurecido. A menor densificação da massa contribuiu para uma menor expansão, principalmente nos concretos com maior teor de contaminação, em comparação com os concretos de consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ . Isso ocorreu de forma semelhante ao estudo

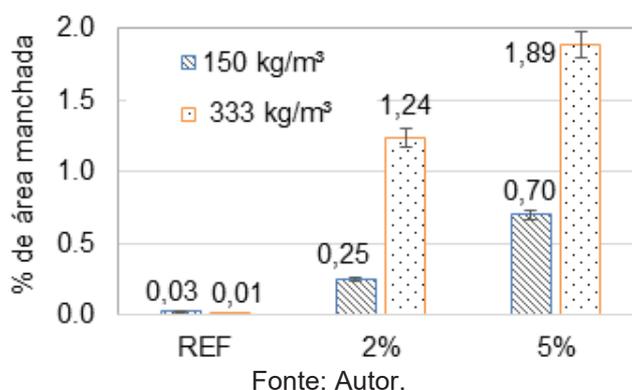
realizado por Ouyang et al. (1988), que evidenciou que mantendo a mesma relação a/c, uma matriz com 20% de cimento Portland apresentou maior resistência à compressão inicial, mas experimentou uma perda mais rápida da resistência à expansão em comparação com uma matriz com 10% de cimento Portland. Esses pesquisadores investigaram argamassas contaminadas com gesso (fosfogesso subproduto da indústria do ácido fosfórico).

No que diz respeito à influência do teor de contaminação, apenas a variação dimensional do concreto de referência apresentou diferença estatisticamente significativa. Ao longo do monitoramento, a variação do diâmetro dos corpos de prova manteve-se próximo de 0%. A série de referência excedeu o limite inferior de expansão estabelecido nesta pesquisa (LI = 0,03% - Tabela 11) apenas aos 51 dias, mas em média a expansão foi praticamente nula. Por outro lado, as séries contaminadas ultrapassaram o limite superior de expansão aos 51 dias sob a condição de imersão aerada a 40 °C (LS = 0,01% - Tabela 11). A variação dimensional dos concretos contaminados não apresentou diferença estatisticamente significativa entre si.

### 5.3.7 Análise por imagem e DRI

A Figura 59 mostra a porcentagem de área manchada nos corpos de prova no final do monitoramento. A figura mostra a média das porcentagens correspondentes aos cinco corpos de prova avaliados ao longo do monitoramento. A análise de imagem identificou maior porcentagem de manchas nos corpos de prova com contaminação de 5% de SO<sub>3</sub> de ambos concretos.

Figura 59: Porcentagem de área manchada nos concretos com consumo de cimento de 150 e 333 kg/m<sup>3</sup>.

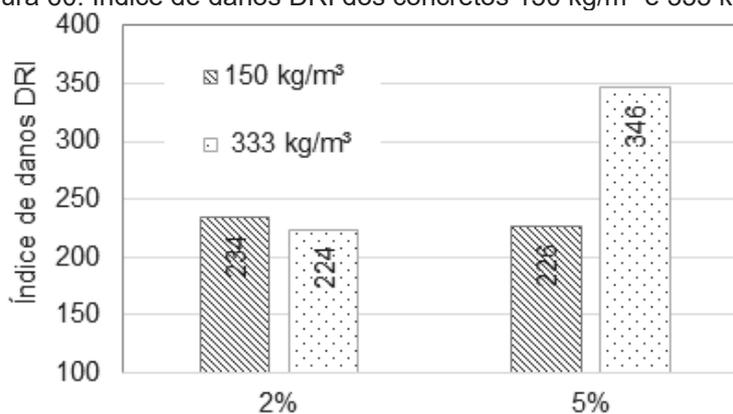


Devido à maior presença de partículas do mineral sulfetado (FeS<sub>2</sub>) nos concretos com 5% de SO<sub>3</sub>, é esperado um maior número de manchas de ferrugem,

resultado da precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  na superfície do concreto. Como resultado, o teor de sulfato que pode ser liberado a partir da oxidação da pirita na série com 5% de  $\text{SO}_3$  provavelmente é maior do que nos concretos com 2% de  $\text{SO}_3$ . Além disso, no concreto com  $C=150 \text{ kg/m}^3$  há indícios de menor precipitação da solução de hidróxido de ferro que nos materiais com  $C=333 \text{ kg/m}^3$ . Assim como nos capítulos 3 e 4, a análise petrográfica pelo método de Damage Rating Index (DRI) foi realizada nos corpos de prova que apresentaram a maior porcentagem de área manchada.

A Figura 60 exibe o índice de danos DRI (Damage Rating Index) dos concretos contaminados, com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$ . Diferente dos concretos com maior consumo de cimento, há pouca diferença entre os índices de danos DRI dos concretos com consumo de  $150 \text{ kg/m}^3$ . Essas séries apresentaram variações dimensionais estatisticamente equivalentes ao longo das 16 semanas (112 dias).

Figura 60: Índice de danos DRI dos concretos  $150 \text{ kg/m}^3$  e  $333 \text{ kg/m}^3$ .



Fonte: Autor.

A Figura 61 ilustra as principais manifestações deletérias observadas nos concretos com 2% de  $\text{SO}_3$  e consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , enquanto a Figura 62 mostra as séries com 5% de  $\text{SO}_3$ . Também são apresentadas nas figuras as características petrográficas encontradas nos concretos com consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ , semelhantes às identificadas nos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ . Nas Figuras 61 (a) e 61 (c), pode-se observar fissuras abertas na interface entre a pasta e as partículas de pirita e o agregado, acompanhadas de material pulverulento de cor esbranquiçada em ambos os concretos. No entanto, nos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , a quantidade de material pulverulento e a abertura das fissuras foram maiores. A pasta de cimento nos

concretos com menor consumo mostrou fragilidade, resultando em menor aderência entre as partículas de agregado e pirita em comparação com os materiais com maior consumo de cimento, conforme ilustrado na Figura 62 (a).

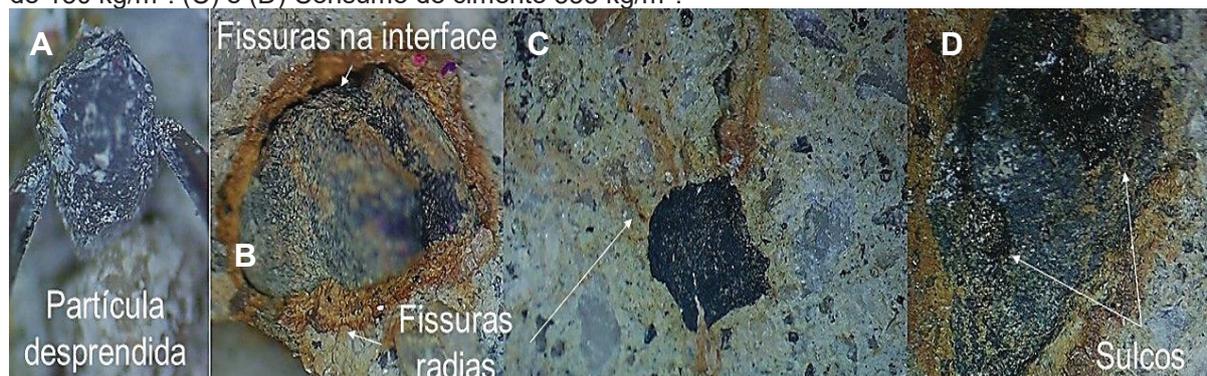
Figura 61: Características petrográficas nos concretos com 2% de  $\text{SO}_3$ . (A) e (B) Consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ . (C) e (D) Consumo de cimento  $333 \text{ kg/m}^3$ .



Fonte: Autor.

Tanto na Figura 61 quanto na Figura 62, observa-se a precipitação de produtos nas superfícies da pirita em todos os concretos, indicando a oxidação dos sulfetos de ferro. No entanto, apenas nos concretos de maior consumo foram identificados sulcos e fragmentos soltos na superfície das partículas de pirita, conforme mostrado na Figura 62 (d). Esse comportamento do mineral é relevante, uma vez que pode contribuir para a redução das propriedades mecânicas dos materiais cimentícios quando expostos ao ataque interno de sulfatos, como relatado por Pereira (2015). Além disso, foram encontradas fissuras radiais fechadas a partir das partículas de pirita, conforme ilustrado nas Figuras 61 (b), 62 (b) e 62 (c). No entanto, o número dessas fissuras foi mais expressivo nos concretos com consumo de cimento de  $333 \text{ kg/m}^3$ , especialmente no concreto com 5% de  $\text{SO}_3$ , como ilustrado na Figura 62 (c). É importante destacar que, devido ao efeito na aderência (diminuindo-a), a longo prazo o concreto com menor consumo  $150 \text{ kg/m}^3$  pode se deteriorar mais que o concreto com  $333 \text{ kg/m}^3$  dependendo das condições de exposição.

Figura 62: Características petrográficas nos concretos com 5% de SO<sub>3</sub>. (A) e (B) Consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup>. (C) e (D) Consumo de cimento 333 kg/m<sup>3</sup>.

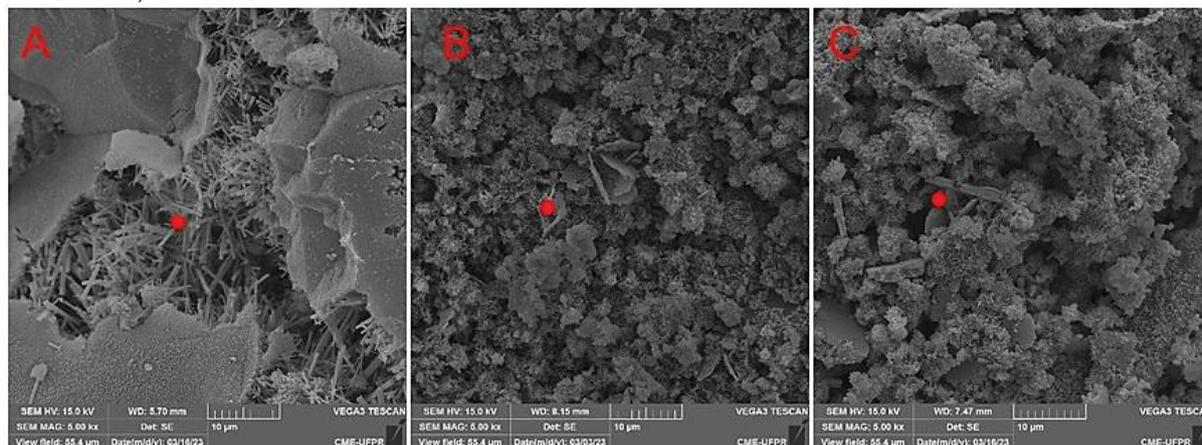


Fonte: Autor.

### 5.3.8 MEV e EDS

A Figura 63 mostra as imagens de MEV correspondentes aos concretos com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup>. A Figura 63 (a) revela cristais com morfologia semelhante a etringita, confirmados pela análise de EDS apresentada na Tabela 22. O EDS obtido na amostra de concreto com 2% de SO<sub>3</sub> foi comparada aos percentuais teóricos da etringita. Já a morfologia do concreto com 5% de SO<sub>3</sub> (Figura 63(b)) sugere que etringita está coexistindo com monosulfoaluminato (AFm). Isto também foi constatado pelos autores Atahan e Dikme (2011).

Figura 63: Imagens obtidas por MEV nos concretos com C = 150 kg/m<sup>3</sup>. A – série 2% de SO<sub>3</sub>; B – série 5% de SO<sub>3</sub>; C – série REF.



Fonte: Autor.

A etringita é formada quando há um amplo suprimento de sulfato disponível, conforme a reação:  $C_3A + C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ . Enquanto o monosulfoaluminato é formado quando o sulfato é consumido antes da completa hidratação do aluminato tricálcico:  $[ 2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} ]$ . O monosulfoaluminato é menos expansivo e contém menos enxofre. Entretanto, no

caso da RSI a oxidação dos sulfetos pode eventualmente aumentar a concentração de sulfatos na matriz, promovendo a transformação do monosulfoaluminato em etringita secundária ao reagir com gesso (CASANOVA et al., 1997; GOMIDES, 2009; MOSALLAMY et al., 2020). A morfologia do monosulfoaluminato se assemelha a placas delgadas similares às observadas na Figura 63 (b).

O monosulfoaluminato ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) é uma fase hidratada do cimento Portland cuja composição teórica pode variar. No entanto, com base nas proporções aproximadas mais frequentemente consideradas na literatura, pode-se realizar uma análise comparativa com relação ao EDS obtido no ponto marcado na Figura 63 (b), conforme apresentado na Tabela 22. A Tabela 22 apresenta a análise química elementar correspondente aos pontos sinalizados em vermelho na Figura 63.

Tabela 22: Análise química elementar dos concretos 150 kg/m<sup>3</sup>.

Elemento	O	Ca	S	Al	H	Percentual teórico			
[%]	63,74	19,13	7,67	4,3	5,14	da etringita			
<b>EDS Figura 64(a)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Outro</b>
Wt [%]	55,1	22,2	7,3	4,2	-	5,5	4,9	0,6	0,2
Elemento	C	Al	S	H		Percentual teórico			
[%]	22,22	5,56	5,56	66,67		do monosulfoaluminato			
<b>EDS Figura 64(b)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Outro</b>
Wt [%]	54,8	11,6	0,6	6,0	-	12,2	9,7	4,0	1,3
<b>EDS Figura 64(c)</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>H</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>Outros</b>
Wt [%]	48,7	20,9	0,8	9,1	-	6,9	3,5	9,2	0,8

Fonte: Autor.

A partir da análise química elementar por EDS realizada no ponto indicado na Figura 63 (b), correspondente ao concreto com 5% de SO<sub>3</sub>, pode-se realizar um cálculo estequiométrico para determinar quais compostos podem estar presentes na amostra. Com base nesse cálculo podem estar presentes na amostra compostos químicos como CaSiO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> e CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, explicados pelo uso de fíler calcário, e SiO<sub>2</sub>, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivados da reação de oxidação da pirita. Durante o processo de oxidação da pirita, podem ser formados sulfetos de ferro em diferentes estágios de oxidação na sua superfície. Isso inclui a formação de sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>), bem como fases intermediárias até a formação de óxidos com configurações definidas (Pereira, 2015). Portanto, o processo de oxidação ainda está em andamento, e a concentração de sulfatos na rede de poros do concreto com 5% de SO<sub>3</sub> ainda pode

umentar. Isso pode levar eventualmente à transformação do monosulfoaluminato em etringita, aumentando a taxa de expansão.

Na análise realizada na série de referência com uma magnificação de 5kx, não foram identificados cristais semelhantes aos de etringita, conforme mostrado na Figura 63 (c). A ausência desses cristais após os 112 dias de monitoramento na condição de imersão a 40 °C nas séries de controle pode ser explicada pela falta de novas fontes de sulfatos. Durante a fase de hidratação dos aglomerantes hidráulicos, o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) reage com os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e íons aluminato [ $\text{Al(OH)}_4$ ] presentes nos poros do sistema, formando trissulfoaluminatos de cálcio hidratados ou monosulfoaluminatos de cálcio hidratados (TAYLOR e GOLLOP, 1997; COLLEPARDI, 2003; SOUZA, 2006; METHA e MONTEIRO, 2008). Portanto, composições cimentícias saudáveis geralmente não apresentam cristais de etringita em estágios avançados, pois, na ausência de uma nova fonte de sulfato, a etringita primária se converte em monosulfoaluminato, exibindo uma morfologia diferente (WANG et al., 2016).

#### 5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados deste capítulo levam às seguintes conclusões:

- A relação água/aglomerante influenciou a concentração de sólidos e a relação de vazios na pasta de cimento. O uso de uma relação água/aglomerante ( $a/agl = 0,60$ ) acima da mínima necessária para molhar as partículas do sistema ( $a/agl = 0,22$ ) resultou em maior espessura do filme de água entre as partículas. Isso em conjunto com a elevada taxa de substituição do cimento pelo fíler calcário diminuiu a resistência mecânica e aumentou a absorção de água por capilaridade e índice de vazios.
- O maior índice de vazios nos concretos com consumo de cimento de 150  $\text{kg/m}^3$ , contribuiu para um maior ganho de massa e menor expansão em relação aos concretos com consumo de cimento de 333  $\text{kg/m}^3$ . A presença de mais vazios permite a acomodação dos produtos formados e reduz a pressão de cristalização interna diminuindo a taxa de expansão.
- A maior expansão dos concretos com consumo de cimento de 333  $\text{kg/m}^3$  também está relacionada ao maior volume de pasta de cimento por metro cúbico de concreto e à elevada alcalinidade. A alcalinidade elevada nos concretos com 333  $\text{kg/m}^3$  acelerou a hidrólise dos íons férricos, resultando na

liberação de íons sulfato e um aumento da quantidade inicial de sulfatos disponíveis.

- A substituição de parte do cimento por fíler calcário reduz a reserva alcalina da matriz cimentícia, resultando em um pH mais baixo. Conseqüentemente, as argamassas dos concretos com consumo de cimento de 333 kg/m<sup>3</sup> apresentaram um pH mais elevado em comparação com as argamassas dos concretos com consumo de cimento de 150 kg/m<sup>3</sup>, indicando uma reserva alcalina menor nas últimas.
- A técnica de determinação do índice de danos DRI (Damage Rating Index), mais tradicionalmente usado para investigações do mecanismo de RAA, se mostrou útil e evidenciou que o concreto com consumo de aglomerantes de 333 kg/m<sup>3</sup> apresentou maior valor de DRI do que o concreto com 150 kg/m<sup>3</sup>.

## 6. ESTADO DA ARMADURA EM CONCRETOS CONTAMINADOS COM PIRITA APÓS OITO ANOS.

### 6.1 INTRODUÇÃO

A corrosão em estruturas de concreto é um problema global na construção civil, com impactos significativos em termos de casos registrados, ocorrência precoce e custos associados (MEIRA, 2017). De acordo com Krishnan et al. (2021), o documento NACE Impact Report (2016) indica que cerca de 50% das estruturas de concreto armado precisam ser submetidas ao reparo dentro de 10 anos após a sua construção. Pode-se também afirmar que os estudos sobre corrosão em estruturas de concreto geralmente se concentram na carbonatação (redução do pH) e na concentração de cloreto (difusão iônica), que são os principais agentes agressivos responsáveis pela deterioração (ABDELATIF et al., 2018). Contudo, a presença de sulfatos provenientes da oxidação dos sulfetos de ferro presentes nos agregados, pode afetar o mecanismo de corrosão das estruturas de concreto armado (CAPRARO et al., 2021).

O ataque interno por sulfatos, decorrente da presença de agregados contaminados com sulfetos, leva ao consumo de portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], um dos produtos responsáveis pela manutenção do pH do concreto. Conseqüentemente, o uso desses agregados pode afetar a passivação do aço consumindo parte da reserva alcalina e induzir a corrosão, mesmo na ausência de alterações mecânicas significativas no concreto. Além disso, as variações volumétricas e as fissuras causadas por esse mecanismo de deterioração podem facilitar a entrada de outros agentes agressivos (CAPRARO et al., 2017; CAPRARO et al., 2021). Diante dessas considerações, decidiu-se dar continuidade ao estudo do ataque interno de sulfatos, em conjunto com o mecanismo de corrosão, iniciado por Capraro (2019).

O estudo desenvolvido pelos autores Capraro et al. (2021) teve por objetivo avaliar parâmetros eletroquímicos de concretos contaminados com diferentes teores de substituição de agregado miúdo por pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (0,0%, 0,5%, 1,0% e 5,0% de  $\text{SO}_3$ ). Para análise do concreto, foram moldados 24 prismas de concreto armado de dimensões (25 × 25 × 7) cm, três para cada teor de contaminação. Após 28 dias de cura, as amostras prismáticas foram submetidas a duas diferentes condições de exposição ambiental durante 1370 dias (3 anos e 9 meses – 2015 a 2019).

A primeira condição consistiu na permanência de 12 corpos de prova em tanque continuamente aerado, em temperatura controlada ( $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), e representa estruturas que permanecem submersas em tempo integral, como as fundações de pontes ou alguns trechos de barragens. A segunda condição de exposição compreendia a exposição das outras 12 amostras, à ciclos alternados de molhagem (7 dias), em um tanque aerado, e secagem (7 dias), em câmara seca ( $55 \pm 5\%$  UR e  $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). A mudança de exposição representa situações em que a estrutura de concreto está submetida à variação do nível de água, o que é comum em construções que sofrem os efeitos da variação da maré.

Assim, como a maioria dos estudos que tratam do monitoramento sistemático de estruturas de concreto armado, Capraro et al. (2021) consideraram três métodos de avaliação, para obter informações mais confiáveis a respeito da situação da corrosão das armaduras imersas nos concretos contaminados. Neste estudo, foram realizadas medições do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e resistividade elétrica ( $R$ ). Durante os dois anos e três meses subsequentes, no período de 2020 a 2021, essas amostras foram mantidas submersas em um tanque com sistema de aeração constante, até o momento do atual estudo, após oito anos desde sua moldagem em 2015.

No presente trabalho o objetivo foi dar continuidade ao estudo de Capraro et al. (2021) e também avaliar o impacto da variação do teor de umidade nos parâmetros eletroquímicos mencionados para os concretos em condições de desenvolvimento de reação sulfática interna (RSI). Além disso, foi determinado o índice de vazios e absorção de água por capilaridade para avaliar a colmatagem de poros e a possível presença de microfissuras nos concretos após oito anos da moldagem. Por fim, foi aplicado um modelo de previsão de vida útil para estimar o comportamento de estruturas reais construídas com concretos semelhantes aos estudados neste trabalho.

## 6.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este programa experimental pode ser dividido em duas etapas:

- Etapa 1: com foco no efeito da umidade nos corpos de prova prismáticos de concreto armado com diferentes níveis de contaminação por pirita e com 8 anos de idade.

- Etapa 2: monitoramento sistemático dos corpos de prova prismáticos de concreto armado com diferentes níveis de contaminação por pirita em um espaço temporal de 8 anos com a elaboração de projeções de vida útil com base em modelos de progressão da corrosão de armaduras.

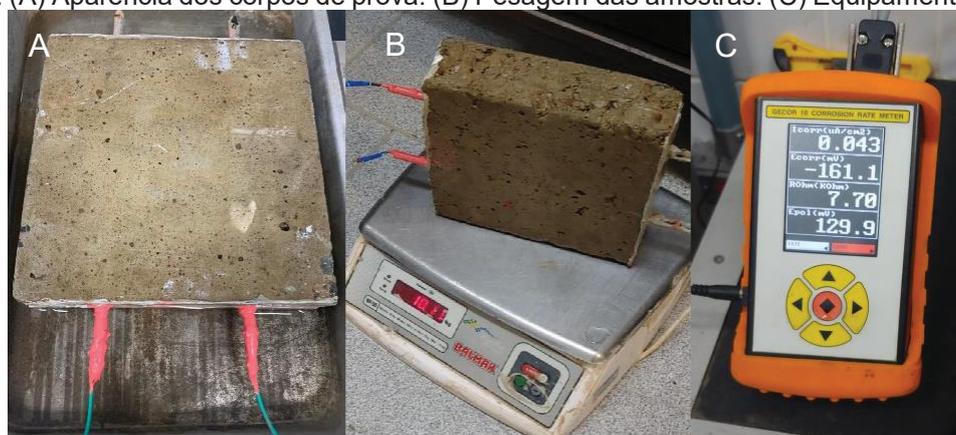
Como variáveis dependentes deste capítulo tem-se:

- Teor de contaminação (4 níveis): 0% (Referência), 0,5% de  $\text{SO}_3$ , 1% de  $\text{SO}_3$  e 5% de  $\text{SO}_3$ ;
- Condição de exposição dos corpos de prova (2 níveis): saturados, ciclos de saturação e secagem.

