

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA ONGARATTO TRENTIN

EFEITO DA AUTOCICATRIZAÇÃO NO FECHAMENTO DE FISSURAS  
PROVENIENTES DO ATAQUE POR SULFATOS EM CIMENTOS PORTLAND,  
SUPERSULFATADO E ÁLCALI ATIVADO

CURITIBA

2024

PRISCILA ONGARATTO TRENTIN

EFEITO DA AUTOCICATRIZAÇÃO NO FECHAMENTO DE FISSURAS  
PROVENIENTES DO ATAQUE POR SULFATOS EM CIMENTOS PORTLAND,  
SUPERSULFATADO E ÁLCALI ATIVADO

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

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Caroline Angulski da Luz

CURITIBA

2024

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

Trentin, Priscila Ongaratto

Efeito da autocicatrização no fechamento de fissuras provenientes do ataque por sulfatos em cimentos Portland, supersulfatado e álcali ativado. / Priscila Ongaratto Trentin. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

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

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

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Caroline Angulski da Luz.

1. Cimento. 2. Cimento portland. 3. Sulfatos. I. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. II Medeiros Junior, Ronaldo Alves de. III. Luz, Caroline Angulski da. IV. Título.

,Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



## 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 **PRISCILA ONGARATTO TRENTIN** intitulada: **Efeito da autocicatrização no fechamento de fissuras provenientes do ataque por sulfatos em cimentos Portland, supersulfatado e álcali ativado**, sob orientação do Prof. Dr. RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR, 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, 15 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica

19/03/2024 08:57:36.0

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

18/03/2024 16:27:35.0

LIDIANE FERNANDA JOCHEM

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/03/2024 05:55:48.0

NAYARA SOARES KLEIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

18/03/2024 09:48:42.0

EDUARDO PEREIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA )

## AGRADECIMENTOS

Ao final dessa etapa, agradeço:

A Deus, pela vida, pela proteção e por colocar tantos anjos em meu caminho.

A minha família, em especial aos meus pais Armindo e Rosimar, minha irmã Paula e meu namorado Everton, por estarem sempre comigo e torcendo por mim. É a vocês que dedico essa conquista.

Ao meu orientador Professor Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior e minha coorientadora, Professora Dr.<sup>a</sup> Caroline Angulski da Luz, por todo conhecimento repassado e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos professores membros da banca que contribuíram com o trabalho: Dr.<sup>a</sup> Lidiane Fernanda Jochem, Dr. Eduardo Pereira e Dr.<sup>a</sup> Nayara Soares Klein.

A CAPES, pela bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPPGEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Pato Branco, que me permitiu a utilização de sua estrutura física para o desenvolvimento dos ensaios práticos desse trabalho.

A Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, pela realização das análises químicas e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos bons amigos, pelas palavras de incentivo.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Materiais à base de cimento são muito utilizados mundialmente e processos de degradação que afetam sua durabilidade são cada vez mais estudados. Um exemplo é o ataque por sulfatos, uma reação expansiva que provoca fissuração e perda de resistência mecânica em materiais cimentícios. Em virtude dos elevados gastos com manutenção nas estruturas afetadas por diferentes manifestações patológicas, os estudos com foco na autocicatrização de materiais vêm ganhando força. A autocicatrização consiste no fechamento de fissuras e na recuperação das propriedades de estanqueidade do concreto, podendo ocorrer pela hidratação dos próprios materiais que o constituem (autógena) ou por materiais adicionados à mistura com essa finalidade (autônoma). O presente estudo consiste na utilização da autocicatrização autógena melhorada como forma de mitigação do ataque por sulfatos (sódio e magnésio), avaliando a influência de adição cristalizante a base de óxido de cálcio nesse processo. Para tanto, foi utilizado o método de ataque por sulfatos em três tipos de cimento: Portland (CP), álcali ativado (CAT) e supersulfatado (CSS). Para a autocicatrização, foram desenvolvidos ciclos de molhagem e secagem. Os corpos de prova de CP foram submetidos ao ataque de sulfatos de sódio e magnésio, mas apresentaram fissuração somente no ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; no ataque de  $\text{MgSO}_4$  foi formada película superficial de hidróxido de cálcio, que reduziu a velocidade do ataque e impediu a visualização de fissuras. Já os cimentos CAT e CSS foram fissurados pelo ataque de  $\text{MgSO}_4$ . Após longo período de ciclos de molhagem e secagem (34 semanas) foi verificada a autocicatrização de fissuras de CP, em sua totalidade, e fechamento parcial de fissuras no CAT. Já no CSS, a degradação decorrente do processo de ataque por sulfatos continuou durante os ciclos de autocicatrização e degradou as fissuras que vinham sendo monitoradas. Com relação a atuação da adição cristalizante, no CP foram verificadas fissuras de menor dimensão; no CAT a adição cristalizante fomentou o processo de formação de produtos expansivos decorrentes do ataque de  $\text{MgSO}_4$ , contribuindo para a autocicatrização; já no CSS a adição cristalizante fomentou o processo de ataque, gerando fissuras de maiores dimensões.