Para induzir a variação do teor de umidade dos concretos, as 24 amostras prismáticas eram retiradas dos tanques aerados onde permaneciam imersas, e armazenadas em uma câmara seca para redução do teor de umidade durante 2 dias. Assim a rotina de medições incluiu 3 teores de umidade: 1) Saturados imediatamente após a extração dos corpos de prova dos tanques; 2) Após 12 horas nas condições da câmara seca ( $55 \pm 5\%$  de U.R. e  $23^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ ) e; 3) Após 24 horas nessas mesmas condições. O processo completo era realizado em 3 dias, e foi repetido ao longo de 8 semanas.

A aparência dos corpos de prova prismáticos de concreto armado (25 x 25 x 7) cm, contendo duas barras de aço CA50 de 8mm de diâmetro dispostas em paralelo, é apresentada na Figura 65(a). Para controlar o teor de umidade no interior dos corpos de prova, foi adotado um método indireto baseado na variação de massa. Antes das leituras de monitoramento da corrosão, a massa dos prismas foi registrada, como mostrado na Figura 65(b). Na ocasião das leituras com o equipamento apresentado na Figura 65(c), os 24 prismas de concreto armado possuíam 8 anos de idade.

Figura 64: (A) Aparência dos corpos de prova. (B) Pesagem das amostras. (C) Equipamento Gecor 10.



Fonte: Autor.

Nesse contexto, as variáveis dependentes desta etapa estão apresentadas a seguir:

- Variação de massa para controle indireto do teor de umidade;
- Densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ );
- Resistividade elétrica do concreto ( $R$ );
- Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ );
- Índice de vazios ( $I_v$ );
- Absorção de água por capilaridade ( $A_c$ ).

O equipamento utilizado para leitura dos parâmetros de corrosão foi o GECOR 10 [Figura 65(c)]. O mesmo utiliza a técnica de resistência de polarização linear (LPR) para calcular a densidade de corrente de corrosão nas barras inseridas nas amostras de concreto. O dispositivo fornece leituras de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão simultaneamente através de um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ) e um anel de confinamento, restringindo o sinal na amostra.

A resistividade elétrica do concreto foi obtida através do equipamento denominado Resipod que utiliza a técnica dos 4 eletrodos, método de Wenner, regulamentado pela ASTM G57 (2012) e UNE 83988-2 (2014). A técnica consiste na aplicação de uma corrente elétrica ( $i$ ) entre dois eletrodos externos e na medição, pelos dois eletrodos internos, da diferença de potencial (CAPRARO, 2019). Para eliminar a influência da presença das armaduras, as leituras foram realizadas sobre um trecho sem armadura.

Como parâmetros fixados para o desenvolvimento do trabalho estão:

- Relação água/aglomerante = 0,60;
- Consumo de aglomerante =  $333 \text{ kg/m}^3$ ;
- Origem da contaminação por  $\text{SO}_3$  = Pirita ( $\text{FeS}_2$ );
- Material de estudo: concreto armado.

O traço de concreto adotado no presente trabalho, é o mesmo que foi utilizado por Capraro (2019) para a produção das amostras prismáticas, na proporção de (1,0:2,7:2,7) e relação água/cimento de 0,60. As moldagens dos corpos de prova seguiram o mesmo método de mistura. A composição cimentícia (65% CP V ARI e 35% CV) e a origem da contaminação foram detalhados no capítulo 3.

### 6.2.1 Controle de massa

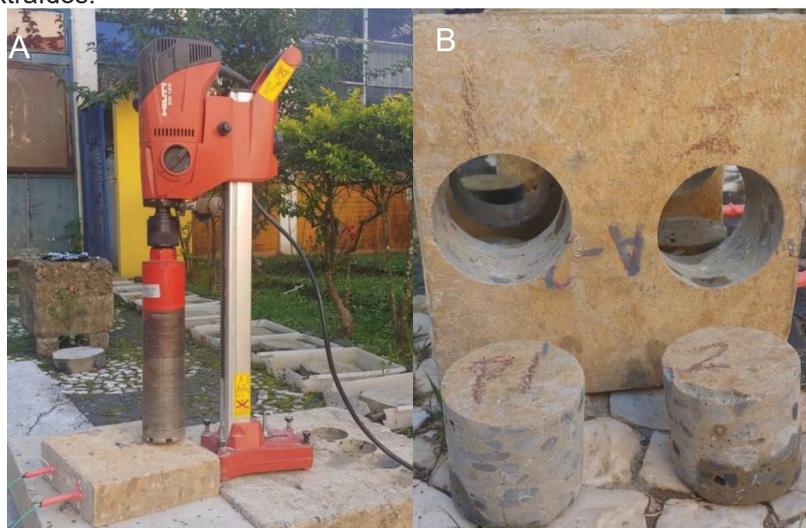
O controle de massa foi realizado utilizando uma balança Balmax MP50 (50 kg) que possui a precisão de 0,01 kg. Cada série é formada por três prismas de concreto armado, portanto o valor analisado é uma média da massa dos três corpos de prova em cada estágio de umidade e para cada série de ensaio.

### 6.2.2 Índice de vazios e absorção de água por capilaridade

Para realizar os ensaios de índice de vazios e absorção de água por capilaridade, foram necessários extrair testemunhos dos corpos de prova prismáticos de concreto armado. No momento da extração a idade dos concretos era de 8 anos. Para isso, utilizou-se uma Perfuratriz diamantada HILTI DD 120, conforme mostrado na Figura 65 (a). Foram extraídos dois testemunhos de cada corpo de prova, como ilustrado na Figura 65 (b). Apesar dos corpos de prova prismáticos estarem saturados no momento da extração, os testemunhos foram mantidos submersos por 24 horas antes de realizar o ensaio de porosidade aparente, garantindo 100% de saturação nas amostras.

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a descrição na seção 3.2.6, baseado em um ensaio desenvolvido por Hoppe Filho et al. (2021) e no procedimento estabelecido pela norma NBR 9778 (2005). Os testemunhos foram secados em uma estufa a 40 °C por um período de  $72 \pm 6$  horas. Optou-se por não secar os corpos de prova a 105 °C para evitar a degradação dos concretos devido à evaporação da água absorvida (água de gel) e à água quimicamente combinada. Após determinar o peso dos testemunhos em estado seco, eles foram colocados no aparato de absorção. A medida da absorção de água por capilaridade foi determinada de acordo com o procedimento descrito na seção 5.2.6, baseado no estabelecido na norma NBR 9779 (1995).

Figura 65: (A) Perfuratriz diamantada HILTI DD 120 utilizada para a extração dos testemunhos. (B) Testemunhos extraídos.



Fonte: Autor.

### 6.2.3 Parâmetros eletroquímicos avaliados

Como nenhum dos ensaios apresenta referências normativas para comparar os resultados obtidos com a probabilidade e o nível de corrosão no que diz respeito ao ataque interno de sulfatos, eles foram analisados com base nos valores de pesquisas anteriores, e normativas estrangeiras baseadas em outros ataques como de cloretos. Isto foi feito para que se tivesse um parâmetro de análise do fenômeno, mas, entende-se que os mecanismos são diferentes e, possivelmente, suas respostas e parâmetros de análise também. O teste estatístico de Tukey, com 95% de confiança, foi utilizado para analisar a diferença entre as séries estudadas, nos testes eletroquímicos.

#### 6.2.3.1 Resistividade elétrica do concreto (R)

A resistividade elétrica ( $R$  [ $k\Omega \cdot cm$ ]) é a propriedade que avalia a resistência de um material à passagem de corrente, sendo que quanto mais resistivo for o material, menor o fluxo de corrente (LINARES et al., 2019). Para a avaliação da resistividade elétrica do concreto, foram empregados os dados da Tabela 25. A tabela mostra os critérios de avaliação estabelecidos pela RILEM (2000). Considerando o ábaco apresentado por Gowers e Millard (1999), que leva em consideração a relação  $b/d$  (base do corpo de prova/distância equidistante entre os eixos dos eletrodos do resistivímetro) o fator de correção para a amostra estudada é próximo a 1. Sendo

assim, adotou-se a resistividade medida pelo Resipod como sendo a resistividade real do material, sem haver necessidade de correção do valor obtido.

Tabela 23: Critérios de avaliação da resistividade elétrica do concreto.

RILEM (2000)	
R [kΩ.cm]	Risco de corrosão
> 100	Negligível
50 - 100	Baixo
10 - 50	Moderado
< 10	Alto

Fonte: Mancio e Modesti (2020).

### 6.2.3.1 Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

O potencial de corrosão é a diferença de tensão entre um metal imerso em um determinado ambiente e um eletrodo de referência apropriado (MATALKAH et al., 2018). Para a análise dos resultados de diferença de potencial ( $E_{corr}$  [mV]) entre as barras e o eletrodo de referência (Cu/CuSO<sub>4</sub>) foram utilizados os valores recomendados pela norma ASTM 876 (2015), apresentados na Tabela 23. Cabe ressaltar que os critérios de avaliação recomendados pela norma, foram obtidos com base em estudos experimentais de corrosão do aço por ataque de cloretos. O resultado para cada série, foi obtido pela média de 6 valores, sendo realizada uma leitura em cada uma das duas barras dos três prismas da série.

Tabela 24: Critérios para avaliação do  $E_{corr}$ .

$E_{corr}$ (Cu/CuSO <sub>4</sub> ) [mV]	Probabilidade de corrosão
mais negativo que - 350	superior a 90%
de - 200 a - 350	Incerta
mais positivo que - 200	inferior a 10%

Fonte: ASTM C876 (2015).

### 6.2.3.2 Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ )

O GECOR 10 fornece a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$  [μA/cm<sup>2</sup>]) utilizando a equação de Stern-Geary (1957), com base na resistência de polarização linear ( $R_p$  [kΩ.cm<sup>2</sup>]) (MARTÍNEZ e ANDRADE, 2009), conforme ilustrado pela Equação 19. Para esse cálculo, o equipamento utiliza o valor de 26 mV para a constante B e fornece diretamente o valor de  $i_{corr}$  como resultado das leituras. Portanto, quanto maior a densidade de corrente de corrosão do aço presente no concreto, menor será o valor da resistência de polarização.

$$i_{corr} = B/R_p \quad (19)$$

A técnica de resistência a polarização linear (LPR) consiste em aplicar ao metal uma pequena variação de potencial  $\Delta E(t)$ , definida com relação ao potencial de corrosão ( $\Delta E(t) = E - E_{corr}$ ), e medir as correntes resultantes (ANDRADE e MARTÍNEZ, 2005). Para aplicação da técnica é imprescindível a presença de um eletrólito, comumente a água, e a conexão elétrica com a armadura interna ao concreto. Neste caso, a conexão foi estabelecida por meio de um fio de cobre conectado a um pedaço de barra exposta. A conexão foi protegida com fita isolante e tinta epóxi.

Para a avaliação da densidade de corrente de corrosão foram considerados os critérios de avaliação propostos por Andrade e Alonso (2004) mostrados na Tabela 24. Além dos limites propostos por Goni et al. (1990), o intervalo de valores entre 0,1 e 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pode ser considerado como uma zona de transição entre o estado passivo e a corrosão ativa;  $i_{corr} \leq 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  - corrosão desprezível e,  $i_{corr} \geq 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  - corrosão ativa. Isso ocorre devido ao erro de fator 2 inerente a incerteza embutida na fórmula de Stern-Geary (1957), de modo que uma leitura de 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pode ser perfeitamente igual a 0,1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (CAPRARO, 2019).

Tabela 25: Critério de avaliação da  $i_{corr}$ .

$i_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Nível de corrosão
< 0,1	desprezível
0,1-0,5	baixo
0,5-1,0	moderado
> 1,0	alto

Fonte: Andrade e Alonso (2004).

#### 6.2.4 Modelo de previsão de vida útil

A avaliação de estruturas de concreto corroídas é essencial para selecionar o momento adequado de reparo, considerando aspectos técnicos e econômicos (ANDRADE, ALONSO e MOLINA, 1993). Informações sobre o tempo necessário para que a seção das armaduras sofra um desgaste significativo como consequência do processo de corrosão da armadura no concreto são fundamentais para decidir as intervenções necessárias, garantindo segurança e a durabilidade da estrutura (MARTINS, 2023; GODINHO, 2023). Nesta etapa do programa experimental, foi utilizado um modelo matemático para avaliar as probabilidades de falha estrutural e de serviço em campo dos concretos analisados em potenciais aplicações estruturais.

O modelo se baseou no parâmetro de  $i_{corr}$  para estimar a perda de seção transversal decorrente da reação sulfática interna (RSI) ao longo do período de 8 anos, nas condições de exposição descritas. Além disso, o modelo foi empregado para determinar o tempo necessário para que essa perda se torne significativa, indicando o início da corrosão. Desse modo, utilizou-se o modelo proposto por Rodríguez e Andrade (1990), apresentado no trabalho de Andrade, Alonso e Molina (1993), descrito pela Equação 20.

$$\varphi_t = \varphi_i - 0,023 \times i_{corr} \times t \quad (20)$$

Na equação,  $\varphi_t$  representa o diâmetro residual da armadura (em mm),  $\varphi_i$  é o diâmetro inicial da armadura (8 mm neste caso),  $i_{corr}$  é a corrente de corrosão (em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e  $t$  é o tempo decorrido (em anos). O fator de conversão 0,023 é utilizado para a corrosão homogênea. É importante ressaltar que, no caso da RSI, causada pela presença de agregados contaminados com sulfetos, ocorre o consumo de portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), um dos compostos responsáveis pela manutenção do pH do concreto (CAPRARO et al., 2021). Essa redução na alcalinidade pode afetar a passivação do aço e induzir a corrosão homogênea das armaduras, de maneira similar ao processo de carbonatação.

A fissuração é inevitável em elementos estruturais de concreto armado devido a diversas variáveis, como ações em serviço, reações químicas internas e baixa resistência do concreto à tração. A norma NBR 6118 (ABNT, 2014) estabelece critérios de tolerância para avaliar a abertura das fissuras visando proteger as armaduras contra a corrosão. Para armaduras passivas, a abertura máxima permitida [wk] no intervalo de 0,2 mm a 0,4 mm, não possui um impacto significativo na ocorrência de corrosão.

Assim, estabeleceu-se como critério o limite de 0,2 mm para avaliar a formação de fissuras decorrentes da corrosão causada pela reação sulfática interna (RSI). Estabeleceu-se um paralelo com estruturas em ambientes quimicamente agressivos classificados na classe de agressividade ambiental IV, a fim de abranger a condição de exposição mais crítica. Vale ressaltar que a expansão por sulfato mencionada na norma se refere a reações entre sulfatos presentes na água ou no solo e a pasta de cimento hidratado, não incluindo a expansão decorrente da RSI.

Para calcular a abertura das fissuras e possibilitar sua avaliação prática, utilizou-se o modelo descrito na Norma Europeia EN 1992-1-1 (CEN, 2004), representado pela Equação 20. Na Equação 21,  $w$  representa a abertura das fissuras no concreto [mm],  $\beta$  é o coeficiente que varia de acordo com a posição da barra (10 para barra superior e 12,5 para barra inferior),  $P_x$  indica a penetração do ataque [mm] e  $P_{x0}$  é a penetração do ataque necessária para a iniciação da fissura [mm].

$$w = 0,05 + \beta(P_x - P_{x0}) \text{ para } w \leq 1,0 \text{ mm} \quad (21)$$

A Equação 22, proposta por Rodríguez, Andrade e Somerville (2001), foi utilizada para calcular  $P_x$ . Nessa equação,  $\varphi_i$  representa o diâmetro original da barra (em mm), que neste caso é 8,0 mm, e  $\varphi_t$  corresponde ao diâmetro da barra no tempo  $t$  (em mm), assumido como o diâmetro residual da armadura [mm] calculado de acordo com a Equação 20.

$$P_x = \frac{\varphi_i - \varphi_t}{2} \quad (22)$$

Para calcular  $P_{x0}$ , utiliza-se a Equação 23 proposta por Uomoto e Misra (1987) e mencionada por Rodríguez, Andrade e Somerville (2001). Nessa equação,  $c$  representa o cobrimento da barra de aço (em mm),  $\varphi_i$  é o diâmetro inicial da barra de aço (em mm) e  $f_{(ct,sp)}$  é a resistência à tração do concreto (em MPa). A resistência à tração indireta  $f_{(ct,sp)}$  foi calculada a partir dos dados de resistência à compressão ( $f_{ck}$ ), conforme a Equação 24. Essa equação é derivada das fórmulas utilizadas para determinar a resistência do concreto à tração direta ( $f_{ct}$ ) e a resistência média à tração do concreto [ $f_{(ct,m)}$ ], conforme estabelecido pela norma NBR 6118 (ABNT, 2014), considerando  $f_{(ct,m)}$  igual a  $f_{ct}$ . O procedimento detalhado para chegar à Equação 24 é descrito de forma mais abrangente por Réus (2022). Os dados de resistência à compressão utilizados foram obtidos por Capraro (2019) no momento da moldagem dos corpos de prova de concreto armado que foram monitorados.

$$P_{x0} = \left( 83,8 + \frac{7,4 \times c}{\varphi_i - 22,6 f_{c,sp}} \right) \times 10^{-3} \text{ para } P_{x0} \geq 0 \quad (23)$$

$$f_{(ct,sp)} = 0,333 f_{ck}^{2/3} \quad (24)$$

Utilizaram-se como valores de entrada a densidade de corrente de corrosão aos quatro e oito anos para cada uma das séries, os valores de resistência à tração indireta apresentados na Tabela 26, e dados referentes as amostras utilizadas no presente capítulo, isto é, cobrimento  $c = 35$  mm e diâmetro inicial da armadura  $\phi = 8$  mm. Para a constante  $\beta$  considerou-se o valor de 12,5 assumindo as armaduras colocadas nos corpos de prova correspondem com a armadura resistente à tração na parte inferior de uma viga, de forma semelhante aos trabalhos de Reús (2022), Martins (2023) e Godinho (2023).

Tabela 26: Valores de resistência mecânica dos concretos avaliados após 28 dias de cura por imersão.

Concreto	Resistência à compressão 28 dias [MPa]	Resistência à tração indireta [MPa]
A (0,0%)	21,06	2,54
B (0,5%)	25,02	2,85
C (1,0%)	20,25	2,47
D (5,0%)	21,66	2,59

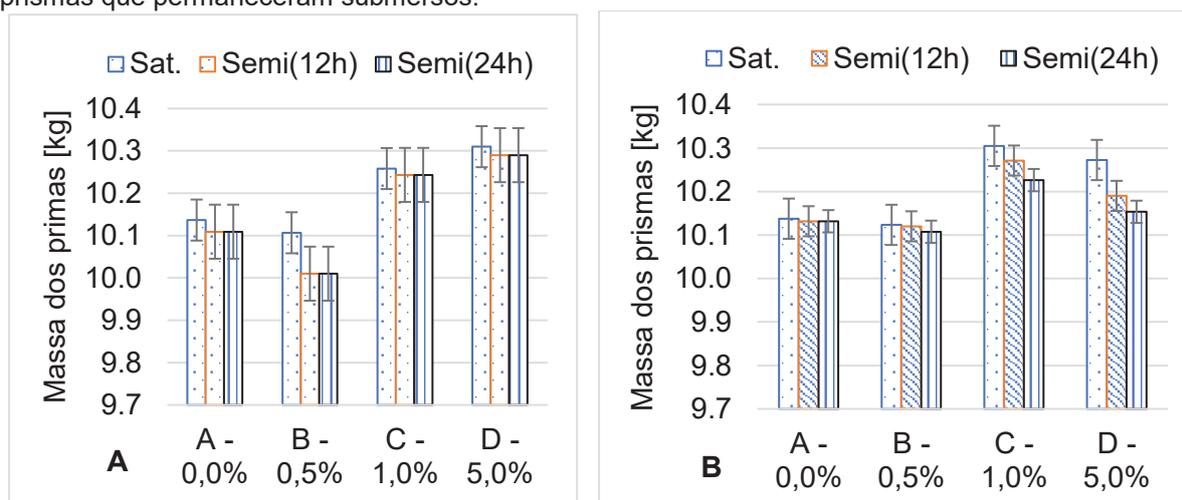
Fonte: Adaptado de Capraro (2019).

## 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.3.1 Controle de massa

As Figuras 66 (a) e (b) exibem a média da massa para os quatro tipos de concretos, sujeitos à ciclagem e à imersão em ambiente aerado, tanto em estado saturado quanto após 12 e 24 horas de secagem na câmara seca.

Figura 66: (A) Massa dos prismas que sofreram os efeitos da condição de ciclagem; (B) Massa dos prismas que permaneceram submersos.



Fonte: Autor

Em ambos os grupos, ciclagem e submersão aerada, foi observado que os concretos com níveis mais altos de contaminação (C - 1,0% e D - 5,0%) apresentaram maior massa em comparação com os concretos com 0,0% e 0,5% de contaminação,

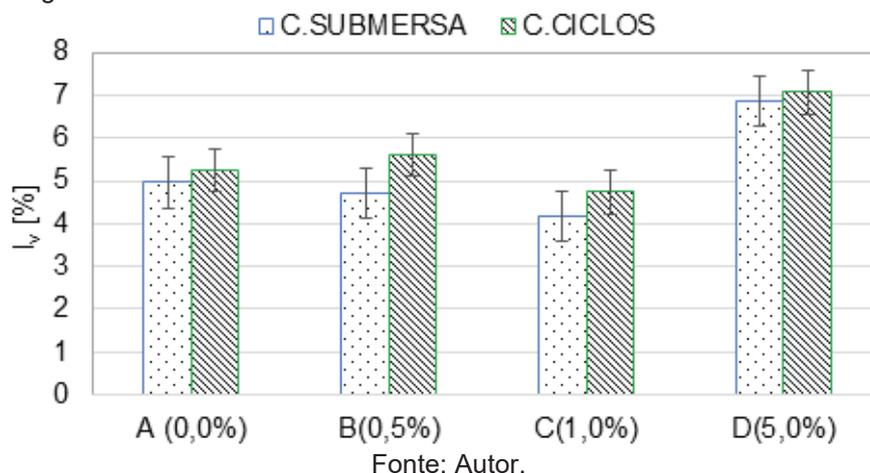
com diferença estatisticamente significativa entre os concretos com maior e menor teor de contaminação. Ao comparar os grupos de ciclagem e submersão aerada, também não foram identificadas diferenças estatisticamente significativas. Isso sugere que, independentemente da condição de exposição prévia durante quatro anos desde a moldagem em 2015, não houve mudanças significativas na matriz do material, e o processo de perda de água na câmara seca teve comportamentos semelhantes nos dois grupos.

Em um estudo conduzido pelos autores Tomasz Jaśniok e Mariusz Jaśniok (2015), também foi observado que não houve uma grande alteração no teor de umidade de amostras de concreto que estavam submersas antes de serem expostas a variações de umidade em um ambiente com temperatura controlada (câmara climatizada). Os autores constataram que tanto a remoção das amostras da água quanto as mudanças significativas na umidade ambiente (30% a 90%) não tiveram um impacto significativo na alteração do teor de umidade do concreto. Eles atribuíram esse resultado ao fato de as amostras, que estavam saturadas, não terem sido secas antes da exposição às condições de variação de umidade. Esse estudo teve uma duração de 10 dias. Na presente pesquisa, o processo de secagem para induzir variação no teor de umidade dos concretos foi conduzido em uma câmara seca com condições constantes de umidade ( $55 \pm 5\%$  de UR) e temperatura ( $23^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ ).

### 6.3.2 Índice de vazios e absorção de água por capilaridade

Na Figura 67, é possível observar o índice de vazios nos quatro tipos de concreto em cada condição de exposição aos oito anos de idade. Na figura se observa que as séries contaminadas com 5% de  $\text{SO}_3$  apresentam os maiores valores de porosidade, tanto nos grupos de ciclos quanto na condição submersa. A série com a maior concentração de sulfatos (5% de  $\text{SO}_3$ ) difere estatisticamente das séries com menor concentração de sulfatos. No entanto, a série com 1% de  $\text{SO}_3$  mostrou-se estatisticamente equivalente às séries com 0% e 0,5% de  $\text{SO}_3$ .

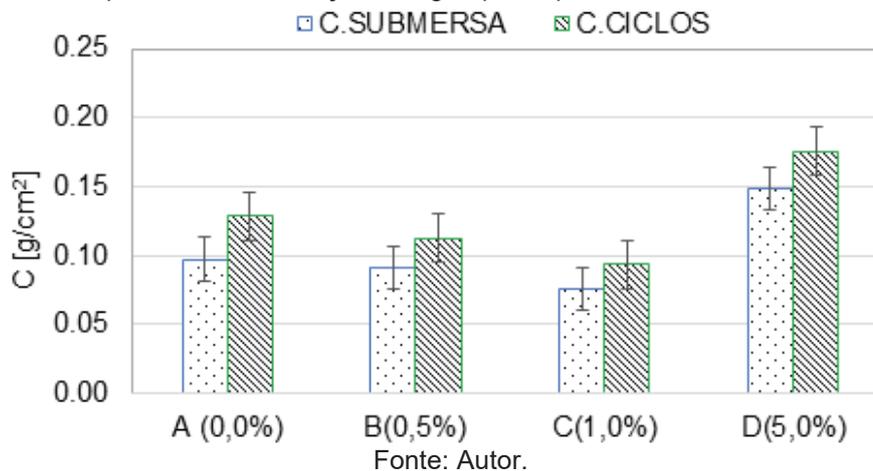
Figura 67: Índice de vazios obtido nos concretos aos oito anos de idade.



Após 720 dias de idade (2 anos), Capraro et al. (2021) observaram que a porosidade total da pasta nos concretos com 1% de SO<sub>3</sub> se destacou em relação às séries com 0% e 0,5%. Tanto as séries com 1,0% quanto 5,0% de contaminação de SO<sub>3</sub> apresentaram a maior porosidade. A redução da porosidade na série de 1% de SO<sub>3</sub> ao longo de 8 anos indica que houve possivelmente um preenchimento das microfissuras e obstrução dos poros nesse concreto, devido à formação de produtos resultantes de reações químicas (OUYANG et al., 2014), ocorridas entre os dois e os oito anos de idade. Através do teste de Tukey, com um nível de confiança de 95%, constatou-se que os valores de índice de vazios dos concretos sujeitos a ciclos são estatisticamente equivalentes aos valores correspondentes aos concretos expostos à condição submersão aerada. Esses resultados corroboram as variações de massa apresentadas na seção 6.3.1.

A Figura 68 apresenta o índice de absorção de água por capilaridade dos concretos estudados, de cada condição de exposição. Assim como no ensaio de porosidade aparente, não há diferença estatisticamente significativa entre as médias de capacidade de absorção de água por capilaridade dos concretos submetidos à condição de ciclagem e os concretos expostos à condição submersa aerada.

Figura 68: Capacidade de absorção de água por capilaridade aos oito anos de idade.



A capacidade de absorção de água por capilaridade do concreto com 5% de contaminação na condição submersa aerada apresenta diferença estatisticamente significativa em relação aos concretos com menor teor de contaminação (A – 0,0%; B – 0,5% e C – 1,0%). Isso pode ser explicado pelo surgimento de microfissuras na matriz devido à propagação do ataque interno de sulfatos, resultando no preenchimento completo dos poros e gerando tensões internas que excedem a resistência à tração do material (YAN et al., 2019; SUN et al., 2018).

De maneira similar, no grupo submetido a ciclos, foi observada uma diferença estatisticamente significativa na capacidade de absorção de água por capilaridade entre os concretos com menores teores de contaminação (0,0%, 0,5% e 1,0%) e o concreto com 5,0% de contaminação. Nesse caso, além do efeito da reação sulfática interna (RSI), a alternância entre a expansão (molhagem) e a retração (secagem) provavelmente contribuiu para a formação de um maior número de microfissuras nos concretos. Essas variações volumétricas favorecem a ocorrência da reação sulfática interna, devido à maior disponibilidade de água e oxigênio, estabelecendo assim um processo cíclico de deterioração.

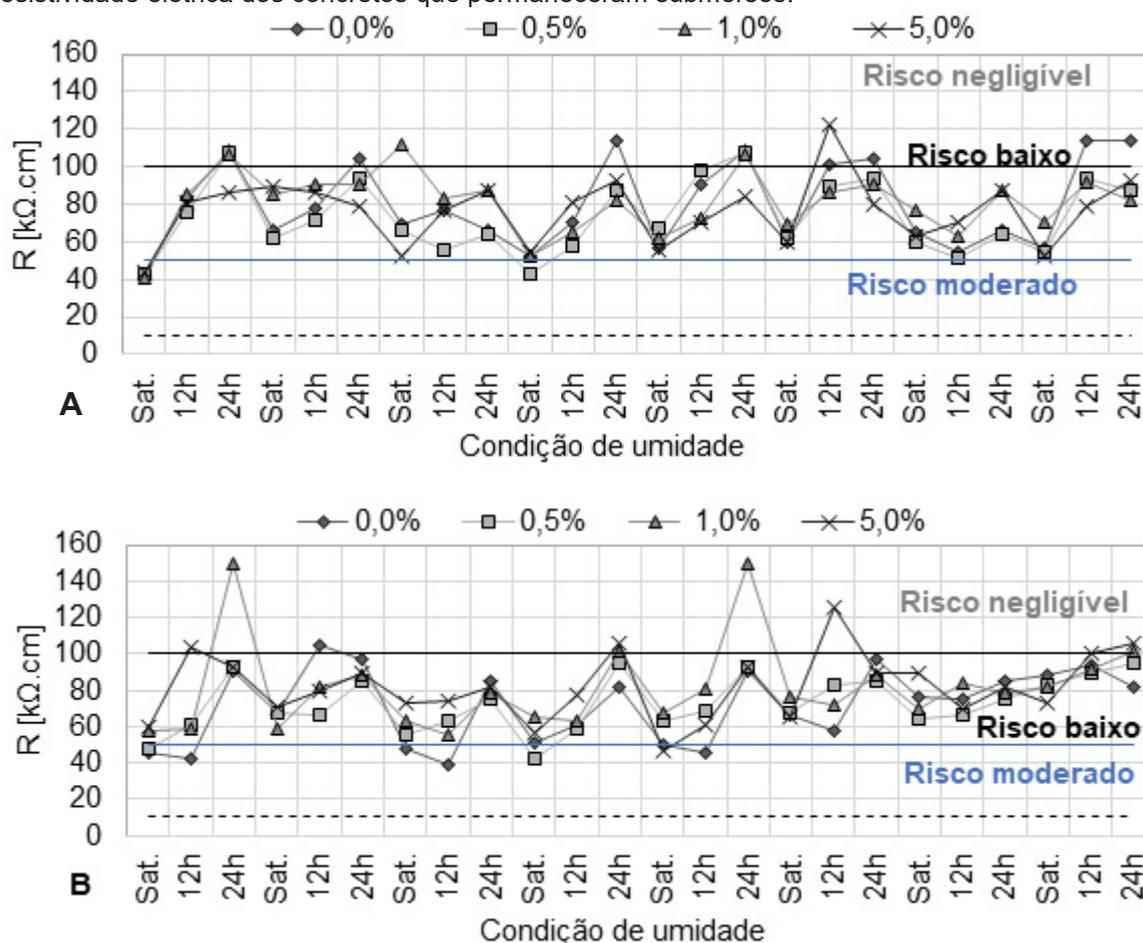
### 6.3.3 Resistividade elétrica

A Figura 69 (a) mostra a variação da resistividade elétrica ao longo das oito semanas de monitoramento dos corpos de prova que foram submetidos a ciclos de molhagem e secagem durante aproximadamente 8 anos. Enquanto que a Figura 69 (b) mostra os resultados correspondentes aos corpos de prova que ficaram completamente submersos em tanques com água aerada, por igual período de tempo. A resistividade elétrica do concreto está inversamente relacionada ao teor de umidade

do material, como evidenciado nas figuras. Quanto maior o teor de umidade, menor é a resistividade elétrica dos concretos. Isso ocorre porque a água presente na microestrutura do concreto aumenta a condutividade elétrica do material e, conseqüentemente, diminui a resistividade elétrica (MEDEIROS-JUNIOR et al., 2019).

De maneira geral, tanto nos concretos submetidos à condição de ciclagem quanto nos concretos expostos à condição submersa aérea, foram registrados valores de resistividade elétrica que indicam um baixo risco de corrosão, de acordo com os valores de referência propostos pela RILEM (2000). Portanto, o teste de resistividade elétrica pode não ser sensível o suficiente para distinguir o comportamento das diferentes séries (CAPRARO, 2019). A análise estatística realizada pelo teste de Tukey, com 95% de confiança, confirmou que o teor de contaminação não teve influência significativa sobre os valores de resistividade obtidos nos dois grupos. Além disso, não foram encontradas diferenças estatísticas entre os grupos.

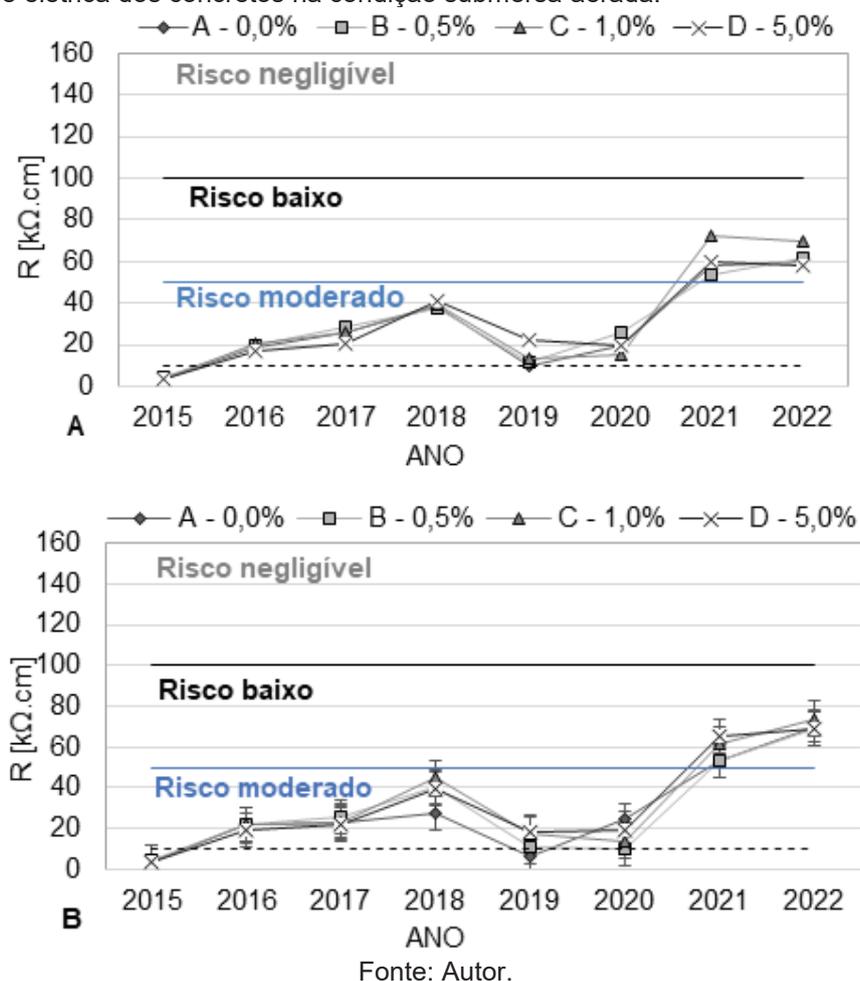
Figura 69: (A) Resistividade elétrica dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Resistividade elétrica dos concretos que permaneceram submersos.



Fonte: Autor.

A Figura 70 mostra a variação da resistividade elétrica ao longo dos oito anos de monitoramento na condição saturada. Os valores apresentados representam a última medição realizada a cada ano, sendo que o ano de 2015 corresponde à data de moldagem e a valor correspondente é considerado como a leitura inicial zero. Segundo os valores de referência da RILEM (2000), a resistividade elétrica de todos os concretos evoluiu de um alto risco de corrosão no primeiro ano para um risco moderado no segundo ano. No quarto ano (2018) até o sexto ano (2020), os valores diminuíram para cerca de 10 K $\Omega$ .cm, mas nos dois anos subsequentes aumentaram para mais de 100 K $\Omega$ .cm, indicando um nível baixo de corrosão. O comportamento constatado indica um processo cíclico deletério, que começa com o preenchimento dos produtos resultantes do ataque por sulfato, seguido pelo desenvolvimento de microfissuras devido ao aumento da pressão de cristalização. Isso provavelmente resultou em um aumento do teor de umidade após os primeiros três anos, levando a uma redução na resistividade elétrica dos concretos.

Figura 70: (A) Evolução da resistividade elétrica dos concretos na condição de ciclagem. (B) Evolução da resistividade elétrica dos concretos na condição submersa aerada.

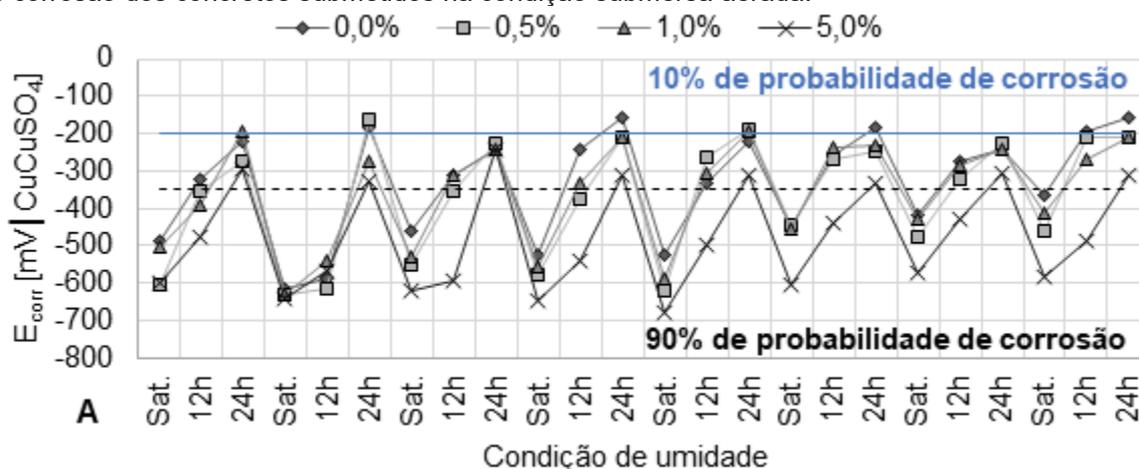


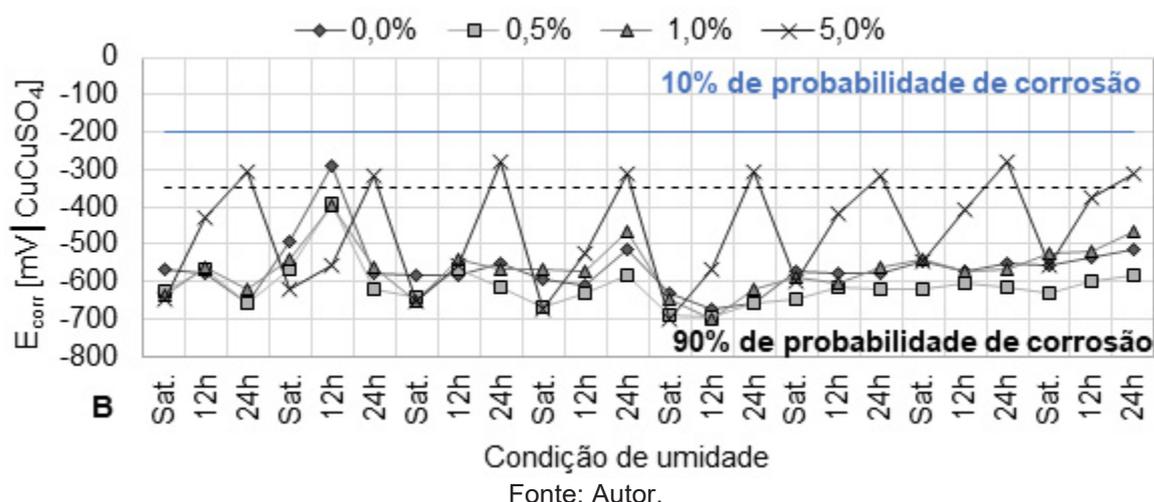
No entanto, o aumento do teor de água, juntamente com as microfissuras, favorece a oxidação e cria novos caminhos para a difusão dos íons sulfato, resultando em um maior risco de degradação (TIXIER e MOBASHER, 2003; CAMPOS et al., 2016; CAMPOS et al., 2018). Por outro lado, as microfissuras também podem fornecer espaços para acomodar as fases expansivas, contribuindo para a estabilização das expansões e das reações prejudiciais entre sulfatos e compostos do cimento. Isso leva a uma diminuição da porosidade do concreto e ao estreitamento dos canais de difusão, inibindo a difusão de íons sulfato, oxigênio e água (GOMIDES, 2009; SARKAR et al., 2010). Esse processo resulta em um aumento da resistividade elétrica, como observado nos anos 2021 e 2022, devido à redução do tamanho dos poros e à conexão entre eles, conforme apontado por Medeiros-Junior et al. (2014).

### 6.3.4 Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ )

As Figuras 71 (a) e (b) apresentam o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) em relação à variação de umidade dos quatro tipos de concreto, submetidos às condições de ciclagem e imersão constante, respectivamente. Nos corpos de prova submetidos à ciclagem os valores de potencial de corrosão mais negativos foram registrados quando o concreto estava saturado, conforme mostrado na Figura 71 (a). Na condição de saturação em todos os concretos, foram observados valores de  $E_{corr}$  mais negativos do que  $-350\text{mV}$ . De acordo com os critérios estabelecidos pela ASTM C876 (2015), valores de  $E_{corr}$  mais negativos do que  $-350\text{ mV}$  indicam uma probabilidade de corrosão maior que 90%.

Figura 71: (A) Potencial de corrosão dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Potencial de corrosão dos concretos submetidos na condição submersa aerada.





Observou-se que, na série de corpos de prova submetidos à condição de ciclagem [Figura 71(a)], os valores de  $E_{corr}$  menos negativos foram registrados no estado semi-saturado (24h), inclusive nos concretos contaminados com 0,5%, 1% e 5% de SO<sub>3</sub>. No entanto, no caso do concreto com 5% de SO<sub>3</sub>, o valor de  $E_{corr}$  observado aproximou-se de -350 mV, permitindo a diferenciação do traço pelo teor de contaminação. De maneira geral, os valores de  $E_{corr}$  se tornaram menos eletronegativos à medida que diminuía o teor de umidade no interior do corpo de prova, o que está em concordância com estudos anteriores (ELSENER et al., 2003; LEELALERKIET et al., 2004; MEDEIROS et al., 2017). Os coeficientes de correlação indicam que há uma correlação linear superior a 56% entre o potencial de corrosão e o teor de umidade do concreto para todas as séries (0%, 0,5%, 1% e 5%).

No grupo de corpos de prova que permaneceram completamente submersos [Figura 71(b)], os valores de  $E_{corr}$  apresentaram, em geral, uma variação menor com a redução do teor de umidade em comparação com os corpos de prova do grupo de ciclagem. Destaca-se o potencial de corrosão do aço no concreto com maior teor de contaminação (5,0%), que atingiu a faixa de incerteza (-200mV a -350mV) para o menor teor de umidade (semi-saturado 24h), possivelmente devido à maior perda de umidade para o ambiente devido às microfissuras resultantes do ataque interno por sulfatos, conforme discutido anteriormente ao analisar os resultados apresentados na Figura 68.