Palavras-chave: ataque por sulfatos; cimento Portland; cimento supersulfatado; cimento álcali ativado; autocicatrização; adição cristalizante.

## ABSTRACT

Cement-based materials are widely used worldwide and degradation processes that affect their durability are increasingly studied. One example is sulfate attack, an expansive reaction that causes cracking and loss of mechanical strength in cementitious materials. Due to the high maintenance costs in structures affected by different pathological manifestations, studies focusing on the self-healing of materials have been gaining strength. Self-healing consists of closing cracks and recovering the watertight properties of the concrete, which can occur through the hydration of the materials that constitute it (autogenous) or through materials added to the mixture for this purpose (autonomous). This study consists of using improved autogenous self-healing as a way of mitigating attack by sulfates (sodium and magnesium), evaluating the influence of crystallizing addition based on calcium oxide in this process. To this end, a sulfate attack method was used on three types of cement: Portland (PC), alkali activated (AAC), and supersulfated (SSC). For self-healing, wetting and drying cycles were developed. The PC specimens were subjected to attack by sodium and magnesium sulfates, but only showed cracking when attacked by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; During the  $\text{MgSO}_4$  attack, a surface film of calcium hydroxide was formed, which reduced the speed of the attack and prevented the visualization of cracks. The AAC and SSC cements were cracked by the  $\text{MgSO}_4$  attack. After a long period of wetting and drying cycles (34 weeks), self-healing of PC cracks was verified, in its entirety, and partial closure of cracks in the AAC. In the SSC, the degradation resulting from the sulfate attack process continued during the self-healing cycles and degraded the cracks that were being monitored. Regarding the performance of the crystallizing addition, smaller cracks were observed in the PC; in AAC, the crystallizing addition promoted the process of formation of expansive products resulting from the  $\text{MgSO}_4$  attack, contributing to self-healing; In SSC, the crystallizing addition encouraged the attack process, generating larger cracks.