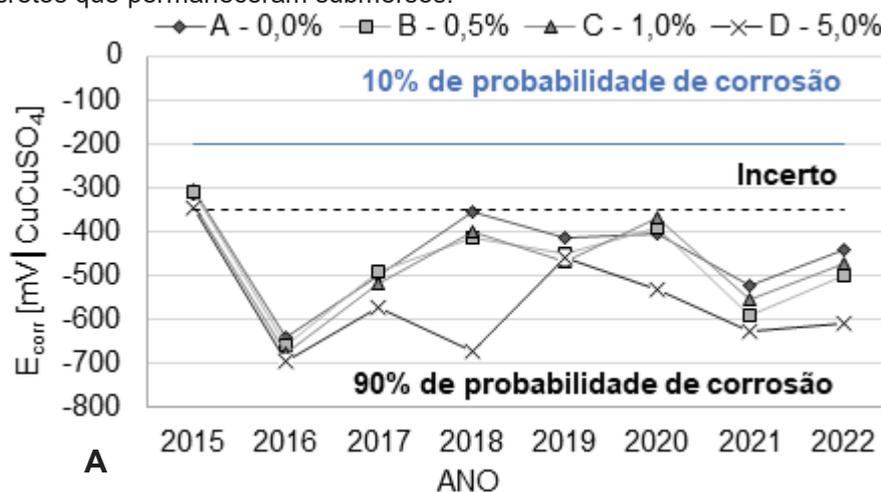
No entanto, de maneira geral, todas as séries apresentaram valores de  $E_{corr}$  mais negativos do que -350mV ou próximos desse valor, independentemente da redução do teor de umidade. Após realizar a comparação dos valores de  $E_{corr}$  nos diferentes estados de saturação (saturado, semi-saturado 12h e semi-saturado 24h),

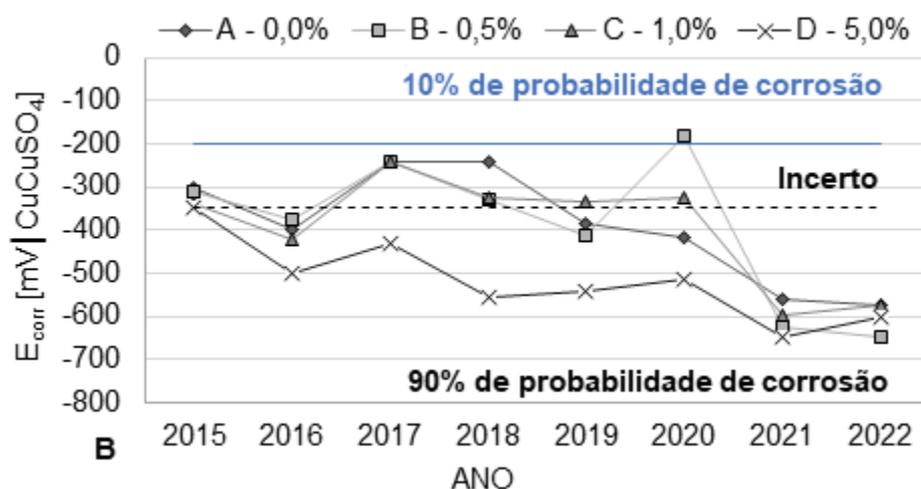
foi constatado que esses valores são estatisticamente equivalentes com um nível de confiança de 95%, conforme o teste Tukey. Portanto, o valor de  $E_{\text{corr}}$  das armaduras imersas nos corpos de prova na condição submersa aerada não reflete necessariamente o verdadeiro estado de corrosão do aço.

Ao realizar uma análise estatística comparativa por meio do teste de Tukey com 95% de confiança, dos resultados obtidos nos quatro tipos de concreto de cada grupo (ciclagem e submersos), observou-se que as leituras obtidas no concreto com 5% de contaminação apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos concretos com 0,0%, 0,5% e 1,0% de  $\text{SO}_3$ . Essa diferença é coerente, uma vez que o teor de contaminação de 5% está acima do limite permitido pelas normas ACI 201.2R-01 (1991) e AFNOR NF P 18-540 (1997).

As Figuras 72 (a) e (b) ilustram a variação do potencial de corrosão ao longo de oito anos para os corpos de prova saturados. No caso da condição de ciclagem, representada na Figura 72 (a), todas as séries apresentaram leituras de potencial de corrosão que podem ser classificadas como de alto risco de corrosão, de acordo com a norma ASTM C876 (2015). Essas séries foram consideradas estatisticamente equivalentes com base no teste de Tukey com 95% de confiança.

Figura 72: (A) Evolução do  $E_{\text{corr}}$  dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Evolução do  $E_{\text{corr}}$  dos concretos que permaneceram submersos.





Fonte: Autor.

Na Figura 72(b), referente à condição submersa aerada, observa-se que nos primeiros anos os concretos com teores mais baixos de contaminação (0,0%, 0,5% e 1,0% de  $\text{SO}_3$ ) apresentaram uma mudança nos valores de  $E_{\text{corr}}$ , com valores na faixa de incerteza. No entanto, a partir do quarto ano (2019), todas as séries apresentaram uma tendência de estabilização para valores de  $E_{\text{corr}}$  mais eletronegativos que -350mV. A análise estatística não identificou diferenças significativas entre as séries na condição submersa aerada, assim como ocorreu com as séries na condição de ciclagem.

Além disso, ao avaliar a influência da condição de exposição (ciclagem e submersa aerada), os valores de  $E_{\text{corr}}$  no grupo de ciclagem foram estatisticamente equivalentes aos valores do grupo de imersão aerada, conforme o teste Tukey com 95% de confiança. Isso ocorre porque a variação do teor de umidade nos concretos de ambos os grupos se comportou de maneira semelhante, como evidenciado pela variação de massa e pelo índice de vazios dos concretos, que também foram estatisticamente equivalentes.

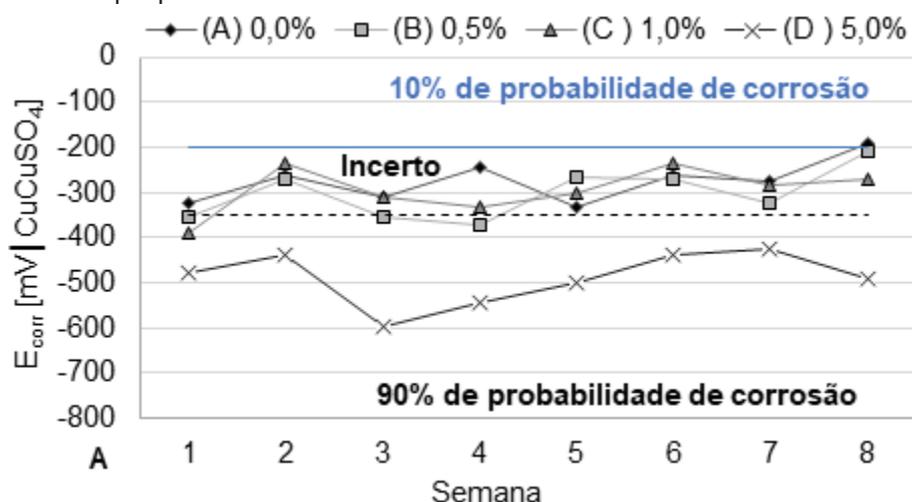
No entanto, é importante destacar que a classificação da norma ASTM C876 (2015) foi desenvolvida com base em estudos sobre ataques por cloretos, ela não aborda especificamente o ataque interno de sulfatos. Portanto, essa norma de classificação de desempenho deve ser considerada apenas como referência, sendo mais relevante concentrar a análise na variação dos valores ao longo do tempo, como sugerido por Capraro et al. (2021).

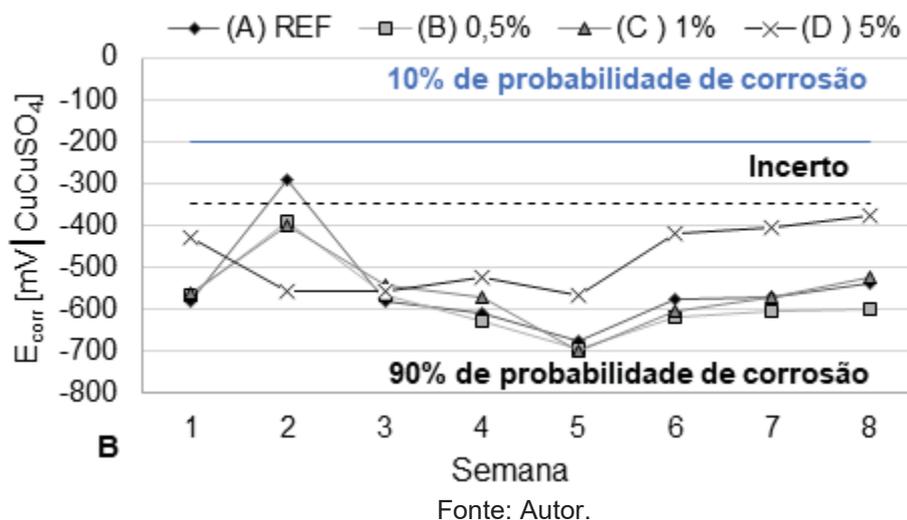
Na Figura 71, foi observada a influência da variação do teor de umidade no potencial de corrosão, em concordância com estudos anteriores que demonstraram que o aumento da umidade do concreto resulta em maior condutividade elétrica,

facilitando o contato entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (MEDEIROS et al., 2017). Isso resulta em um potencial de corrosão mais eletronegativo. Portanto, a classificação da ASTM C-876 (2015) pode indicar probabilidade de corrosão ativa ou passiva para um mesmo aço, dependendo do nível de umidade do concreto (GONZALEZ et al., 2004). Desse modo, foram analisados os valores de potencial de corrosão em condições de menor umidade no concreto para avaliar a possível existência de indícios iniciais de corrosão.

As Figuras 73 (a) e 73 (b) exibem os valores de  $E_{\text{corr}}$  após 8 anos no estado semi-saturado (12h) das séries pertencentes ao grupo de ciclos e ao grupo na imersão permanente, respectivamente. Essa condição foi selecionada para garantir a presença de eletrólito suficiente para estabilizar a condutividade elétrica no concreto, facilitando o contato elétrico entre o eletrodo de referência e a barra de aço, mas evitando que o potencial de corrosão se torne tão eletronegativo quanto no estado saturado. Os valores de  $E_{\text{corr}}$  nessa condição permitiram distinguir as diferentes séries com base no teor de contaminação, especialmente nas séries submetidas à ciclagem.

Figura 73: (A) Potencial de corrosão após 8 anos no estado semi-saturado (12h) dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Potencial de corrosão após 8 anos no estado semi-saturado (12h) dos concretos que permaneceram submersos.





A Figura 73 (a) mostra que os valores de  $E_{\text{corr}}$  das séries com 0,0%, 0,5% e 1,0% estão na faixa de incerteza. Portanto, não é possível afirmar que existem indícios de início de corrosão no aço no interior desses concretos. Por outro lado, o  $E_{\text{corr}}$  do concreto com 5% de  $\text{SO}_3$  é mais eletronegativo do que -350 mV, indicando maior probabilidade de corrosão ao longo do tempo, sendo estatisticamente divergente. Na Figura 73 (b), observa-se que o potencial de corrosão do aço no concreto com maior contaminação (5,0% de  $\text{SO}_3$ ) se torna menos eletronegativo ao longo das últimas três semanas, mas não alcança a zona de incerteza. Com base em estudos anteriores (CAPRARO et al., 2021), onde não foi identificada a formação do filme passivador para as séries de maior contaminação, acredita-se que o potencial medido indica alterações químicas decorrentes do ataque interno por sulfatos que resultam em uma diminuição do pH do sistema.

Visto que a própria oxidação do agregado pode gerar um ambiente mais ácido na região superficial dos grãos, devido à liberação de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), e à formação de hidróxidos de ferro, o que leva a uma diminuição do pH do sistema (ARAUJO, 2008; GOMIDES, 2009; CASANOVA et al., 1996; MOURA, 2012). Após a oxidação do mineral, a reação dos íons sulfato consome o hidróxido de cálcio livre da pasta de cimento hidratado (HASPARYK et al., 2003; NEVILLE, 1997; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; MOURA, 2012; CHINCHÓN-PAYÁ et al., 2012), reduzindo a concentração de portlandita.

Com a diminuição do pH da solução dos poros, a solubilidade do filme de passivação é alterada (PRUCKNER, 2001). Isso indica que a armadura está mais susceptível à corrosão nesse nível de contaminação, para ambas as condições de exposição. No entanto, segundo o teste de Tukey com 95% de confiança, os valores

de  $E_{corr}$  dos quatro concretos submetidos à condição submersa aerada, são estatisticamente equivalentes. A probabilidade de corrosão nas séries com teores de  $SO_3$  de 0,0%, 0,5% e 1,0% é maior que 90% segundo o critério estabelecido pela ASTM C876 (2015), e o sugerido por Koga et al. (2018) [risco baixo de corrosão: mais positivo que -126 mV; risco desconhecido: -126 a -276 mV e, risco alto de corrosão: mais negativo que -276 mV].

Portanto, é necessário verificar experimentalmente a adequação da norma ASTM C876 (2015) para o estudo do comportamento de estruturas afetadas pela RSI em relação à corrosão. Uma vez que o critério que a norma fornece para correlacionar o risco de corrosão e os valores de leitura potencial foi derivado empiricamente a partir da corrosão induzida por cloretos em estruturas de pontes nos EUA, levando em consideração condições específicas de tipo de cimento Portland, cobertura do aço e condições de exposição (STRATFULL et al., 1975; SPELLMAN et al., 1973).

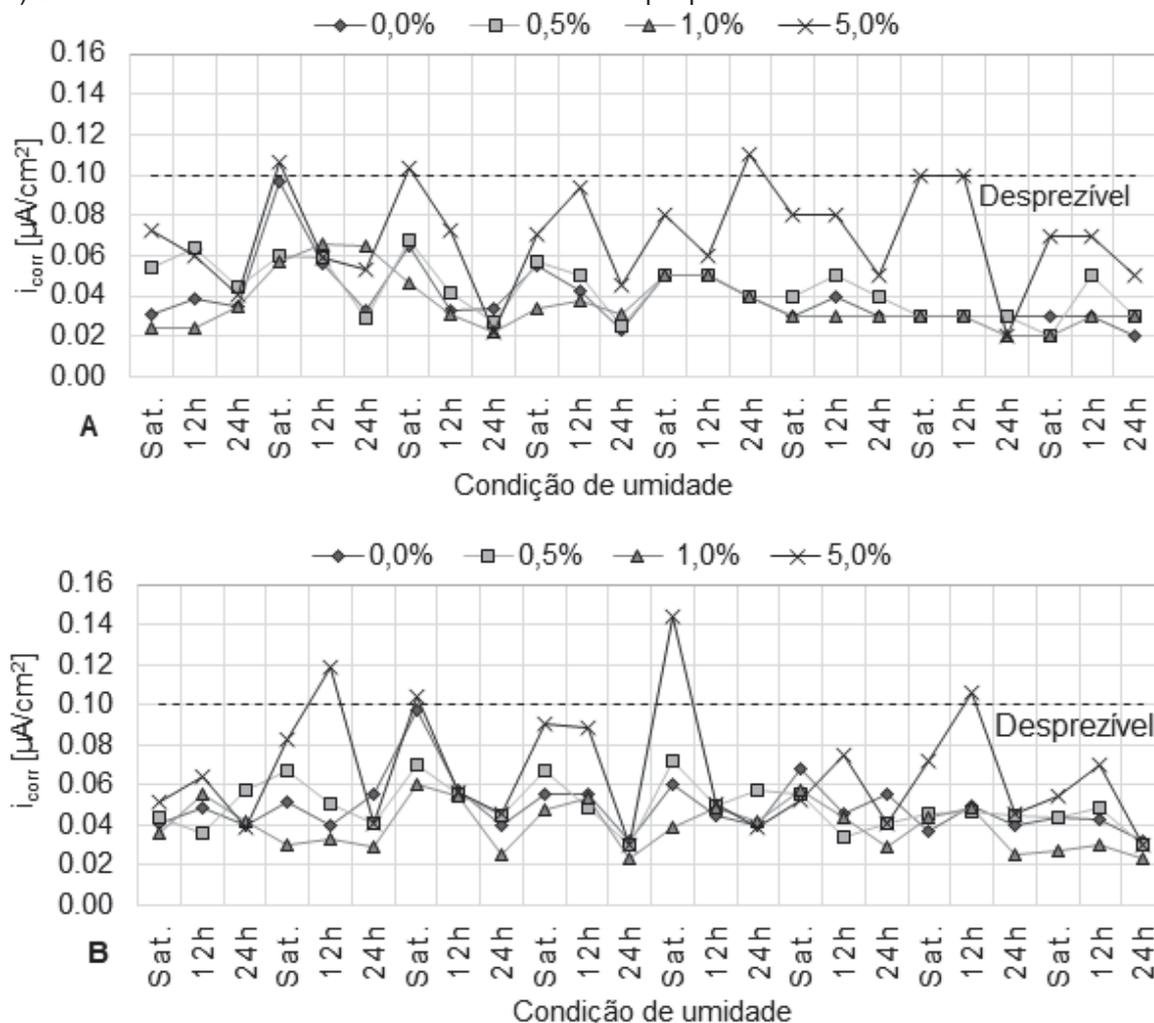
#### 6.3.5 Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ )

A Figura 74 apresenta a densidade de corrente de corrosão ao longo do teste de umidade executado para as séries de referência e com contaminação por pirita. A Figura 74 (a) apresenta os resultados correspondentes ao grupo da condição de ciclagem e a Figura 74 (b) os resultados obtidos no grupo da condição submersa aerada. Deve-se observar que as medições de corrente de corrosão apresentaram resultados semelhantes em todas as séries de ambos tratamentos, ciclagem e submersa. Também deve-se destacar que em três das quatro séries (0%, 0,5% e 1,00%) os valores de  $i_{corr}$  são menores  $0,1 \mu A/cm^2$  o que indica um nível de corrosão desprezível de acordo com os limites propostos pelos autores Andrade e Alonso (2004) e Goni et al. (1990).

Entretanto, os valores de  $i_{corr}$  registrados nas barras dos prismas com 5% de contaminação, em alguns momentos alcançaram a faixa de incerteza ( $0,1$  a  $0,2 \mu A/cm^2$ ), que representa uma zona de transição entre o estado ativo e passivo de corrosão. Isso ocorreu no estado saturado e semi-saturado após 12 horas de secagem ao ar. No grupo que foi submetido as consequências dos ciclos de molhagem e secagem, a densidade de corrente de corrosão, na armadura do concreto de controle, difere estatisticamente da densidade de corrente de corrosão na armadura do concreto com 5% de  $SO_3$ , em todos os níveis de saturação.

No grupo que permaneceu submerso, a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) da série de controle difere da  $i_{corr}$  da série com 5% de  $SO_3$  apenas no estado semi-saturado após 12 horas na câmara seca. Capraro (2019) destaca que as séries expostas nessa condição submersa aerada apresentaram maior facilidade de passivação do aço, provavelmente devido ao menor acesso de oxigênio em relação às séries com ciclos de molhamento e secagem. No entanto, após oito anos a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) das quatro séries estudadas em ambos os tratamentos apresentou uma tendência clara de se tornar mais capacitiva, o que indica um nível desprezível de corrosão.

Figura 74: (A) Densidade de corrente de corrosão dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Densidade de corrente de corrosão dos concretos que permaneceram submersos.



Fonte: Autor.

Em alguns momentos foi possível constatar diferença significativa entre as médias dos três estágios de umidade, sendo a  $i_{corr}$  em estado saturado maior que no estado semi-saturado após 24 horas na câmara seca. Isto foi constatado nos

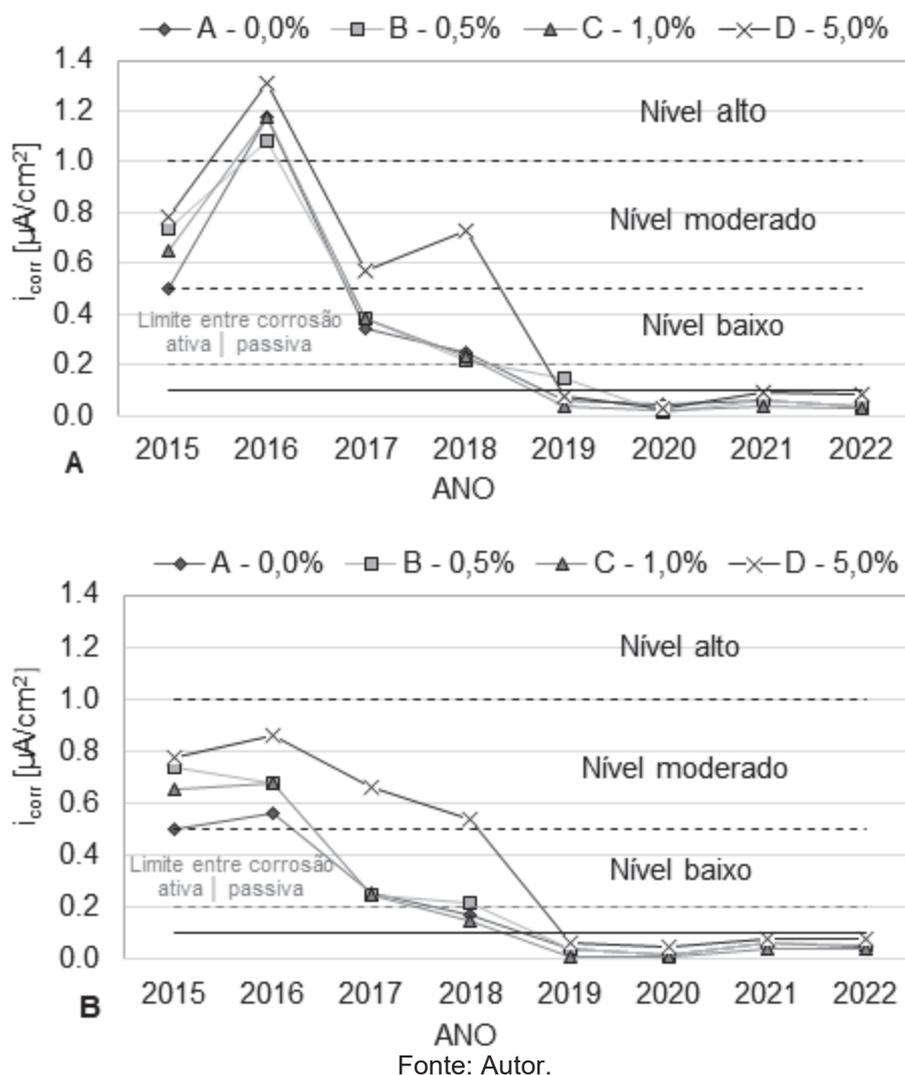
concretos com menor teor de contaminação da condição de ciclo de molhagem e secagem (0,0%, 0,5%) e nas quatro séries da condição submersa. Diante dos resultados observados, aparentemente as leituras de  $i_{\text{corr}}$  mais confiáveis para o diagnóstico, correspondem ao estado saturado nos prismas tanto do ciclo como da submersa aerada.

As Figuras 75 (a) e (b) mostram a evolução da densidade de corrente de corrosão nos quatro concretos estudados ao longo de 8 anos, nas condições de ciclo de molhagem e secagem e submersão aerada, respectivamente. O monitoramento da densidade de corrente de corrosão indicou que nos primeiros quatro anos houve um período de corrosão ativa para todas as séries, o que pode ser atribuída ao processo de formação da película passivadora do aço, assim como argumentou Capraro (2019). Depois houve uma passivação das séries de referência, 0,5% e 1,0% de grau de contaminação, em 2018 (4º ano).

Na sequência, a partir de 2019 (5 anos), o monitoramento indicou uma tendência à estabilização da  $i_{\text{corr}}$  em valores menores que  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Em ambos os grupos, a densidade de corrosão apresentou um comportamento capacitivo ao longo do tempo. De acordo com o estudo de Andrade e Alonso (2004), valores de  $i_{\text{corr}}$  abaixo de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  indicam corrosão insignificante, o que significa que as armaduras podem ser consideradas passivas.

Portanto, pode-se concluir que, mesmo não sendo possível confirmar a formação do filme de passivação nas armaduras dos concretos com maior nível de contaminação por sulfatos com base no potencial de corrosão, o nível de corrosão nessas armaduras ainda é insignificante mesmo após 8 anos, conforme evidenciado pela medida da densidade de corrente de corrosão. Os valores de  $i_{\text{corr}}$  no grupo dos ciclos são estatisticamente equivalentes aos valores do grupo de imersão aerada, conforme o teste Tukey com 95% de confiança.