Keywords: sulfate attack; Portland cement; supersulfated cement; alkali activated cement; self-healing; crystallizing addition.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 – ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND.....   | 24 |
| FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM EXTERNA .....                        | 25 |
| FIGURA 3 – FORMAÇÃO DE ETRINGITA EM ARGAMASSA DE CIMENTO PORTLAND NO ATAQUE POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....         | 30 |
| FIGURA 4 – AMOSTRAS DE CIMENTO ÁLCALI ATIVADO EXPOSTAS A SOLUÇÃO DE 10% EM CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM.....           | 34 |
| FIGURA 5 – DRX DE CIMENTO ÁLCALI ATIVADO AOS 7, 49 E 91 DIAS DE ATAQUE POR $\text{MgSO}_4$ .....                       | 35 |
| FIGURA 6 – EMPENAMENTO DE PASTA DE CAT EM SOLUÇÃO DE $\text{MgSO}_4$ .....   | 35 |
| FIGURA 7 – DEGRADAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO APÓS 2 ANOS EM SOLUÇÃO DE $\text{MgSO}_4$ .....              | 40 |
| FIGURA 8 – ARGAMASSAS DE CSS APÓS 18 SEMANAS EM SOLUÇÃO DE ATAQUE POR $\text{MgSO}_4$ E $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... | 40 |
| FIGURA 9 – PROCESSOS DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA.....   | 42 |
| FIGURA 10 – AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA MELHORADA COM UTILIZAÇÃO DE ADIÇÕES MINERAIS.....                                | 47 |
| FIGURA 11 – FECHAMENTO DE FISSURAS PELA AUTOCICATRIZAÇÃO .....   | 54 |
| FIGURA 12 – AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS NO PERÍODO DE 6 MESES   | 55 |
| FIGURA 13 – FECHAMENTO DE FISSURAS DE ARGAMASSAS FISSURADAS POR RAA, AOS 226 DIAS .....                                | 56 |
| FIGURA 14 – ENSAIOS DE ATAQUE POR SULFATOS CONFORME ASTM C1012 (2018).....   | 62 |
| FIGURA 15 – ATAQUE POR SULFATOS E AUTOCICATRIZAÇÃO.....  | 63 |
| FIGURA 16 – ANÁLISE DE GRANULOMETRIA A LASER DA ESCÓRIA PARA CAT .....   | 65 |
| FIGURA 17 – ANÁLISE DE DRX DA ESCÓRIA PARA CAT .....   | 66 |
| FIGURA 18 – ANÁLISE DE GRANULOMETRIA A LASER DA ESCÓRIA PARA CSS .....   | 67 |
| FIGURA 19 – ANÁLISE DE DRX DA ESCÓRIA PARA CSS .....   | 68 |
| FIGURA 20 – DRX DA ANIDRITA OBTIDA PELA CALCINAÇÃO DO GESSO .....  | 70 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 21 – DRX DA ADIÇÃO CRISTALIZANTE .....  | 72  |
| FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE DESENVOLVIMENTO DA TESE   | 74  |
| FIGURA 23 – ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA .....  | 82  |
| FIGURA 24 – ANÁLISE DE FISSURAS COM UTILIZAÇÃO DE MICROSCÓPIO<br>DIGITAL .....                                 | 83  |
| FIGURA 25 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                      | 85  |
| FIGURA 26 – DRX DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                       | 86  |
| FIGURA 27 – TG/DTG DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                    | 86  |
| FIGURA 28 – ENCURVAMENTO DOS CORPOS DE PROVA DE CP EM ATAQUE<br>DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....       | 87  |
| FIGURA 29 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                         | 88  |
| FIGURA 30 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                      | 89  |
| FIGURA 31 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                  | 89  |
| FIGURA 32 – MEV DE CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                       | 90  |
| FIGURA 33 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....          | 91  |
| FIGURA 34 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....          | 92  |
| FIGURA 35 – FISSURAS EM CP EM ATAQUE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ANTES E APÓS<br>AUTOCICATRIZAÇÃO ..... | 93  |
| FIGURA 36 – FISSURAS EM CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....  | 94  |
| FIGURA 37 – FISSURAS EM CP+A DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....  | 95  |
| FIGURA 38 – MEV DE CP APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO .....  | 96  |
| FIGURA 39 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO<br>.....                                       | 97  |
| FIGURA 40 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO ..  | 98  |
| FIGURA 41 – DRX DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO.....  | 99  |
| FIGURA 42 – TG/DTG DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO.....   | 99  |
| FIGURA 43 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO<br>.....                                       | 100 |
| FIGURA 44 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....                                   | 100 |
| FIGURA 45 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                    | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 46 – ENCURVAMENTO DOS CORPOS DE PROVA DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....        | 103 |
| FIGURA 47 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                       | 104 |
| FIGURA 48 – MATERIAL FORMADO NA SUPERFÍCIE DA ARGAMASSA.....                                   | 104 |
| FIGURA 49 – DRX DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                     | 105 |
| FIGURA 50 – TG/DTG DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                  | 106 |
| FIGURA 51 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                    | 106 |
| FIGURA 52 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                | 107 |
| FIGURA 53 – MEV DE CP APÓS ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                   | 108 |
| FIGURA 54 – BARRAS DE ARGAMASSA DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....            | 109 |
| FIGURA 55 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                   | 110 |
| FIGURA 56 – CORPOS DE PROVA DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                        | 111 |
| FIGURA 57 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                      | 112 |
| FIGURA 58 – DRX DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                    | 113 |
| FIGURA 59 – TG/DTG DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                 | 113 |
| FIGURA 60 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                   | 114 |
| FIGURA 61 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....               | 114 |