Figura 75: (A) Evolução da  $i_{corr}$  dos concretos submetidos à condição de ciclagem. (B) Evolução do  $i_{corr}$  dos concretos que permaneceram submersos.



A Tabela 27 apresenta as correlações obtidas entre os parâmetros densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão para cada série estudada, em cada estado de saturação. Não foi possível inferir uma tendência de comportamento entre o teor de contaminação empregado e o melhor ajuste ao modelo linear, e nem em função do teor de umidade do concreto já que ambos os parâmetros avaliados interagem com a variação da umidade de forma diferente.

Tabela 27: Correlação linear entre a  $i_{corr}$  e o  $E_{corr}$  durante o monitoramento.

Correlação entre a $i_{corr}$ e o $E_{corr}$								
Ciclagem					Submersos			
Teor de umidade	Teor de contaminação				Teor de contaminação			
	0,0%	0,5%	1,0%	5,0%	0,0%	0,5%	1,0%	5,0%
Sat	0,63	0,30	0,80	0,18	0,34	0,41	0,08	0,57
Semi (12h)	0,68	0,25	0,60	0,20	0,35	0,20	0,47	0,24
Semi (24h)	0,41	0,31	0,14	0,19	0,01	0,49	0,55	0,11

R <sup>2</sup> geral	0,60	0,43	0,06	0,52	0,27	0,37	0,18	0,49
----------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

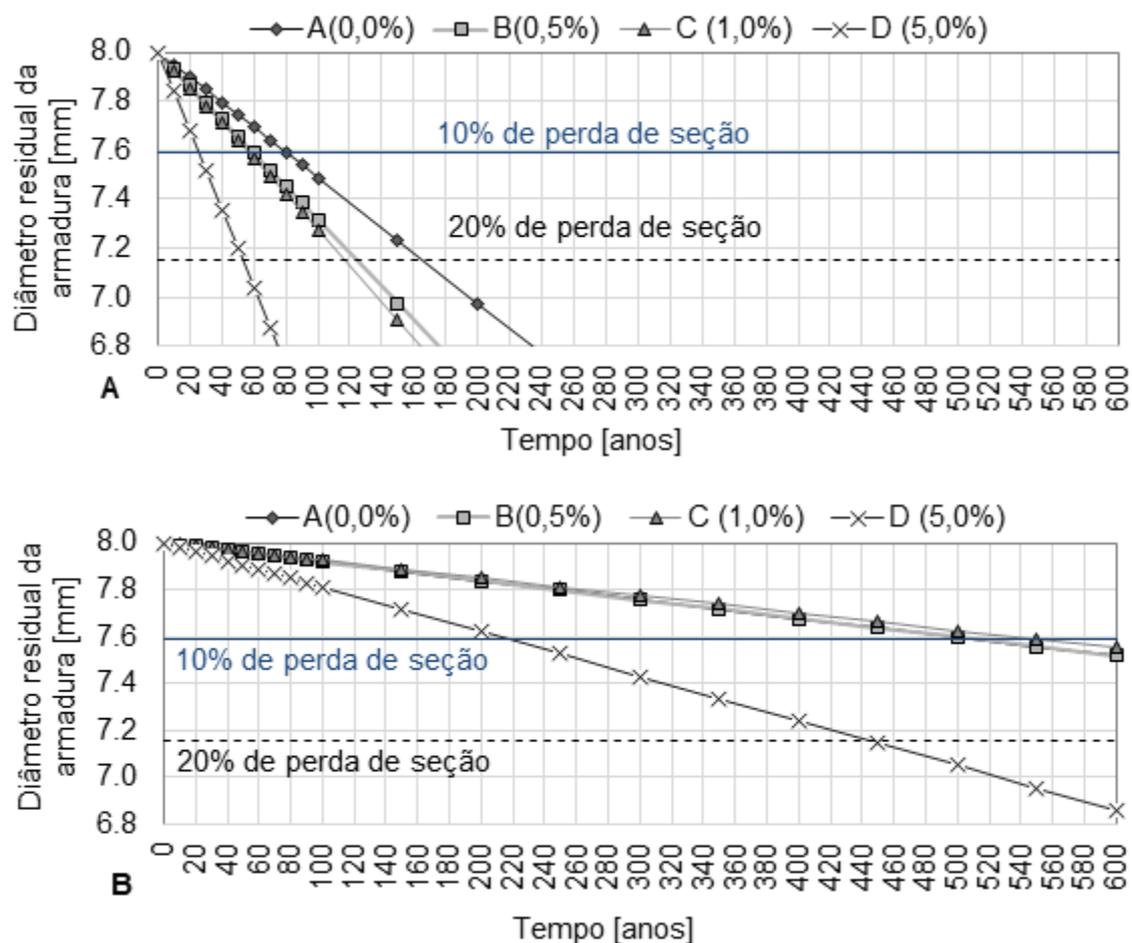
Fonte: Autor.

#### 6.4 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DO CONCRETO ARMADO

As Figuras 76 e 77 apresentam a perda de seção do aço da armadura ao longo do tempo, utilizando o modelo de Rodríguez e Andrade (1990). Conforme os critérios estabelecidos pelo Comitê Euro-Internacional do Beton (1983), uma perda de seção de 10%, acompanhada por fissuras generalizadas e desprendimento do cobrimento do concreto, já indica um nível de deterioração significativo na estrutura de concreto armado. Além disso, segundo Martins (2023) e Godinho (2023), é crucial obter informações sobre o tempo necessário para ocorrer a perda de 10% e 20% da seção das armaduras, pois esses dados são essenciais para tomar decisões relacionadas às intervenções necessárias na estrutura de concreto armado. Essas informações são valiosas para garantir a segurança e durabilidade da estrutura, e evitar riscos e prejuízos futuros. Portanto, os valores de  $\bar{\sigma}_{t10\%}$  (perda de seção da armadura de 10%) e  $\bar{\sigma}_{t20\%}$  (perda de seção da armadura de 20%), baseados no diâmetro inicial da barra de 8 mm, foram considerados limites neste estudo.

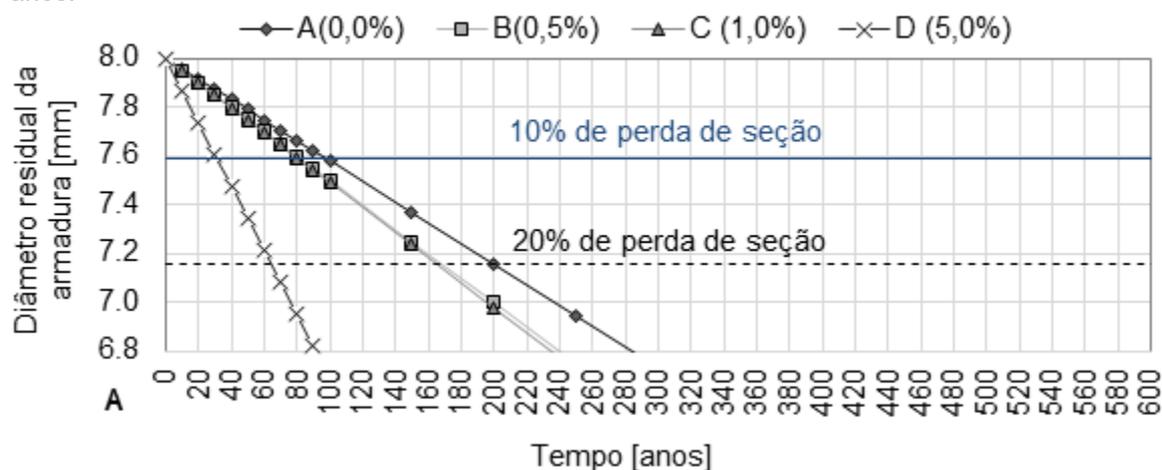
Nas análises apresentadas, foram utilizados dados de  $i_{corr}$  em dois momentos de monitoramento: 4 anos e 8 anos. O marco temporal de 4 anos representa um período de corrosão ativa em algumas séries, enquanto o marco de 8 anos representa o fim do monitoramento, no qual todas as séries indicaram estar em um estado passivo em relação ao processo de corrosão. Esses marcos temporais foram estabelecidos para permitir uma comparação e uma reflexão sobre os dados obtidos. Com base nos primeiros 4 anos de monitoramento, a interpretação seria significativamente diferente do que foi observado com a progressão do tempo de monitoramento por mais 4 anos, levando a um estado de passivação em todas as séries de ensaio. Isso enfatiza a importância de realizar medições ao longo do tempo em um processo de deterioração, a fim de alimentar modelos de vida útil e evitar projeções incorretas.

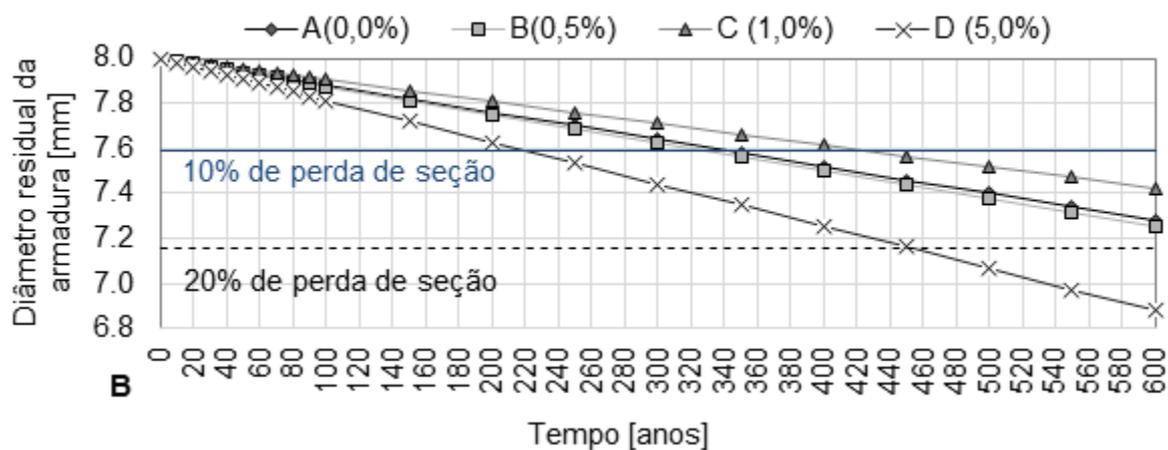
Figura 76: Perda de seção do aço da armadura dos concretos submetidos à condição de ciclagem, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990): (A) com dados de  $i_{corr}$  aos 4 anos; (B) com dados de  $i_{corr}$  aos 8 anos.



Fonte: Autor.

Figura 77: Perda de seção do aço da armadura dos concretos que permaneceram submersos, segundo o modelo de Rodríguez e Andrade (1990): (A) com dados de  $i_{corr}$  aos 4 anos. (B) com dados de  $i_{corr}$  aos 8 anos.





Fonte: Autor.

O cálculo do diâmetro residual da armadura foi realizado até 1050 anos. Esse é o tempo máximo necessário para ocorrer uma perda de seção de 20% nas séries com 0,0% e 0,5% de SO<sub>3</sub> na condição dos ciclos, de acordo com o modelo matemático de Rodrigues e Andrade (1990) para os dados de densidade de corrente aos 8 anos de idade. O tempo para ocorrer uma perda crítica de seção da barra de aço, seja de 10% ou 20%, foi calculado usando a Equação 20 e os resultados estão na Tabela 28.

Tabela 28: Tempo em anos para que ocorra uma perda de seção significativa.

Perda de seção	Previsão a partir da $i_{corr}$ aos 4 anos				Previsão a partir da $i_{corr}$ aos 8 anos				Condição
	A (0,0%)	B (0,5%)	C (1,0%)	D (5,0%)	A (0,0%)	B (0,5%)	C (1,0%)	D (5,0%)	
$\emptyset_{t10\%}$	80,2	60,0	56,3	25,6	510,0	510,0	549,2	216,4	Ciclos
$\emptyset_{t20\%}$	165,0	123,4	115,8	52,6	1049,2	1049,2	1129,9	445,1	
$\emptyset_{t10\%}$	97,3	81,9	80,4	31,3	342,4	329,5	426,7	220,2	Submersa
$\emptyset_{t20\%}$	200,1	168,4	165,4	64,4	704,5	677,8	877,8	453,1	

Fonte: Autor.

A Figura 76 (a) apresenta os resultados obtidos nos concretos sujeitos a ciclos em relação à densidade de corrente de corrosão após 4 anos. Nessa figura, observa-se um comportamento semelhante nos concretos B (0,5%) e C (1,0%). A barra interna nos concretos com 1,0% de SO<sub>3</sub> perde 10% da seção apenas 4 anos após a barra nos concretos com 0,5% de SO<sub>3</sub>. A diferença para uma perda de seção de 20% é o dobro do tempo. Conforme mostrado na Tabela 28, a barra no interior do concreto mais contaminado perde 10% da seção aos 26 anos e 20% aos 53 anos. Os concretos de referência exigem o maior tempo para perder 10% ou 20% da seção.

Na Figura 76 (b), os resultados obtidos nos concretos dos ciclos em relação à densidade de corrente de corrosão aos 8 anos são mostrados. Os concretos A

(0,0%), B (0,5%) e C (1,0%) exibem comportamentos semelhantes. A barra no interior desses concretos leva mais de 500 anos para perder 10% da seção, como indicado na Tabela 28. No entanto, a barra no concreto mais contaminado, onde não foi possível identificar a formação do filme passivo a partir do  $E_{corr}$ , mas que apresenta uma  $i_{corr}$  baixa, indicando um risco baixo de corrosão, perde 10% da seção aos 216 anos e 20% aos 445 anos.

Na Figura 77 (a), que se refere aos concretos submetidos à condição submersa aerada, pode-se observar um comportamento semelhante ao dos concretos do grupo de ciclos, com base nos valores de  $i_{corr}$  obtidos aos 4 anos. A diferença entre os concretos B (0,5%) e C (1,0%) é de apenas 2 anos para que a barra de aço perca 10% da sua seção, e 4 anos para uma perda de 20% (Tabela 29). O concreto de referência requer o maior período de tempo para que a barra de aço perca 10% ou 20% de sua seção, enquanto os menores períodos correspondem ao concreto com 5% de contaminação.

Na Figura 77 (b) destaca-se a série C com 1,0%, que perderá 10% da sua seção após 427 anos, um período de tempo maior que os calculados para as séries com menor teor de contaminação como 0,0% e 0,5%. Os teores de contaminação de 0,5% e 1,0% de  $SO_3$  são os teores limites propostos pela norma francesa, NF P18-540 (1997) e pelo Instituto Americano do Concreto (ACI) [ACI 201.2R-01-1991], conforme descrito em Capraro (2016) e Capraro (2019). Portanto, é esperado que as séries com 0,5% e 1,0% de contaminação sejam menos sensíveis à perda de seção devido ao processo de corrosão.

Além disso, ao analisar as propriedades mecânicas dos concretos estudados, Capraro (2019) constatou que as séries com menor contaminação de  $SO_3$  (0,5% e 1,0%) foram estatisticamente equivalentes à série de referência (0,0%) em todas as idades, exceto aos 168 dias, quando a série  $SO_3$  (1,0%) apresentou maior resistência. Esse comportamento é atribuído à colmatação dos poros pelos produtos gerados no ataque interno por sulfatos, que aumenta até a completa ocupação dos poros, seguido pelo surgimento de fissuras e diminuição da resistência (OLIVEIRA, 2013; PEREIRA, 2015; CAPRARO, 2019).

Portanto, é provável que a pressão de cristalização nas séries contaminadas com 0,5% e 1,0% não tenha alcançado a resistência à tração do concreto, em ambos grupos (ciclos e imersão). No caso da série com 1,0% na condição submersa aerada, o maior teor de sulfatos em comparação com a série de 0,5% pode ter contribuído

para um refinamento maior da estrutura de poros. Esse processo também é incentivado pela permanência na condição de imersão, que favorece a continuidade da hidratação do cimento, mesmo após a redução do teor de  $\text{SO}_3$  devido à reação com os compostos hidratados, conforme observado por Kheder e Assi (2009).

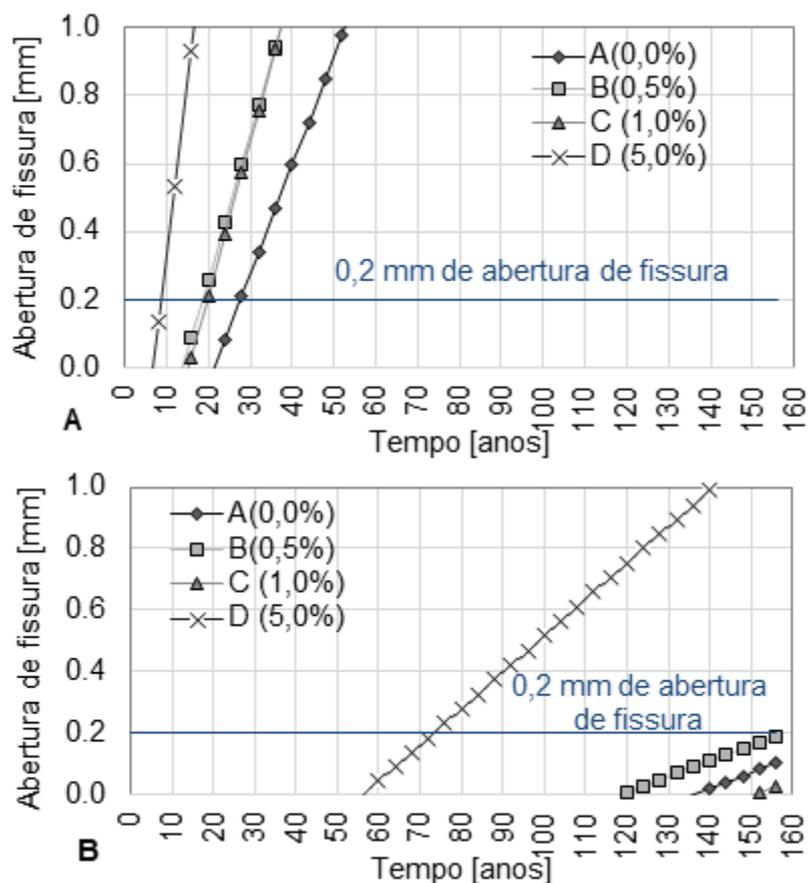
No geral, os concretos sujeitos a ciclos de umedecimento e secagem mostram uma perda de seção crítica mais rápida em comparação com os concretos submersos, segundo os valores de  $i_{\text{corr}}$  aos quatro anos. Isso ocorre devido à maior presença de oxigênio, conforme mencionado por Capraro (2019), que favorece a reação sulfática interna, reduzindo o pH e tornando instável o filme passivador das barras de aço, levando à corrosão e perda de seção. No entanto, aos oito anos, observa-se o contrário, pois as barras dos concretos expostos a ciclos levam mais tempo para perder 10% ou 20% de sua seção em comparação com as barras dos concretos submersos areados.

É importante ressaltar que, tanto nos ciclos como na condição submersa aerada, para as séries com 0,0%, 0,5% e 1,0% de  $\text{SO}_3$ , os valores de  $i_{\text{corr}}$  atingiram a faixa de 0,1-0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  após 800 dias de exposição e permaneceram nessa faixa até o momento do estudo atual, indicando o estado passivo da armadura e baixo risco de corrosão. Isso implica que a seção transversal da barra pode permanecer praticamente intacta por um período significativo, conforme mostrado nas Figuras 76 (b) e 77 (b).

Por outro lado, a série com maior contaminação (5,0% de  $\text{SO}_3$ ) apresentou  $i_{\text{corr}}$  estabilizado acima de 0,5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , mas também mostrou uma tendência a se tornar mais capacitiva ao longo do tempo de monitoramento. A explicação para este comportamento capacitivo pode ser atribuída ao processo de RSI que tende a colmatar poros e fissuras com os produtos expansivos, aumentando a resistividade elétrica dos concretos. Portanto, o tempo necessário para uma perda de 10% da seção excede os 100 anos em ambos os grupos, com base nos valores de  $i_{\text{corr}}$  aos oito anos.

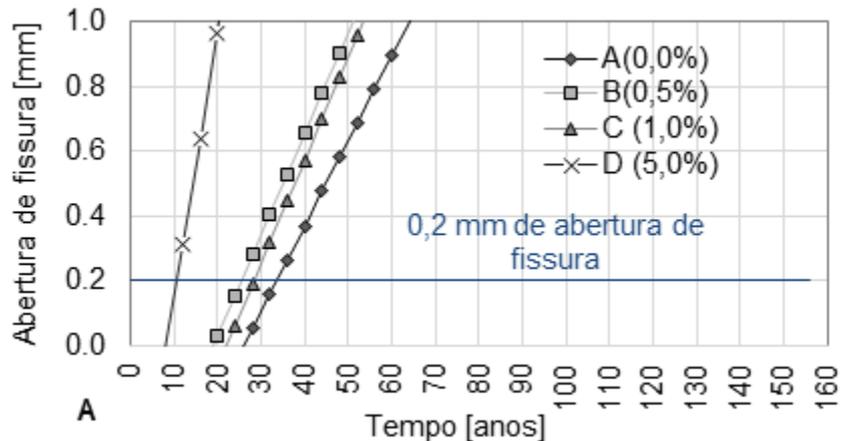
As Figuras 78 e 79 apresentam o tempo para abertura de fissura no concreto armado da condição dos ciclos e submersa aerada, respectivamente. A avaliação foi realizada de acordo com o modelo da Norma Europeia EN 1992-1-1 (CEN, 2004), com um limite de fissura estabelecido em 0,2 mm, conforme os critérios de tolerância da ABNT NBR 6118 (2014).

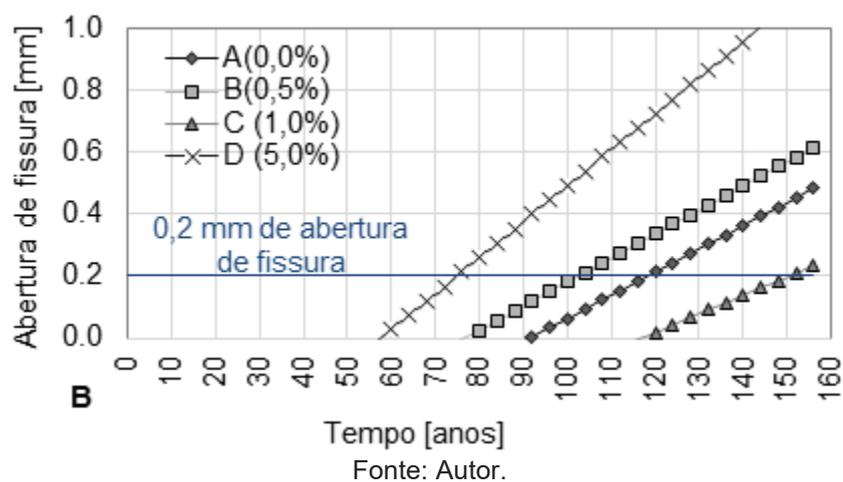
Figura 78: Tempo para abertura de fissura nos concretos submetidos à condição de ciclagem segundo a EN 1992-1-1 (CEN, 2004): (A) com base nos valores de  $i_{corr}$  aos 4 anos; (B) com base nos valores de  $i_{corr}$  aos 8 anos.



Fonte: Autor.

Figura 79: Tempo para abertura de fissura nos concretos submetidos à condição submersa aerada segundo a EN 1992-1-1 (CEN, 2004): (A) com base nos valores de  $i_{corr}$  aos 4 anos; (B) com base nos valores de  $i_{corr}$  aos 8 anos.





A Tabela 29 mostra o tempo para abrir uma fissura, considerando o diâmetro residual [ $\phi_t$ ] das barras conforme o modelo de Rodrigues e Andrade (1990) com dados de  $i_{corr}$  aos 4 e aos 8 anos, para o cálculo de  $P_x$  de acordo com a Equação 22.

Tabela 29: Tempo para abrir uma fissura a partir do valor de  $i_{corr}$  aos 4 e 8 anos.

A partir do valor de $i_{corr}$ aos 4 anos				A partir do valor de $i_{corr}$ aos 8 anos				
Tempo em anos para $w = w(EN\ 1992-1-1)$				Tempo em anos para $w = w(EN\ 1992-1-1)$				
A(0,0%)	B(0,5%)	C (1,0%)	D (5,0%)	A(0,0%)	B(0,5%)	C (1,0%)	D (5,0%)	Condição
21	14	15	7	136	119	151	57	Ciclos
26	19	22	8	91	77	117	58	Submersa
Tempo em anos para $w = 0,2\ mm$				Tempo em anos para $w = 0,2\ mm$				
28	19	20	9	176	159	193	73	Ciclos
34	25	28	11	118	102	150	75	Submersa

Fonte: Autor.

Ao analisar as Figuras 78 (a) e 79 (a) e considerando o tempo necessário em anos para a abertura de fissuras equivalentes às previstas pelo modelo matemático da norma europeia EN 1992-1-1 (CEN, 2004), observa-se que os concretos na condição submersa aerada com teores de 0,0%, 0,5% e 1,0% apresentam um desempenho superior em relação aos concretos sujeitos a ciclos de umedecimento e secagem. Essa conclusão também se aplica ao limite de 0,2 mm de abertura de fissura no concreto armado.

No entanto, ao analisar os valores de  $i_{corr}$  aos 8 anos, observa-se um comportamento oposto, uma vez que a densidade de corrente medida nos concretos da condição submersa aerada é maior do que a  $i_{corr}$  dos concretos sujeitos a ciclos. Esses resultados corroboram as explicações anteriores sobre o processo cíclico de degradação associado à RSI. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que a série com

5% de  $\text{SO}_3$  na condição de ciclos requer menos tempo para o surgimento de fissuras com abertura igual ou superior a 0,2 mm, conforme mostrado na Tabela 29, tanto aos quatro quanto aos oito anos.

É importante entender que as avaliações fundamentadas em modelos de vida útil se baseiam em uma condição momentânea da barra de aço em termos de corrosão e a evolução de um processo de deterioração pode resultar em mudanças relevantes nos parâmetros de entrada nos modelos, sendo necessário um trabalho de reinterpretação das projeções. Um exemplo disso é que as Figuras 78 e 79 fazem projeções sobre a abertura de fissuras por corrosão, que quando ocorrerem devem provocar mudanças nos dados de  $i_{\text{corr}}$  e modificar as projeções de perda de seção ao longo do tempo, representados nas Figuras 76 e 77.

Deve-se destacar também que as projeções realizadas neste trabalho levam em conta corpos de prova de concreto armado com contaminação por mineral sulfetado em condições de evolução de um processo de RSI com reações expansivas que ocorrem ao longo do tempo. Como até os 8 anos de monitoramento, em nenhuma das séries avaliadas existem fissuras que possam ser visualizadas a olho nu, considera-se que em todos os casos o estágio da RSI ainda encontra-se naquele em que existe a formação dos compostos expansivos sendo acomodados na rede de poros do concreto e com base na avaliação por DRI (Damage Rating Index) existe expansão suficiente para a formação de pequena rede de fissuras observadas com o aumento de cerca de 15 X.

Neste contexto, à medida que a reação sulfática interna (RSI) evolui ao longo do tempo, espera-se que seja gerada uma quantidade suficiente de compostos expansivos para ampliar a rede de fissuras na matriz cimentícia. Essas fissuras, inerentes ao processo da RSI, tendem a se ampliar ao longo dos anos e podem alterar os valores de  $i_{\text{corr}}$  (corrente de corrosão), impactando negativamente as projeções de vida útil. É importante ressaltar que essas considerações indicam que o processo de projeção de vida útil deve ser encarado como dinâmico, uma vez que o panorama pode se modificar significativamente, como ilustrado na comparação entre os marcos temporais de 4 e 8 anos de monitoramento.

## 6.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados obtidos neste capítulo permitem elaborar as conclusões a seguir:

- Os concretos mais contaminados apresentaram maior massa em comparação aos menos contaminados. Independentemente da condição de exposição prévia ao atual estudo, não houve mudanças significativas na matriz do material ao longo do tempo, de modo que o processo de perda de água foi similar nos dois grupos, resultando em uma variação de umidade semelhante.
- Os concretos com 5,0% de contaminação mostraram a maior porosidade nos dois grupos (ciclagem e submersão). A série com 1% de  $\text{SO}_3$  foi similar às séries com 0% e 0,5% de  $\text{SO}_3$ , indicando que houve preenchimento de microfissuras e obstrução de poros no concreto com 1% de  $\text{SO}_3$  devido a reações químicas da RSI. Após 8 anos, os concretos de ambos os grupos apresentaram índices de vazios equivalentes, o que também influenciou a variação na umidade dos concretos.
- A capacidade de absorção de água por capilaridade do concreto com 5% de contaminação apresentou diferenças significativas em relação aos concretos com menor teor de contaminação, devido à formação de microfissuras causadas pelo ataque interno de sulfatos e às variações volumétricas dos ciclos de umedecimento e secagem.
- A resistividade elétrica dos concretos mostrou-se inversamente proporcional ao teor de umidade, e indicou um nível insignificante de corrosão. O teor de contaminação não afetou significativamente a resistividade elétrica. Ao longo do tempo, a resistividade elétrica indicou um processo cíclico de deterioração, com preenchimento dos produtos do ataque por sulfato e desenvolvimento de microfissuras devido à pressão de cristalização.
- Os resultados mostram uma correlação linear entre o potencial de corrosão e o teor de umidade do concreto, com coeficientes de correlação entre 56% e 82% em todas as séries. Constatou-se que os valores de  $E_{\text{corr}}$  se tornaram menos eletronegativos com a redução do teor de umidade. Todos os concretos saturados exibiram valores de  $E_{\text{corr}}$  mais negativos que -350 mV, indicando uma probabilidade de corrosão superior a 90% segundo a ASTM C876 (2015). Contudo, não se pode deixar de enfatizar que a classificação da referida norma não é recomendada para a avaliação da corrosão em condições que não sejam de contaminação por cloretos.

- Na condição de semi-saturação (12h), os valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) distinguiram as diferentes séries com base no teor de contaminação nos concretos submetidos à ciclagem, mas não nos concretos submersos. Nos concretos submersos, os valores de  $E_{corr}$  indicaram uma alta probabilidade de corrosão nas séries com menores teores de  $SO_3$ , conforme os critérios da ASTM C876 (2015). Portanto, é necessário verificar experimentalmente a adequação da norma ASTM C876 (2015) para o estudo do comportamento de estruturas afetadas pela RSI em relação à corrosão.
- As medições de densidade de corrente de corrosão foram consistentes em todas as séries dos grupos de ciclos de molhagem e secagem e submersão aerada. Após 8 anos, os valores de densidade de corrente de corrosão foram inferiores a  $0,1 \mu A/cm^2$ , indicando um nível insignificante de corrosão.
- Mudanças nos dados de  $i_{corr}$  podem modificar as projeções de perda de seção ao longo do tempo. Além disso, as fissuras resultantes da reação sulfática interna ao longo dos anos também podem modificar os valores de  $i_{corr}$  e ter um impacto negativo nas projeções de vida útil. É importante ressaltar que o processo de projeção de vida útil é dinâmico e pode sofrer mudanças significativas, como ilustrado na comparação dos marcos temporais de 4 e 8 anos de monitoramento.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESES

As diferentes respostas obtidas nos ensaios realizados, entre as séries consideradas, em ambas temperaturas (20 °C e 40 °C) de exposição, é resultado do teor de contaminação. A reação sulfática interna (RSI) promoveu maior degradação nos concretos contaminados com 5% de SO<sub>3</sub>, devido à menor porosidade, como foi evidenciado. A formação de compostos expansivos foi potencializada pelo aumento do teor de pirita, e o mecanismo de interação entre os íons sulfatos e o cimento Portland gerou expansão, compensando total ou parcialmente a retração química das séries contaminadas.

A exposição à temperatura de 40 °C promoveu maior expansão, evidenciando a influência da temperatura de exposição no mecanismo de degradação pela presença de pirita no interior da matriz cimentícia. Em geral, o procedimento permitiu verificar que as condições de exposição avaliadas: temperatura de 40 °C e imersão em água areada, contribuíram significativamente para o desenvolvimento da reação de oxidação dos sulfetos, liberação dos íons sulfatos e posterior expansão dos corpos de prova, acelerando o processo.

O limite de expansão intermediário (VD [%] > 0,075%) aos 14 dias (2º semana), não resultou adequado para a análise neste trabalho, dados os resultados obtidos. Cabe ressaltar que se trata de um critério utilizado na avaliação da expansão linear em barras de argamassa. Enquanto, o limite inferior (LI – 0,03%) e o superior (LS – 0,1%) aos 90 dias permitiram descrever a variação dimensional registrada em concordância com as condições de exposição e teor de contaminação.

Portanto, em função dos resultados obtidos, vê-se como promissor o estudo de um ensaio de avaliação do potencial deletério de agregados, contaminados por sulfetos, a partir da avaliação da variação dimensional de corpos de prova cimentícios, sujeitos a temperatura de 40°C, imersão total, e oxigênio dissolvido fornecido por meio de bombas de oxigênio.

A porosidade afeta de duas maneiras diferentes o desenvolvimento do ataque interno de sulfatos em função do teor de sulfatos disponíveis nas primeiras idades. A incorporação de ar pode aumentar a capacidade de acomodar fases expansivas diminuindo a taxa de expansão, resultando do ataque de sulfatos internos, se uma quantidade suficiente de poros grandes estiver disponível. Entretanto, quanto maior o teor de sulfatos liberados a partir da oxidação da pirita durante a cura, menor a

permeabilidade da matriz, e isto dificulta fortemente a penetração dos agentes oxidantes.

O entendimento de que a incorporação de ar pode auxiliar promovendo espaços para os produtos expansivos do ataque decorrentes do ataque é de grande valia para situações críticas de utilização de agregados contaminados. Como já mencionado, obras afastadas de grandes centros urbanos passam por dificuldades no que diz respeito a escolha de insumos, assim sendo, a utilização de uma técnica que possibilite o uso de um agregado contaminado, sem prejuízo às propriedades finais do concreto, é um avanço.

As análises visuais, realizadas com o auxílio do microscópio (DRI) e software de análise, permitem identificar e quantificar as manifestações macroscópicas típicas da reação sulfática interna (RSI), como as manchas de ferrugem ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) na superfície dos concretos e argamassas que evidenciam o processo de oxidação do sulfeto mineral ( $\text{FeS}_2$ ), e indicam em qual estágio o ataque de sulfatos está complementando o ensaio de variação dimensional.

O uso do fíler calcário como material cimentício suplementar (MSC) aumentou o teor de vazios na mistura, aumentando a absorção de água por imersão, e capilaridade do material. O uso da relação  $a/agl$  0,60 também contribuiu nesse sentido, no caso desta composição cimentícia ( $150 \text{ kg/m}^3$ ), como demonstrado através do método de empacotamento por via úmida e do ensaio de densidade de massa conforme a norma NBR 13278 (2005). A permeabilidade da matriz definiu o comportamento frente ao ataque. A variação dimensional observada dos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$  contaminados, também chegou a superar o  $LS = 0,10\%$  proposto, validando as condições de exposição avaliadas (imersão em água areada e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A inclusão de 55% de fíler calcário como substituto do cimento resultou em uma diminuição na reserva alcalina da pasta de cimento nos concretos com a composição de 10% CP V ARI + 35% CV + 55% FC. A redução do valor estimado de pH das argamassas dos concretos com consumo de cimento de  $150 \text{ kg/m}^3$ , após a exposição às condições de exposição pré-estabelecidas, confirma a ocorrência do ataque interno de sulfatos.

A resistividade elétrica dos concretos apresentou uma relação inversa com o teor de umidade, indicando um nível insignificante de corrosão, sem ser afetada significativamente pelo teor de contaminação. Ao longo do tempo, observou-se um

processo cíclico de deterioração, com preenchimento dos produtos do ataque por sulfato e desenvolvimento de microfissuras devido à pressão de cristalização.

Com a redução do teor de umidade, os valores de  $E_{\text{corr}}$  se tornam menos eletronegativos. Nos concretos saturados, os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram inferiores a -350 mV, indicando uma alta probabilidade de corrosão. No entanto, é importante ressaltar que a classificação da norma ASTM C876 (2015) não é recomendada para a avaliação da corrosão em condições que não envolvam contaminação por cloretos. Portanto, é necessário realizar verificações experimentais para avaliar a adequação da norma ASTM C876 (2015) no estudo do comportamento de estruturas afetadas pela RSI em relação à corrosão.

As medições de densidade de corrente de corrosão foram consistentes em todas as séries, indicando um nível insignificante de corrosão após 8 anos. Mudanças nos dados de  $i_{\text{corr}}$  podem afetar as projeções de perda de seção ao longo do tempo, e as fissuras resultantes da reação sulfática interna podem ter um impacto negativo nas projeções de vida útil. É importante considerar que o processo de projeção de vida útil é dinâmico e sujeito a mudanças ao longo do tempo.

### 7.1 Sugestões de trabalhos futuros

- A realização do ensaio de variação dimensional em condições de imersão aerada e temperatura de 40°C mostrou-se eficaz para acelerar as reações relacionadas à reação sulfática interna. A utilização da temperatura de 40°C foi um parâmetro interessante que fez uma grande diferença nos resultados. No entanto, é necessário reproduzir a configuração do ensaio utilizado neste estudo para diferentes materiais e níveis de contaminação, a fim de confirmar os parâmetros, que aparentam ser razoáveis.
- É importante avaliar a correlação entre os resultados obtidos em concreto e os resultados correspondentes a argamassa.
- Também deve-se verificar se, com o avanço da reação sulfática interna, os concretos com baixo consumo de cimento e menor reserva alcalina, em comparação com os concretos convencionais, apresentam menor resistência contra o ataque de sulfatos devido à presença de sulfetos de ferro na mistura.
- Além disso, é necessário avaliar a variação dos parâmetros eletroquímicos em relação a níveis ainda menores de umidade. Para isso, pode ser necessário o uso de equipamentos de leitura mais precisos.

## 7.2 Publicações resultantes da atuação no doutorado

As atividades desenvolvidas no presente projeto proporcionaram a transferência de tecnologia por meio de artigos técnicos e científicos submetidos e publicados nos diversos congressos da área e revistas indexadas. Assim como aqueles que estão em desenvolvimento.

### Artigos em evento científico:

Capraro, Ana Paula; Medeiros, Marcelo. H. F.; Pieralisi, Ricardo; Calvo, Analiet. Corrosão de armaduras em concretos contaminados com pirita – Uma questão de ataque por sulfato interno (ASI). Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções – CBPAT 2020. 15 al 17 de abril. Fortaleza – CE. (Publicado)

Marcelo Medeiros; Eloise Langaro; Marcella Amaral; Analiet Calvo. Aprendizagem baseada em problemas: uma experiência no ensino de patologia e reabilitação de estruturas. Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções – CBPAT 2020. 15 al 17 de abril. Fortaleza – CE. (Publicado)

Andrade, Théo F.; Calvo Valdés, Analiet; Capraro, Ana Paula; F. Medeiros, Marcelo H. Corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado em processo de reação expansiva por reação sulfática interna. 75º reunião anual da Sociedade Brasileira para o progresso da ciência (SBPC). 23 a 29 de julho. Curitiba, 2023. (Aprovado para publicação)

### Artigos em periódicos:

Pontes, C. V.; Réus, G. C.; Valdés, A. C.; Medeiros, M. H. F. Procedimento para detectar a penetração de cloretos com nitrato de prata em concreto carbonatado. REVISTA ALCONPAT, v. 11, p. 76-88, 2021. (Publicado)

Calvo Valdés, Analiet; F. Medeiros, Marcelo H. ; Macioski, Gustavo. Sensor de corrosão para monitoramento de estruturas de concreto armado: Testes em corpos de prova de concreto armado. REVISTA ALCONPAT, v. 11, p. 64-87, 2021. (Publicado)

Berenguer, Romildo ; Lima, N. ; Valdés, A. C. ; Medeiros, M. H. F. ; Lima, N. B. D. ; Delgado, J. M. P. Q. ; Silva, F. A. N. ; Azevedo, A. C. ; Guimaraes, A. S. ; Rangel, B. Durability of Concrete Structures with Sugar Cane Bagasse Ash. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING (ONLINE), v. 2020, p. 6907834, 2020. (Publicado)

Nardino, C.; Valdés, A. C.; Pieralisi, R.; Medeiros, M. H. F. Previsão de vida útil de estruturas por modelos matemáticos e carbonatação natural. Revista técnico científica do CREA-PR, v. Setembro, p. 1-16, 2019. (Publicado)

## 8. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 11768 (2018): Additives for Portland Cement Concrete.

ABNT NBR 13278 (2005): Mortar for Masonry and Rendering - Determination of Bulk Density and Air Content.

ABNT NBR 13583 (2014): Determination of Dimensional Variation of Portland Cement Mortar Bars Exposed to Sodium Sulfate Solution.

ABNT NBR 15577-4 (2018): Aggregates - Alkali-Aggregate Reactivity. Part 4: Determination of Expansion in Mortar Bars by Accelerated Method 2018.

ABNT NBR 15577-6 (2018): Aggregates - Alkali-Aggregate Reactivity. Part 6: Determination of Expansion in Concrete Prisms. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT NBR 15577-7 (2018): Determination of Expansion in Concrete Prisms by Accelerated Method, 2018.

ABNT NBR 16697 (2018): Portland Cement - Requirements.

ABNT NBR 248 (2003): Aggregates - Determination of Particle Size Distribution.

ABNT NBR 5738 (2019): Concrete - Procedure for Casting and Curing of Test Specimens, 2019.

ABNT NBR 5739 (2018): Concrete - Compression Test of Cylindrical Test Specimens.

ABNT NBR 6118 (2014): Design of Concrete Structures - Procedure.

ABNT NBR 7211 (2022): Aggregates for Concrete - Specification.

ABNT NBR 9833 (2009): Fresh Concrete - Determination of Specific Mass, Yield, and Air Content by Gravimetric Method.

ACI 201-R1 (1991): Guide for Conducting a Visual Inspection of Concrete in Service. Detroit – USA, 2008.

ASTM C1012-4 (2020): Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution.

ASTM C1038 (2019): Standard Test Method for Expansion of Hydraulic Cement Mortar Bars Stored in Water.

ASTM C1157-08a (2018): Standard Performance Specifications for Hydraulic Cement.

ASTM C1260 (2005): Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).

ASTM C1293 (2015): Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM C876 (2015): Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. Philadelphia, 2015.

ASTM D4972 (2019): Standard Test Methods for pH of Soils.

ASTM F710 (2022): Standard Practice for Preparing Concrete Floors to Receive Resilient Flooring.

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

Araujo, A. Estudo de corrosão em estruturas de concreto. Instituto de pesquisas tecnológicas. Rio de Janeiro, 2013.

Ayora, C.; Servando Chinchón Yepes; Antonio Aguado; Francesc Gispert Guirado. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: Thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain. Cement and Concrete Research. Vol. 28, Issue 4, p 591-603, 1998.

Aguado, A.; Rodrigues-Ferran; A., Casanova, I.; Agulló, L. Modelling time evolution of expansive phenomena in concrete dams as a decision-making tool. Commission Internationale des Grandes Barrages, Montreal. Vol., 30. 2003.

Aguado, A.; Agulló, L.; Cánovas, M.F.; Salla, J.M. Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón. Madrid, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 1996.

Ahmed M. Diab; ABD Elmoaty M. ABD ELMOATY; Ayman A. ALY. Long term study of mechanical properties, durability and environmental impact of limestone cement concrete. Alexandria Engineering Journal. Vol. 55 (2), p 1465-1482, 2016.

ANDRADE, J. J. O. Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

Andrade, C.; Alonso, C.; Garcia, M. Oxygen Availability in the Corrosion of Reinforcements. Advances in Cement Research. Vol. 3, n. 11, p. 127-132, 1990.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. Construction and Building Materials. Vol. 15, No. 2-3, p.141-145, 2001.

Alonso C.; C. Andrade; C. Argiz; B. Malric. Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, Cement and Concrete Research. Vol. 26, p. 405–415, 1996.

A. Abdelatif; J. Ozbolt; S. Gambarelli. 3D finite element modelling of corrosion of lap splice joints in concrete. Construction and Building Materials. Vol. 169, p. 124–131, 2018.

Araiza, R. Castillo; B. Fournier; J. Duchesne; A. Rodrigues. Electrochemical activation of oxidation of sulfide-bearing aggregates in concrete specimens. *Cement and Concrete Research*. Vol. 170, No. 107186, 2023.

Aguiar, Isaia Gustavo de.; Rizzatti, Eduardo. O Filer Calcário no Concreto: Uma Revisão. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Ano 05, Edição 12, Vol. 15, p. 132-172. Dezembro de 2020.

Aldjia, Boutiba; Chaid Rabah; Moulez Laurent; Jauberthie Raoul. Effect of sulfur aggregates on mechanical resistance and durability for SFRHPC with the addition of slag. *MATEC Web of Conferences*, 11, 03005, 2014.

ATIS, C.D. Heat evolution of high-vol. fly ash concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 32, p. 751–756, 2002.

Alexander, M.; S. Mindess. *Aggregates in concrete*, Taylor & Francis, New York (2005).

Anovitz, S. Emmanuel, L.M.; R.J. Day-Stirrat, Effects of coupled chemo-mechanical processes on the evolution of pore-seize distribution in geological media. *Rev. Mineral. Geochem*. Vol. 80, p. 45-60, 2015.

Andrade, C.; Martínez, I. Calibration by gravimetric losses of electrochemical corrosion rate measurement using modulated confinement of the current. *Materials and Structures*. Vol. 38, p.833-841, 2005.

Andrade, C.; Alonso, C. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures*. Vol. 37, n. 9, p. 623-643, 2004.

Andrade, C.; Alonso, C.; Molina, F. J. Cover cracking as a function of bar corrosion: Part 1-experimental test. *Materials and Structures*. Vol. 26, p. 453–464, 1993.

Bérard J.; R. Roux; M. Durand. Performance of concrete containing a variety of black shale. *Can. J. Civ. Eng.* Vol. 2, p 58–65, 1975.