| FIGURA 62 – MEV DE CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                                    | 115 |
| FIGURA 63 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CAT AO FINAL DO ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....          | 116 |
| FIGURA 64 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CAT AO FINAL DO ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....          | 117 |
| FIGURA 65 – FISSURAS EM CAT EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> ANTES E APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO ..... | 118 |
| FIGURA 66 – FISSURAS EM CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                                     | 119 |
| FIGURA 67 – FISSURAS EM CAT+A DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                                   | 119 |
| FIGURA 68 – MEV DE CAT APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO.....  | 120 |
| FIGURA 69 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                         | 122 |
| FIGURA 70 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                            | 122 |
| FIGURA 71 – DRX DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....  | 123 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 72 – TG/DTG DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                            | 123 |
| FIGURA 73 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....           | 124 |
| FIGURA 74 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....       | 124 |
| FIGURA 75 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....        | 125 |
| FIGURA 76 – CORPOS DE PROVA DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....             | 126 |
| FIGURA 77 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....           | 127 |
| FIGURA 78 – DRX DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                         | 128 |
| FIGURA 79 – TG/DTG DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                      | 128 |
| FIGURA 80 – MEV DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                         | 129 |
| FIGURA 81 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....        | 130 |
| FIGURA 82 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS EM ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub><br>..... | 131 |
| FIGURA 83 – FISSURAS EM CSS APÓS ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                  | 132 |
| FIGURA 84 – FISSURAS EM CSS APÓS ATAQUE DE MgSO <sub>4</sub> .....                  | 133 |
| FIGURA 85 – MEV DE CSS APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO .....                                  | 134 |
| FIGURA 86 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CSS DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....           | 135 |
| FIGURA 87 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO<br>.....              | 136 |
| FIGURA 88 – DRX DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                               | 137 |
| FIGURA 89 – TG/DTG DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO .....                            | 137 |
| FIGURA 90 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....           | 138 |
| FIGURA 91 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE<br>AUTOCICATRIZAÇÃO .....       | 138 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| TABELA 1 – SOLUBILIDADE EM ÁGUA A 20 °C E CONCENTRAÇÃO DE SULFATO EM CONDIÇÕES SATURADAS.....                      | 26  |
| TABELA 2 – FATORES QUE AFETAM O MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA.....  | 44  |
| TABELA 3 – CARACTERIZAÇÃO DO CP V-ARI.....   | 64  |
| TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA PARA CAT.....  | 65  |
| TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PARA CSS.....                              | 68  |
| TABELA 6 – ANÁLISE DE FRX DO SULFATO DE CÁLCIO.....  | 69  |
| TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO DA AREIA.....  | 71  |
| TABELA 8 – GRANULOMETRIA DA AREIA.....   | 71  |
| TABELA 9 – FRX DA ADIÇÃO CRISTALIZANTE.....  | 72  |
| TABELA 10 – DETALHAMENTO DOS TESTES REALIZADOS DURANTE AS ETAPAS DE ATAQUE POR SULFATOS E DE AUTOCICATRIZAÇÃO..... | 75  |
| TABELA 11 – QUANTIDADE DE MATERIAL, EM MASSA, PARA O TRAÇO DE ARGAMASSA 1:2,75:0,485, CONFORME ASTM C1012.....     | 76  |
| TABELA 12 – MASSA ESPECÍFICA E CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS.....  | 76  |
| TABELA 13 – IDADES E RESISTÊNCIAS DE INÍCIO DE ATAQUE POR SULFATOS.....  | 77  |
| TABELA 14 – PERÍODOS DE ATAQUE POR SULFATOS PARA CADA TIPO DE CIMENTO PARA ENSAIO CONFORME ASTM C1012 (2018).....  | 78  |
| TABELA 15 – SOLUÇÃO PARA ATAQUE POR SULFATOS.....  | 79  |
| TABELA 16 – IDADE DOS CORPOS DE PROVA NO INÍCIO E FIM DA AUTOCICATRIZAÇÃO.....                                     | 80  |
| TABELA 17 – ANÁLISE EDS ETRINGITA (EDS 1).....   | 91  |
| TABELA 18 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 2).....   | 91  |
| TABELA 19 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 3).....   | 96  |
| TABELA 20 – ANÁLISE EDS CALCITA (EDS 4).....   | 97  |
| TABELA 21 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 5).....  | 108 |
| TABELA 22 – ANÁLISE EDS CARBONATO DE CÁLCIO (EDS 6).....   | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| TABELA 23 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 7).....                                     | 109 |
| TABELA 24 – ANÁLISE EDS HIDROTALCITA .....   | 116 |
| TABELA 25 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO.....                                    | 116 |
| TABELA 26 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 8) .....                           | 120 |
| TABELA 27 – ANÁLISE EDS SILICATO DE MAGNÉSIO HIDRATADO (EDS 9)...                            | 121 |
| TABELA 28 – ANÁLISE EDS ALUMINOSSILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS<br>10).....                | 121 |
| TABELA 29 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 11).....                           | 130 |
| TABELA 30 – ANÁLISE EDS ETRINGITA (EDS 12) .....   | 130 |
| TABELA 31 – ANÁLISE EDS DE SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO COM<br>PRESENÇA DE MgO (EDS 13)..... | 130 |
| TABELA 32 – ANÁLISE EDS SILICATO DE MAGNÉSIO HIDRATADO (EDS 13) .                            | 135 |
| TABELA 33 – RESUMO DOS RESULTADOS .....  | 139 |

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

|          |   |
|----------|---|
| ASTM     | American Society for Testing and Materials          |
| CAT      | Cimento álcali ativado                              |
| CP V-ARI | Cimento Portland Tipo V de alta resistência inicial |
| CSS      | Cimento supersulfatado                              |
| DRX      | Difratometria de raios X                            |
| DTG      | Termogravimetria derivada                           |
| EDS      | Espectroscopia por energia dispersiva               |
| EN       | Norma europeia                                      |
| FRX      | Fluorescência de raios X                            |
| MEV      | Microscopia eletrônica de varredura                 |
| MPa      | Mega Pascal   |
| NBR      | Norma brasileira                                    |
| PE       | Polietileno   |
| PP       | Polipropileno                                       |
| PVA      | Álcool polivinílico                                 |
| RAA      | Reação álcali-agregado                              |
| TG       | Termogravimetria                                    |

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al - Alumínio

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  - Sulfato de alumínio

Ca - Cálcio

$\text{CaCO}_3$  - Carbonato de cálcio

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Hidróxido de cálcio

C-A-S-H - aluminossilicato de cálcio hidratado

$\text{C}_3\text{A}$  - Aluminato tricálcico

$\text{CO}_2$  - Dióxido de carbono

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

$\text{C}_3\text{S}$  - Silicato tricálcico

Fe - Ferro

$\text{H}_2\text{O}$  - Água

K - Potássio

$\text{MgO}$  - Óxido de magnésio

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  - Hidróxido de magnésio

$\text{MgSO}_4$  - Sulfato de magnésio

M-S-H - Silicato de magnésio hidratado

$\text{N}_2$  - Nitrogênio

Na - Sódio

$\text{Na}_2\text{O}$  - Óxido de sódio

$\text{NaOH}$  - Hidróxido de sódio

N-A-S-H - aluminossilicato de sódio hidratado

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Sulfato de sódio

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - Silicato de sódio

O - Oxigênio

OH - Hidroxila

Si - Silício

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                 | <b>17</b> |
| 1.1 JUSTIFICATIVA .....                                   | 20        |
| 1.2 OBJETIVOS .....                                       | 21        |
| 1.2.1 Objetivo geral .....                                | 21        |
| 1.2.2 Objetivos específicos.....                          | 21        |
| <b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....                      | <b>22</b> |
| 2.1 ATAQUE POR SULFATOS .....                             | 22        |
| 2.1.1 Ataque por sulfatos de origem externa.....          | 22        |
| 2.1.2 Ensaios para avaliação do ataque por sulfatos ..... | 27        |
| 2.1.3 Cimento Portland sob ataque por sulfato .....       | 28        |
| 2.2 CIMENTO ÁLCALI ATIVADO.....                           | 31        |
| 2.3 CIMENTO SUPERSULFATADO .....                          | 36        |
| 2.4 AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....       | 40        |
| 2.4.1 Autocicatrização autógena melhorada .....           | 46        |
| 2.4.1.1 Fibras.....                                       | 48        |
| 2.4.1.2 Adições minerais .....                            | 49        |
| 2.4.1.3 Adições expansivas .....                          | 51        |
| 2.4.1.4 Adições cristalizantes .....                      | 52        |
| 2.4.2 Ensaios para avaliação da autocicatrização.....     | 57        |
| 2.4.3 Autocicatrização em cimentos alternativos.....      | 58        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                        | <b>61</b> |
| 3.1 MATERIAIS .....                                       | 63        |
| 3.1.1 Cimento Portland.....                               | 64        |
| 3.1.2 Cimento álcali ativado .....                        | 64        |
| 3.1.2.1 Escória de alto-forno.....                        | 64        |
| 3.1.2.2 Ativador alcalino .....                           | 66        |
| 3.1.3 Cimento supersulfatado.....                         | 66        |