Belzile, N.; Chen, Y. W.; Cai, M. F.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 84, p 65–76, 2004.

Bosch, F. P. Estudio del diagnóstico y del tratamiento de presas de hormigón con expansiones. Projecte o tesina d'especialitat. Escola Tècnica superior d'Enginyers de Camins, Canls i Ports de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2009.

Blanco, A.; F. Pardo-Bosch; S. Cavalaro; A. Aguado. Lessons learned about the diagnosis of pathologies in concrete dams: 30 years of research and practice. *Construction and Building Materials*. Vol. 197, p 356-368, 2019.

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

Brunetaud, X.; Khelifa, M. R.; Al-Mukhtar, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 34, p. 370–376, 2012.

Behnood, Ali; Kim Van Tittelboom; Nele De Belie. Methods for measuring in concrete: A Review. *Construction and Building Material*. Vol. 105, p 176-188, 2016.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 1992-1-1. (2004): Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings: Brussels, Belgium.

COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON - CEB. Diagnosis and assessment of concrete structures. Lausanne, 1991.

CSA A23.1/A23.2 (2019): Concrete Materials and Methods of Concrete Construction/Test Methods and Standard Practices for Concrete. Canada, 2019.

CSA A23.2-25a (2004): Detection of Aggregates Susceptible to Alkali-Silica Reaction by Accelerated Expansion of Mortar Bars.

Capraro, Ana Paula Brandão; Gustavo Macioski; Marcelo Henrique Farias de Medeiros. Effect of aggregate contamination with pyrite on reinforcement corrosion in concrete. *Engineering Failure Analysis*. Vol. 120, No. 105116. 2021.

Capraro, Ana Paula Brandão. Ataque Interno de Sulfatos: Mudanças nas propriedades de compostos cimentícios. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, UFPR. 2019.

Capraro, A. P. Brandão; M. H. F. de Medeiros; J. H. Filho; M. O. G. P. Bragança; K. F. Portella; I. C. de Oliveira. Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato. *ALCONPAT*. Vol.n 7 (2), p. 119 – 134, 2017(a).

Capraro, Ana Paula Brandão; Vinicius Braga; Marcelo Henrique Farias de Medeiros; Juarez Hoppe Filho; Mariana O. G. P. Bragança; Kleber Franke Portella; Isabela Cristina de Oliveira. Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite. *Revista Journal of Building Pathology and Rehabilitation*. ISSN: 2365- 3159 (Print) 2365-3167 (Online), Julio de 2017.

Capraro, Ana Paula Brandão. Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação de sulfetos. Tese de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, UFPR. 2016.

Campos, A.; C.M. López; A. Aguado. Diffusion–reaction model for the internal sulfate attack in concrete. *Construction and Building Materials*. Vol. 102, p 531-540, 2016.

Campos, A.; C.M. López; A. Blanco; A. Aguado. Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam. *Construction and Building Materials*. Vol. 166, p 668-683, 2018.

Cheng Yu; Wei Sun; Karen Scrivener. Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution. Author links open overlay panel. Cement and Concrete Research. Vol. 72, p 37-47, 2015.

Chen D.; X. Yu; M. Guo; Y. Liao; F. Ouyang, Study on the mechanical properties of the mortars exposed to the sulfate attack of different concentrations under the triaxial compression with constant confining pressure. Construction and Building Materials. Vol. 146, p. 445–454, 2017.

Casanova, I.; Agull, L.; Aguado, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model. Cement and Concrete Research. Vol. 26 (7), p 993-998, 1996.

Casanova, I.; Aguado, A.; Agulló, L. Aggregate Expansivity due to sulfite oxidation. Physico-chemical modeling of sulfate attack. Cement and Concrete Research. Vol. 27 (11), p.1627-1632, 1997.

Centurione, S. L.; Kihara, Y.; Battagin, A. F. Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. In: 47o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais. João Pessoa. 2003.

Chinchón-Payá S.; A. Aguado; S. Chinchón. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. Engineering Geology. Vol. 127, p 75 – 80, 2012.

Chinchón J.S.; A. Lopez; X. Querol; C. Ayora. La Cantera de Mont Palau I: influencia de la mineralogía de los áridos en la durabilidad del hormigón. Ing. Civil. Vol. 72, p 79–88, 1990.

Chinchón J.; A. Lopez; J. Soriano; E. Vazquez. La Cantera de Mont Palau II: Formación de Compuestos Expansivos Generados en la Reacción Árido-Hormigón, Ing. Civil. Vol. 72, p 109–113, 1990.

Czerewko, M. A., Cripps, J. C. Sources of sulfur species – Identification and quantification. Thaumassite and other forms of concrete deterioration and protection. Halifax Hall: University of Sheffield. 1999.

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

Chuanbei Liu; Jianming Gao; Fei Chen; Yasong Zhao; Xuemei Chen; Zhizhang He. Coupled effect of relative humidity and temperature on the degradation of cement mortars partially exposed to sulfate attack. Construction and Building Materials. Vol. 216, p 93-100, 2019.

Camanducaia, Laura P. M.; Nathalia C. S. Santos; Ronaldo A. Medeiros-Junior. Mitigation potential of sulfate-resistant Portland cement for internal sulfate attack. Journal of Building Pathology and Rehabilitation (2022) 7:11.

Crussels-Girona, M. Diagnóstico y análisis estructural de patologías en presas de hormigón - Aplicación a la presa de Mequinenza. 105 pp. Tese (Doutorado) -

Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2010.

Colman, C., Bulteel, D., Thiery, V., Rémond, S., Michel, F. and Courard, L. Internal sulfate attack in mortars containing contaminated fine recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials*, Vol. 272, p. 121851, 2021.

Carmona, T. G. Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas a carbonatação. Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

Castellote, M.; Alonso, C.; Andrade, C.; Chadbourn, G. A.; Page, C. L. (2001), Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests. Elsevier. *Cement and Concrete Research*. Vol. 31, Issue 4, p. 621-625, 2001.

Castro-Borges, P.; Ordaz, J.M. Corrosion Performance of Concrete Columns after Localized Repairs in a Tropical Coastal Environment. *Corrosion*. Vol. 65, No.2, p. 118-125, 2009.

Castro-Borges, P; Torres-Acosta, A; Balancanzapata, M.; Lopez-Gonzalez, A. Análisis de daños por la interacción de cargas ambientales y estructurales en una subestructura marina. *Revista de la Construcción*. Vol. 11, No. 3, p. 88-98, 2012.

Chies JA; AB Rohden; LCP Silva Filho. Tratamento superficiais em corpos de prova de concreto submetidos à compressão. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*. Vol. 7, p. 775 - 800, 2014.

Chang, Z. T.; Song, X. J.; Munn, R.; Marosszeky, M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35, p. 1486-1494, 2005.

Cihangir, F.; B. Ercikdi; A. Kesimal; A. Turan; H. Deveci. Utilisation of alkali activated blast furnace slag in paste backfill of high sulfide mill tailings: effect of binder type and dosage. *Miner. Eng.* Vol. 30, p. 33–43, 2012.

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

Dobrovolski, M. E. G.; Munhoz, G. S.; Pereira, E.; Medeiros-Junior, R. A. Effect of crystalline admixture and polypropylene microfiber on the internal sulfate attack in Portland cement composites due to pyrite oxidation. *Construction and Building Materials*. Vol. 308, 125018, 2021.

Dobrovolski, M. E. G. Ataque interno por sulfatos em argamassas de cimento portland: efeito de adição cristalizante e microfibra de polipropileno. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia da Construção Civil, sob área de concentração em Materiais, pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia da Construção Civil da Universidade Federal do Paraná. 2021.

Ding, Q.; Yang, J.; Hou, D.; Zhang, G. Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and

molecular dynamics study. *Construction and Building Materials*. Vol. 169, p. 601-611, 2018.

Duchesne, J.; Fournier, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. *Journal of Civil Engineering and Architecture*. Vol. 7 (8), p. 922-931, 2013.

Divet, L. Les réactions sulfatiques internes au béton, Contribution a l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite. Paris, Doctoral thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2001.

Sun, D.; Wu, K.; Shi, H.; Miramini, S.; Zhang, L. Deformation behaviour of concrete materials under the sulfate attack. *Construction and Building Materials*. Vol. 210, p. 232-241, 2019.

Duchesne, J.; Berube, M. A. Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*. Vol. 24, p. 456-462, 1994.

Dong, Q.; Liang, B.; Jia, L.; Jiang, L. Effect of sulfide on the long-term strength of lead-zinc tailings cemented paste backfill. *Construction and Building Materials*. Vol. 200, p. 436-446, 2019.

Dhir, R. K.; Limbachiya, M. C.; McCarthy, M. J.; Chaipanich, A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction. *Materials and Structures*. Vol. 40 (5), p. 459-473, 2007.

EHE-08 (1999): "Spanish Regulation on Structural Concrete".

Ercikdi, B.; Kesimal, A.; Cihangir, F.; Deveci, H.; Alp, I. Cemented paste backfills of sulphide-rich tailings: Importance of binder type and dosage. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 31 (4), p. 268-274, 2009.

Elmoaty, A. M. Four-years carbonation and chloride induced steel corrosion of sulfate-contaminated aggregates concrete. *Construction and Building Materials*. Vol. 163, p. 539-556, 2018.

Ez-zaki, H.; Bellotto, M.; Artioli, G.; Valentini, L. Influence of supplementary cementitious materials on factors controlling the fresh state of hydraulic binders. *Materials*. Vol. 58, p. 1169-1173, 2022.

Elsener, B.; Andrade, C.; Gulikers, J.; Polder, R.; Raupach, M. Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures. *Materials and Structures*. Vol. 36, p. 461-471, 2003.

Foradada, J. S. Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón. Minor thesis - Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha, 2005.

Feng, P.; Liu, J.; She, W.; Hong, J. A model investigation of the mechanisms of external sulfate attack on portland cement binders. *Construction and Building Materials*. Vol. 175, p. 629-642, 2018.

Flatt, R. J.; Scherer, G. W. Thermodynamics of crystallization stresses in DEF. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 38, p. 325-336, 2008.

Fonseca, D. S.; Bacic, I. R. "Enxofre". In: *Sumário Mineral 2014*. p. 577-590, 2014. Disponível em: [https://sistemas.dnppm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4005](https://sistemas.dnppm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4005). Acessado em maio de 2015.

Feliu, S.; González, J. A.; Miranda, J. M.; Feliu, V. Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. *Corrosion Science*. Vol. 47, No. 1, p. 217-238, 2005.

FitzGerald, S. A.; Neumann, D. A.; Rush, J. J.; Bentz, D. P.; Livingston, R. A. Estudo in situ de espalhamento quase elástico de nêutrons da hidratação do silicato tricálcico. *Chem. Mater*. Vol. 10 (1), p. 397-402, 1998.

Fung, W. W. S.; Kwan, A. H. K. Role of water film thickness in rheology of CSF mortar. *Cement & Concrete Composites*. Vol. 32, Issue 4, p. 255-264, 2010.

González, J. A.; Feliú, S.; Rodríguez, P.; Ramírez, E.; Alonso, C.; Andrade, C. Some questions on the corrosion of steel in concrete – Part I: when, and how much steel corrodes. *Materials and Structures*, vol. 29, no. 1-2, pp. 40-46, Jan-Feb 1996.

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

Gomides, M. J.; Hasparyk, N. P.; Andrade, M. A. S.; Bittencourt, R. M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. In: *XXVI Seminários Nacionais de Grandes Barragens*, Goiânia, 2005.

Gomides, M. J.; Hasparyk, N. P.; Andrade, M. A. S.; Bittencourt, R. M. Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. In: *Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica, IV*, Araxá, 2007.

Gomides, M. J.; Dal Molin, D. C. C.; Rêgo, J. H. S. Effect of the incorporation of aggregates with high sulfide content on the mechanical and microstructural properties of concrete with slag cement. *Revista Materia*, vol. 22, no. 3, 2017.

Genovés, V.; Vargasa, F.; Gosálbez, J.; Carriónb, A.; Borrachero, M. V.; Payá, J. Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulfate attack of cement-based materials. *Materials and Design*, vol. 125, pp. 46-54, 2017.

Grubb, J. A.; Limaye, H. S.; Kakade, A. M. Testing pH of concrete. Need for a standard procedure. In: *ACI Fall 2004 Convention*, San Francisco, CA, Apr 2007.

Ghrici, M.; Kenai, S.; Said-Mansour, M. R. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 7, pp. 542-549, 2007.

Guemmedi, Z.; Resheidat, M.; Chabil, H.; Toumi, B. Modeling the influence of limestone filler on concrete: a novel approach for strength and cost. *Jordan J. Civil Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 158-171, 2009.

Goni, S.; Andrade, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. *Cement and Concrete Research*, vol. 20, no. 4, pp. 525-539, 1990.

Goto, H.; Braga, V. S.; Capraro, A. P. B.; Medeiros, M. H. F.; Bragança, M. O. G. P.; Portella, K. F.; Oliveira, I. C. Physicochemical evaluation of oxidation of diabase aggregates with sulfide minerals: influence of particle size, pH of the medium and pyrite concentration. *Journal of Building Rehabilitation*, vol. 1, no. 8, pp. 1-10, 2016.

Goto, H.; Medeiros, B. L.; Medeiros, M. H. F.; Bragança, M. O. G. P.; Portella, K. F.; Oliveira, I. C.; Bronholo, J. L. Non-destructive evaluation of internal sulfate attack in concrete core samples from a dam. *Revista Técnico-Científica do CREA-PR - Ed. Especial - Setembro de 2017 - Página 1 de 20*, 2017.

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

Guirguis, B.; Shehata, M. H.; Duchesne, J.; Fournier, B.; Durand, B.; Rivard, P. The application of a new oxidation mortar bar test to mixtures containing different cementing systems. *Construction and Building Materials*, vol. 173, pp. 775–785, 2018.

Grdic, Z.; Toplicic-Curcic, G.; Despotovic, I.; Ristic, N. Properties of self-compacting concrete prepared with coarse recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, vol. 24, pp. 1129–1133, 2010.

Gesoglu, M.; Güneyisi, E.; Nahhab, A. H.; Yazıcı, H. The effect of aggregates with high gypsum content on the performance of ultra-high strength concretes and Portland cement mortars. *Construction and Building Materials*, vol. 110, pp. 346-354, 2016.

Gu, P.; Beaudoin, J. J. Obtaining Effective Half-Cell Potential Measurements. Reinforced Concrete Structures. *Construction Technology Update No. 18*. Institute for Research in Construction. Hakkarainen, T.; Ylasaari, S. in Ailor, E. H. (1982), *Atmospheric Corrosion*, ed., Wiley, New York.

Gjorv, O.; Vennesland, O.; El-Abd, A. H. S. Diffusion of Dissolved Oxygen through Concrete. *Materials Performance*, vol. 25, pp. 39-44, 1986.

Godinho, J. P.; Medeiros, M. H. F. Biogenic sulfur attack in a reinforced concrete sewage treatment plant. Re-visited mechanism and rehabilitation proposal. *Engineering Failure Analysis*, vol. 124, p. 105354, 2021.

Godinho, J. P. Efeito de cristalizantes na durabilidade do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico biogênico gerado em estação municipal de tratamento de esgotos sanitários. Dissertação de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

Guevara, L. R. Z. Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Gowers, K. R.; Milliard, S. G. Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using Wenner technique. *ACI Materials Journal*, vol. 96, pp. 536-541, 1999.

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

Hasparyk, N. P.; Nascimento, J. F. F.; Andrade, M. A. S.; Bittencourt, R. M.; Andrade, W. P. Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos. In: 15a. Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales. Santa Fé, Argentina, 2003.

Hasparyk, N. P.; Muniz, F. C.; Armelin, J. L.; Nascimento, J. F. F.; Santos, M. C.; Bittencourt, R. M.; Andrade, W. P.; Carasek, H.; Cascudo, O.; Minicucci, L. A. Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto. In: 44o Congresso Brasileiro do Concreto. Belo Horizonte, 2002.

Hasparyk, N. P.; Gomides, M. J.; Andrade, M. A. S. Estudo em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 47o. Recife, 2005.

Hasparyk, N. P.; Nascimento, J. F. F.; Andrade, M. A. S.; Bittencourt, R. M.; Andrade, W. P. Estudos de laboratório com concreto contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos. In: 47º IBRACON – Congresso Brasileiro do concreto. Olinda, Brasil, 2005. (b)

Hoppe Filho, J.; Souza, D. J.; Medeiros, M. H. F.; Pereira, E.; Portella, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. *Cerâmica*, São Paulo, v. 61, p. 168-177, 2015.

Hoppe Filho, J.; Rodrigues, CS; Ribeiro, LSOP et al. Avaliação de métodos de secagem de amostras para determinação da porosidade aparente e estimativa do grau de hidratação de pastas de cimento Portland. *J Build Rehabil*, v. 6(1) 2021.

Hasan Sahan Arel; Blessen Skariah Thomas. The effects of nano - and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks. *Results in Physics*. V. 7, pp. 843-851, 2017.

Hossack, Ashlee M.; Thomas, Michael D. A. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Cement and Concrete Research*, v. 73, pp. 136-142, 2015.

Hagerman, T.; Roosaar, H. R. Kismineralens skadeinverkan på betong, *Betonw*, v. 2, pp. 151–161, 1955.

Hyung, H. J. H.; Jung, Y. S.; Cho, Y. G. Thermal crack control in mass concrete structure using an automated curing system. *Automation in Construction*, v. 45, pp. 16-24, September 2014.

Helene, P. R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. 231f. Tese (Livre docência) – University of São Paulo (USP), São Paulo, 1993.

Helene, P.; Pereira, F.; Castro, P. Performance of a 40-Year-Old Concrete Bridge with Embedded, Prestressed Galvanized Strands. *Materials Performance*. Vol. 43, No.10, p. 42-45, 2006.

Helene, P.; Andrade, T. W. C. O. Concreto de cimento Portland. In: G. C. Isaia (Org.). *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 1ª ed. vol. 2. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2007, pp. 905-944.

Haufe, J.; Vollpracht, A. Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*. Vol. 116, p. 81-88, 2019.

Hachem, R. E.; Rozier, E.; Grondin, F.; Loukili, A. Análise multicritério do mecanismo de degradação de argamassas à base de cimento Portland expostas ao ataque externo por sulfatos. *Cement and Concrete Research*. Vol. 42, p. 1327-1335, 2012.

Ikumi, Tai; Segura, Ignacio; Cavalaro, Sergio H.P. Influence of early sulfate exposure on the pore network development of mortars. *Construction and Building Materials*. Vol. 143, p. 33-47, 2017.

Ikumi, T.; Cavalaro, S.H.P.; Segura, I.; de la Fuente, A.; Aguado, A. Simplified methodology to evaluate the external sulfate attack in concrete structures. *Materials and Design*. Vol. 89, p. 1147-1160, 2016.

Ikumi, T.; Cavalaro, S.H.P.; Segura, I.; Aguado, A. Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling. *Cement and Concrete Research*. Vol. 63, p. 105-116, 2014.

Ikumi, Tai; Cavalaro, Sergio H.P.; Segura, Ignacio. The role of porosity in external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 97, p. 1-12, 2019.

Janzen, Michael P.; Nicholson, Ronald V.; Scharer, Jeno M. Cinética da reação da pirrotita: taxas de reação para oxidação por oxigênio, ferro férrico e para dissolução não oxidativa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 64, p. 1511-1522, 2000.

Jiang, L.; Niu, D. Study of deterioration of concrete exposed to different types of sulfate solutions under drying-wetting cycles. *Construction and Building Materials*. Vol. 117, p. 88–98, 2016.

Jeyakaran, Thuraisingam; Pornsiri, Niraporn; Saengsoy, Warangkana; Tangtermsirikul, Somnuk. Test methods for performance-based evaluation of concrete containing iron sulfide-bearing aggregates: Development and application. *Results in Engineering*. Vol. 18, No. 101068, 2023.

Juenger, M.C.G.; Siddique, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 78, p. 71–80, 2015.

Juenger, M.; Jennings, H. Effects of high alkalinity on cement pastes. *ACI Materials Journal*, Vol. 98a, p. 251–255, 2001.

Jaśniok, T.; Słomka-Słupik, B.; Zybura, A. The concrete reinforcement chloride corrosion, immediately after its initiation. *Cem Wapno Beton*. Vol. 3, p. 158-165, 2014.

Jiansen, Yang; Wang Peiming; Li Haoxin; Yang Xu. Sulfate attack resistance of air-entrained silica fume concrete under dry-wet cycle condition. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* www.jwutms.net Aug.2016.

Khelil, N. et al. Development of an accelerated test for Internal sulfate attack study. *Université de Toulouse, France*, 2014.

Klein, C.; Dutrow, B. *Manual de ciência dos minerais*. Editora Bookman, Ed. 23, p. 716. Porto Alegre, 2012.

Klein, N.S.; Cavalaro, S.; Aguado, A.; Segura, I.; Toralles, B. The wetting water in cement-based materials: Modeling and experimental validation. *Construction and Building Materials*, Vol. 121, p. 34–43, 2016.

Kheder, G.F.; Assi, D.K. Limiting total internal sulphates in 15-75 MPa concrete in accordance to its mix proportions. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 43(1-2), p. 273-281, 2010.

Klemczak, B.; Batog, M.; Pilch, M.; Zmij, A. Analysis of cracking risk in early age mass concrete with different aggregate types. *Procedia Engineering*, Vol. 193, p. 234–241, 2017.

Krstulovi, P.; Kamenk, N.; Popovi, K. A new approach in evaluation of filler effect in cement effect on strength and workability of mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, p. 721-727, 1994.

Knop, Y.; Peled, A. Packing density modeling of blended cement with limestone having different particle sizes. *Construction and Building Materials*, Vol. 102, p. 44–50, 2016.

Kwan, A.K.H.; Chan, K.W.; Wong, V. *Powder Technology*, Vol. 237, p. 172, 2013.

Kwan, A.K.H.; Chen, J.J. Roles of packing density and water film thickness in rheology and strength of cement paste. *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 10, p. 332-344, 2012.

Kwan, A.K.H.; Wong, H.H.C. Effects of packing density, excess water and solid surface area on flowability of cement paste. *Advances in Cement Research*, Vol. 20, No. 1, p. 1–11, 2008.

Krishnan, N.; Kamde, D.K.; Veedu, Z.D.; Pillai, R.G.; Shah, D.; Velayudham, R. Long-term performance and life-cycle-cost benefits of cathodic protection of concrete

structures using galvanic anodes. *Journal of Building Engineering*, Vol. 42, p. 102467, 2021.

Koch, G.; Varney, J.; Thompson, N.; Moghissi, O.; Gould, M.; Payer, J. NACE International impact report: International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. NACE International, Houston, TX, USA, Tech. Rep, 2016.

Koga, G.Y.; Albert, B.; Roche, V.; Nogueira, R.P. A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimite-Ferrite and Portland cement mortars. *Electrochimica Acta*, Vol. 261, p. 66-77, 2018.

Li, Zhanzhao; Kaladharan, Gopakumar; Bentivegna, Anthony; Radlinska, Aleksandra. *Cement*, Vol. 12, No. 100059, 2023.

Lima, A. L. C. Influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais. Dissertação (Mestrado Profissional). Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

Liu, L.; Fang, Z.; Qi, C.; Zhang, B.; Guo, L.; Song, K.I. Numerical study on the pipe flow characteristics of the cemented paste backfill slurry considering hydration effects. *Powder Technology*, Vol. 343, p. 454–464, 2019. (a)

Lee, H.; Cody, R. D.; Cody, A. M.; Spry, P. G. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, p. 332-343, 2005.

Li, L.; Sagüés, A.A.; Poor, N. In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29 (3), p. 315–321, 1999.

Leemann, A.; Lothenbach, B.; Thalmann, C. Influence of superplactizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, p. 344–350, 2011.

Li, L.; Nam, J.; Hartt, W.H. Ex situ leaching measurement of concrete alkalinity. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35 (2), p. 277–283, 2005.

Liu, W.; Huang, R.; Fu, J.; Tang, W.; Dong, Z.; Cui, H. Discussion and experiments on the limits of chloride, sulfate and shell content in marine fine aggregates for concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 159, p. 725–733, 2018. (a)

Liu, T.; Qin, S.; Zou, D. Experimental investigation on the durability performances of concrete using cathode ray tube glass as fine aggregate under chloride ion penetration or sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 163, p. 634–642, 2018. (b)

Liu, L.; Xin, J.; Huan, C.; Qi, C.; Zhou, W.; Song, K.-I. Pore and strength characteristics of cemented paste backfill using sulphide tailings: Effect of sulphur content. *Construction and Building Materials*, Vol. 237, 2020.

Liu, L.; Zhu, C.; Qi, C.; Zhang, B.; Song, K.-I. A microstructural hydration model for cemented paste backfill considering internal sulfate attacks. *Construction and Building Materials*, Vol. 211, p. 99-108, 2019.

Lumley, J.S.; Gollop, R.S.; Moir, G.K.; Taylor, H.F.W. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26 (1), p. 139–151, 1996.

Li, L.G.; Kwan, A.K.H. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 60, p. 17–24, 2015.

Liam, K.C.; Roy, S.K.; Wood, D.O.N. Chloride ingress measurements and corrosion potential mapping study of a 24-year-old reinforced concrete jetty structure in a tropical marine environment. *Magazine of Concrete Research*, Vol. 44, No.160, p. 205-215, 1992.

Lugg, Andrew; Probert, Doug. 'Mundic'-type problems: a building material catastrophe. *Construction and Building Materials*, Vol. 10, Issue 6, p. 467-474, 1996.

Lin, L.; Dejian, S.A.; Huisu, C.B.; Wenxiang, X.C. Aggregate shape effect on the diffusivity of mortar: a 3D numerical investigation by random packing models of ellipsoidal particles and of convex polyhedral particles. *Computers and Structures*, Vol. 144, p. 40–51, 2014.

Linares, Alemparte P.; Andrade, C.; Baza, D. Porosity and electrical resistivity – based empirical calculation of the oxygen diffusion coefficient in concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 198, p. 710–717, 2019.

Leelalerkiet, V.; Kyung, J.; Ohtsu, M.; Yokota, M. Analysis of half-cell potential measurement for corrosion of reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 18, p. 155–162, 2004.

Marciano, Z. A. N. Desenvolvimento de um Método Acelerado para Avaliação da Resistência de Argamassas de Cimento Portland Expostas à Solução de Sulfato de Sódio. 1993. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

El-Mosallamy, Mona; Medhat H. Shehata. Sulphide oxidation mortar tests for evaluation of the oxidation potential of sulphide-bearing aggregate. *Construction and Building Materials*, Vol. 264, No. 120627, 2020.

Martínez, J.M.; Aguado, A.; Agulló, L.; Vázquez, E. Diagnosis of the behaviour of the Graus and Tabescan dams. In: *Proceedings of the Seventeenth International Congress on Large Dams*, Vienna, 1991.

Martínez, I.; Andrade, C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 31(8), p. 545–554, 2009.

Moura, A. C. Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas, Tesis doctoral - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha, 2012.

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 669 p. ISBN 978-85-98576-12-1.

Maia, Lino; Alves, Sergio. Low durability of concrete elements due to steel corrosion – cases wherein the steel reinforcing bars acted as an internal clock bomb. In: 2nd International Conference on Structural Integrity (ICSI). Funchal, Madeira, Portugal, 4 - 7 September 2017. Revista Procedia Structural Integrity, Vol. 5, p. 139-146, 2017.

Medeiros, M.H.F.; Giordano, D.E.; Pereira, E.; Vignolio, A.; Galeano, R.; Helene, P. Inspeção no palácio de la luz - Montevideo: uma visão de durabilidade. Revista Alconpat, Vol. 2, p.94-109, 2012.

Medeiros, M.H.F.; Knuutila, M.; Pereira, E.; Helene, P. Inspection of buildings in Rio de Janeiro-Brazil: Proving the greater tendency of corrosion at the base of reinforced concrete columns using potential corrosion technique. American Journal of Engineering Research (AJER), Vol. 2, p.102-112, 2013.

Medeiros, M.H.F.; Rocha, F.C.; Medeiros-Junior, R.A.; Helene, P. Corrosion potential: influence of moisture, water-cement ratio, chloride content and concrete cover. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, Vol. 10, No. 4, p. 864–885, 2017.

Medeiros-Junior, R. A.; Munhoz, G. S.; Medeiros, M. H. F. (2019). Correlações entre absorção de água, resistividade elétrica e resistência à compressão de concreto com diferentes teores de pozolana. Revista ALCONPAT, Vol. 9(2), p. 152–162, 2019.

Medeiros, R.; Pereira, B.A.; Sipp, G.; Delfino, T. Investigação da influência de diferentes métodos de regularização das superfícies de corpos de prova cilíndricos de concreto nos ensaios de compressão axial. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, Vol. 10, p. 568–591, 2017. (a)

Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F.P. O papel do carbonato de cálcio na hidratação do cimento. Cement and Concrete Research, Vol. 37(4), p. 551-558, 2007.

Meng, L.; Lu, P.; Li, S.; Zhao, J.; Li, T. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders. Powder Technology, Vol. 228, p. 284–294, 2012.

Meira, G.R. Corrosão de Armaduras em Estruturas de Concreto - fundamentos, diagnóstico e prevenção. In: 1a, editora do IFPB, João Pessoa-PB, 2017.

Mataalkah, F.; Salem, T.; Soroushian, P. Acid resistance and corrosion protection potential of concrete prepared with alkali aluminosilicate cement. Journal of Building Engineering, Vol. 20, p. 705–711, 2018.

Mancio, M.; Modesti, G. Investigação da corrosão de armadura em concretos com diferentes tipos de aço através de ensaios não-destrutivos. In: Anais do congresso CBPAT, 15 a 17 de abril. Fortaleza, 2020.

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. Dissertação de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

Medeiros-Junior, R. A.; Lima, M. G.; Medeiros, M. H. F.; Real, L. V. Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. *Revista Alconpat*, Vol. 4, p. 116-128, 2014.

NBR NM 45 (2006): Aggregates - Determination of Bulk Density and Voids Vol.

NBR NM 52 (2009): Fine Aggregate - Determination of Specific Mass and Apparent Specific Mass.

NBR NM 53 (2009): Coarse Aggregate - Determination of Specific Mass, Apparent Specific Mass, and Water Absorption.

NF P18-540 (1997): Association Française de Normalisation. Aggregates - Definitions, Conformity, Specifications. Paris, 1997.

NF P18-545. ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION. NF P18-545: Aggregates - Aggregates for Hydraulic Concrete - Specifications. 2nd edition, France, 2011.

NF P18-545. ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION. NF P18-545: Aggregates - Aggregates for Hydraulic Concrete - Specifications. 2nd edition, France, 2011.

Neville, A. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 96, p. 34:1275, 2004.

Nielsen, P.; Nicolai, S.; Darimont, A.; Kestemont, X. Influence of cement and aggregate type on thaumasite formation in concrete. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 53, p. 115-126, 2014.

Nicholson, Ronald V.; Gillham, Robert W.; Reardon, Eric J. Oxidação de pirita em solução tamponada de carbonato: 1. Cinética experimental. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, p. 1077-1085, 1988

Oliveira, I.; Cavalaro, S.H.P.; Aguado, A. New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 43, p. 95–104, 2013.

Oliveira, I. Reacción sulfática interna en presas de hormigón: cinética del comportamiento. Tesis Doctoral - Departament d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha, 2011.

Oliveira, T.A.; Pinkoski, I.M.; Bragança, M.O.G.P.; Assmann, A.; Oliveira, I.C.; Pereira, E. Use of Raman spectroscopy to characterize the effect of nanomagnetite as an addition to Portland cement paste on mitigating internal sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 262, p. 120803, 2020.

Oberholster, R.E.; Krüger, J.E. Investigation of alkali-reactive, sulphide-bearing and by-products aggregates. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Vol. 3, p. 273–277, 1984. (a)

Oberholster, R.E.; Du Toit, P.; Pretonius, J.L. Deterioration of concrete containing a carbonaceous sulphide-bearing aggregate. In: *Int. Cement Microscopy Association*

(ICMA) (Ed.) Sixth Int. Conf. on cement microscopy, 1984 (Albuquerque, New Mexico, USA). (b)

Ouyang, C.; Nanni, A.; Chang, W.F. Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar: two types of chemical attack. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18(5), p. 699-709, 1988.

Osterminski, K.; Schießl, P.; Volkwein, A.; Mayer, T.F. Modelling reinforcement corrosion – usability of a factorial approach for modeling resistivity of concrete. *Materials and Corrosion*, Vol. 57, p. 926-931, 2006.

Parande, A.K.; Ramsamy, P.L.; Ethirajan, S.; Rao, C.R.K.; Palanisamy, N. Deterioration of reinforced concrete in sewer environments. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*. Vol. 159, pp. 11-20, 2006.

Pereira, Eduardo. Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Pereira, E.; Bragança, M.O.G.P.; Oliveira, I.C.; Godke, B.; Portella, K.F. Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura. In: 1o Congresso Brasileiro de Patologias das Construções, Foz do Iguaçu, Paraná, 2014.

Pereira, Eduardo; Portella, K.F.; Bragança, M.O.G.P.; Ochiliski, L.M.; Oliveira, I.C. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. *Revista Matéria*. Vol. 21, pp. 342-354, 2016.

Pereira, E.; Pereira, E.; Pianaro, S.A.; Farias, M.M.; Bragança, M.D.G.P.; Oliveira, I.C. Combined effect of alkali-aggregate reaction (AAR) and internal sulfate attack (ISA): Microstructural and porous structure modifications of portland cement mortars. *Construction and Building Materials*. Vol. 362, p. 129676, 2023.

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

Panesar, D.K.; Aqel, M.; Rheach, D.; Schell, H. Effect of cement type and limestone particle size on the durability of steam cured self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 80, pp. 175–189, 2017.

Poupard, O.; L'Hostis, V.; Catinaud, S.; Petre-Lazar, I. Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 36, No. 3, pp. 504-520, 2006.

Pu, Q.; Jiang, L.; Xu, J.; Chu, H.; Xu, Y.; Zhang, Y. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. *Construction and Building Materials*. Vol. 28, p. 519–524, 2012.

Peng, Y.; Hu, S.; Ding, Q. Dense packing properties of mineral admixtures in Cementitious Material. *Particuology*. Vol. 7, pp. 399–402, 2009.

Papadakis, V.G.; Vayenas, C.G.; Fardis, M.N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *Materials Journal*. Vol. 88, pp. 363-373, 1991.

Poggiali, F.S.J. Performance of Portland cement microconcrete with sugarcane bagasse ash additions. Civil construction's master. Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Pavoine, A.; Brunetaud, X.; Divet, L. The impact of cement parameters on delayed ettringite formation. *Cement & Concrete Composites*. Vol. 34, pp. 521–528, 2012.

Pruckner, F. Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements as interpretation. Thesis of Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Vienna, 2001.

Qi, C.; Fourie, A.; Chen, Q.; Liu, P. Application of first-principles theory in ferrite phases of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*. Vol. 133, pp. 47–51, 2019.

Ouyang, C.; Nanni, A.; Chang, W.F. Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack. *Cement and Concrete Research*. Vol. 18, pp. 699-709, 1988.

Ouyang, W.; Chen, J.; Jiang, M. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. *Construction and Building Materials*. Vol. 53, pp. 419–424, 2014.

RILEM TC 106-AAR (2000): Detection of Potential Alkali Reactivity of Aggregates - Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms, *Mater. Struct.* 33 (2000) 290–293.

RILEM TC 154-EMC (2000): Recommendations: Test Methods for On-Site Measurement of Resistivity of Concrete. *Materials and Structures* 33, 2000, p. 603-611.

Rodrigues, A.; Duchesne, J.; Fournier, B.; Durand, B.; Rivard, P.; Shehata, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. *Cement and Concrete Research*. Vol. 42, pp. 1336–1347, 2012.

Rodrigues, A.; Duchesne, J.; Fournier, B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 73, pp. 96–110, 2015.

Reis, F.S.N. Sobre a recuperação e reforço de estruturas de concreto armado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

Rasanen, V.; Penttala, V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension. *Cement and Concrete Research*. Vol. 34, pp. 813–820, 2004.

Reus, G.C. Elevação da alcalinidade do concreto e restauração da camada de passivação do aço por meio da realcalinização química. Dissertação de Doutorado,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

Ramezaniapour, A.A.; Ghiasvand, E.; Nickseresht, I.; Mahdikhani, M.; Moodi, F. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 31, pp. 715-720, 2009.

Rodríguez, J.; Andrade, C.; Somerville, G. Contecvet: A validated user's manual for assessing the residual service life of concrete structures - Manual for assessing corrosion-affected structures. Project CONTECVET (IN30902I), GEOCISA, IETcc - Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, BCA - British Cement Association, 2001.

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, pp. 915-921, 2002.

Santhanam, M.; Cohen, M.D.; Olek, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 2. Proposed mechanisms. *Cement and Concrete Research*. Vol. 33, pp. 341-346, 2003.

Santhanam, M.; Cohen, M.D.; Olek, J. Sulfate attack research – whither now. *Cement and Concrete Research*. Vol. 31, pp. 845-851, 2001.

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

Silva, C.M.; Pimenta, M.A.; Andrade, M.A.S.; Campos, C.O. Concreto para barragens e usinas hidrelétricas – Projetando e construindo para a durabilidade e a segurança. XXVII Seminário Nacional de Grandes Barragens, Belém, 2007.

Sansana, F.A.; Dotti, R.A.; Farias, M.M.; Pereira, E. Ensaio de expansão acelerada em barras de argamassa sujeitas ao ataque interno por sulfatos devido à presença de pirita. In: Simpósio Paranaense de Patologia das Construções, Curitiba – PR, 2017.

Sullivan, P.J.; Reddy, K.J.; Yelton, J.L. Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. *Environmental Geology and Water Sciences*. Vol. 11, pp. 288–295, 1988.

Souza, T.D.; Tigre, G. Dosagem experimental de concreto massa com adição de sílica ativa aplicado em barragem. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Barragem e Gestão Ambiental da Universidade Federal do Pará, Tucuruí – PA, 2017.

Santos, T.M.H. Corrosão das Armaduras do Betão Armado: Causas, Consequências, Prevenção e Projeto de Durabilidade. In: IST (MSc), Lisbon, 2014.

Steger, H.F. Oxidation of sulfide minerals VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*. Vol. 35, pp. 281–295, 1982.

Silva, M.V.F.; Pereira, M.C.; Codaro, E.N. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. *Química Nova*. Vol. 38, No. 2, pp. 293–296, 2015.

Sanchez, L.F. Contribuição ao estudo dos métodos de ensaio na avaliação das reações álcalis – agregado em concretos. Dissertação, USP, 2008.

Sanchez, L.F.; Fournier, B.; Jolin, M.; Duchesne, J. Reliable quantification of AAR damage through assessment of the Damage Rating Index (DRI). *Cement and Concrete Research*. Vol. 67, pp. 74–92, 2015.

Sanchez, L.F. Contribution to the assessment of damage in aging concrete infrastructures affected by alkali-aggregate reaction. Tese (Doutorado) — Université Laval, 2014.

Silva, M.S.A.; Godinho, J.P.; Bonatto, A.M.; Zandorá, J.J.; Medeiros, M.H.F. Influence of sulfuric acid attack on the dimensional variation of samples of different types of cement. *Revista Eletrônica de Engenharia*. Vol. 14, No. 1, pp. 216-228, 2018.

Soto, N.T.A.; Macioski, G.; Araújo, E.C.; Hoppe Filho, J.; Klein, N.S. Measuring packing density and water demand of Portland cement and MSC by the mixing energy method. *Revista IBRACON Estruturas e Materiais*. Vol. 16, No. 5, e16507, 2023.

Souza, T.A.; Barbosa, T.F.; Riccio, L.A.; Santos, J. Effect of limestone powder substitution on mechanical properties and durability of slender precast components of structural mortar. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 9, No. 1, pp. 847-856, 2020.

Sun, S.; Wu, K.; Shi, H.; Zhang, L.; Zhang, L. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete. *Construction and Building Materials*. Vol. 192, pp. 28-37, 2018.

Sarkar, S.; Mahadevan, S.; Meeussen, J.C.L.; van der Sloot, H.; Kosson, D.S. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 32, pp. 241–252, 2010.

Stratfull, R.F.; Jurkovich, W.J.; Spellman, D.L. Teste de corrosão de tabuleiros de pontes, 1975.

Spellman, D.L.; Stratfull, R.F. Variáveis de concreto e testes de corrosão. *Alto Res. Rec.*, pp. 27–45, 1973.

Tosun, K.; Baradan, B. Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, pp. 271-280, 2010.

Schmidt, T.; Leemann, A.; Gallucci, E.; Scrivener, K. Physical and microstructural aspects of iron sulfide degradation in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 41 (3), pp. 263–269, 2011.

Thomas, Joan E.; Jones, Colin F.; Skinner, William M.; Smart, Roger St.C. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62 (9), pp. 1555-1565, 1998.

Thomas, Joan E.; Smart, R. St. C.; Skinner, W. M. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides. *Minerals Engineering*, v. 13 (10), pp. 1149-1159, 2000.

Thomas, Joan E.; Skinner, William M.; Smart, Roger St.C. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65 (1), pp. 1-12, 2001.

Taylor, H.F.W. *The Thaumasite Form of Sulfate Attack: Risks, Diagnosis, Remedial Works and Guidance on New Construction*. Report of the Thaumasite Expert Group, Department of the Environment. Transport and the Regions: London, January. Cement Chemistry, 2nd ed. Thomas Telford Publishing, London, 1997.

Taylor, H. F. W.; Gollop, R. S. Some Chemical and microstructural aspects of concrete durability. In: Schivener, K. L; Young, J. F. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. Ed. E & FN Spon, pp. 177-184, 1997.

Thaulow, N.; Johansen, V.; Jakobsen, U. H. What causes delayed ettringite formation? In: Schivener, K. L; Young, J. F. *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. Ed. E & FN Spon, pp. 219-226, 1997.

Tixier, R.; Mobasher, B. Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack. I: Formulation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 15, pp. 305–313, 2003.

Turchin, V.; Yudina, L.; Sattarova, A. Research Sulfate Resistance of Cement-Containing Composition. *Procedia Engineering*, v. 57, pp. 1166-1172, 2013.

Jaśnioka, T.; Jaśniok, M. Influence of rapid changes of moisture content in concrete and temperature on corrosion rate of reinforcing steel. *Procedia Engineering*, v. 108, pp. 316–323, 2015.

Tourinho, A. M. *Proposição de um método de dosagem racional de concretos de ultra-alto desempenho*. Dissertação de doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, 2021.

UNE 83988-2 (2014): *Durability of Concrete - Test Methods - Determination of Electrical Resistivity - Part 2: Four-Probe or Wenner Method*. Madrid, 2014.

Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Hirao, H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*, v. 26, pp. 101-111, 1996.

Uysal, M.; Sumer, M. Performance of self-compacting concrete containing different mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, v. 25, pp. 4112-4120, 2011.

Vázquez, E. Informe sobre la influencia de la presencia de pirita y de sus procesos degradativos en los materiales de construcción. In: *Relatório Técnico de Consultoria*, 1999.

Vuk, T. T.; Tinta, V.; Gabrovsek, R.; Kaucic, V. The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 31, pp. 135-139, 2001.

Villeneuve, V. *Determination De L'Endommagement Du Béton Par Méthode Pétrographique quantitative*. 203 p. Dissertação (Mestrado)—Université Laval, 2011.

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

Weerd K. DE; H.H.M. Ben; G. Le Saout; K.O. Kjellsen; H. Justnes; B.Lothenbach. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 279-291, 2011.

W. Liu , R. Huang , J. Fu , W. Tang , Z. Dong , H. Cui. Discussão e experimentos sobre os limites de cloreto, sulfato e casca em agregados finos marinhos para concreto. *Constr. Construir. Mate.*, v. 159, pp. 725-733, 2018.

Waidner, M. C. *Identifying Damage, Predicting Expansion, and Determining the Effectiveness of Sealers on Concrete Affected by Alkali-Silica Reaction and Freeze-Thaw*. 78 p. Doctoral thesis, University of Arkansas, 2016.

Wong, Hermann; H.H.C. Kwan, A.K.H. Packing density of cementitious materials: part 1 - measurement using a wet packing method. *Materials and Structures*, v. 41, pp. 689-701, 2008.

Yan P. Effect of limestone powder on microstructure of concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, v. 25, no. 2, pp. 328-333, 2010.

Yan, X.; Jiang, L.; Guo, M.; Chen, Y.; Song, Z.; Bian, R. Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete steam curing. *Construction and Building Materials*, v. 195, pp. 231-237, 2019.

Yurdakul, Z.; Taylor, P.C.; Ceylan, H. Effect of paste-to-voids vol. ratio on the performance of concrete mixtures. *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 25, no. 12, pp. 1840-1851, 2013.

Zanqun Liu; Wenlong Hu; Le Hou; Dehua Deng. Effect of carbonation on physical sulfate attack on concrete by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Construction and Building Materials*, v. 193, pp. 211-220, 2018.

Zhuo Tang; Wengui Li; Guojun Ke; John L. Zhou; Vivian W.Y.Tam.m. Sulfate attack resistance of sustainable concrete incorporating various industrial solid wastes. *Journal of Cleaner Production*, v. 218, pp. 810-822, 2019.

Zhutovsky Semion; R. Douglas Hooton. Accelerated testing of cementitious materials for resistance to physical sulfate attack. *Construction and Building Materials*, v. 145, pp. 98-106, 2017.

Zhao, G.; Li, J.; Shi, M.; Fan, H.; Cui, J.; Xie, F. Degradation mechanisms of cast-in-situ concrete subjected to internal-external combined sulfate attack. *Construction and Building Materials*. Vol. 248, p. 118683, 2020.

Zachar J.; M. Asce. Sustainable and Economical Precast and Prestressed Concrete Using Fly Ash as a Cement Replacement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 23, pp. 789-792, 2011.