| 3.1.3.1 Escória de alto-forno.....                        | 66        |
| 3.1.3.2 Sulfato de cálcio .....                           | 69        |
| 3.1.3.3 Ativador alcalino .....                           | 70        |
| 3.1.3.4 Formulação do CSS .....                           | 70        |
| 3.1.4 Agregado miúdo .....                                | 70        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.1.5 Adição cristalizante .....   | 71         |
| 3.2 MÉTODOS .....  | 73         |
| 3.2.1 Ataque por sulfatos .....  | 75         |
| 3.2.1.1 Preparação dos corpos de prova.....  | 75         |
| 3.2.1.2 Preparação das soluções .....  | 78         |
| 3.2.1.3 Medição de variação dimensional e de massa .....                                 | 79         |
| 3.2.2 Autocicatrização .....   | 79         |
| 3.2.3 Ensaio para monitoramento dos corpos de prova .....                                | 80         |
| 3.2.3.1 Determinação da variação dimensional e de massa conforme ASTM C1012<br>(2018) 80 |            |
| 3.2.3.2 Resistência mecânica.....  | 81         |
| 3.2.3.3 Mapeamento de fissuras .....   | 82         |
| 3.2.3.4 Análises microestruturais.....   | 83         |
| 3.2.4 Análise estatística .....  | 84         |
| <b>4 RESULTADOS.....</b>   | <b>85</b>  |
| 4.1 CIMENTO PORTLAND – SULFATO DE SÓDIO .....  | 85         |
| 4.2 CIMENTO PORTLAND – SULFATO DE MAGNÉSIO.....  | 101        |
| 4.3 CIMENTO ÁLCALI ATIVADO – SULFATO DE MAGNÉSIO .....                                   | 110        |
| 4.4 CIMENTO SUPERSULFATADO – SULFATO DE MAGNÉSIO .....                                   | 125        |
| 4.5 RESUMO DOS RESULTADOS.....   | 139        |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>  | <b>140</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>142</b> |
| <b>ANEXO 1 – ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>                                    | <b>157</b> |
| <b>ANEXO 2 – COMPOSIÇÃO DO CIMENTO SUPERSULFATADO.....</b>                               | <b>159</b> |
| <b>ANEXO 3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b>   | <b>167</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção contribui significativamente para o desenvolvimento da sociedade, sendo diretamente responsável pela melhora na qualidade de vida das pessoas. Apesar disso, a indústria da construção é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos, entre 45 e 65% dos resíduos descartados em aterros, e emissão de gases poluentes, cerca de 35% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (ASSI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2022).

Um exemplo disso é o cimento Portland, principal constituinte das estruturas de concreto. A produção de 1 tonelada de cimento Portland gera entre 0,5 e 0,6 toneladas de CO<sub>2</sub> (PLAZA *et al.*, 2020). No Brasil, o ano de 2022 foi finalizado com consumo de aproximadamente 62,8 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2023).

Dessa forma, o aumento da vida útil dos materiais cimentícios é fundamental para reduzir a demanda por novas estruturas, o que reduz também o consumo de matéria-prima e a emissão de gases poluentes. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais, com foco na utilização de subprodutos industriais para reduzir o consumo de matérias-primas, tem ganhado importância (LI *et al.*, 2022).

Um exemplo de material sustentável é o cimento supersulfatado (CSS), constituído essencialmente por escória de alto-forno, um subproduto da fabricação do ferro-gusa. De acordo com a norma europeia EN 15743 (2010), o CSS deve ter teor de escória granulada de alto-forno superior a 75%, sulfato de cálcio entre 5 e 20%, cimento Portland de 0 a 5% e entre 0 e 5% de outros materiais. Além da reduzida emissão de CO<sub>2</sub> no processo produtivo, devido à pequena utilização de clínquer, o cimento supersulfatado apresenta resistência ao ataque por sulfato de sódio, resistência ao ataque de ácidos, redução da permeabilidade, menor penetração de íons cloreto, menor calor de hidratação e maior estabilidade sob carga, sendo indicado para obras de engenharia onde se deseja prevenir a reação álcali-agregado (WU; XUE; YU, 2021).

O cimento supersulfatado combina propriedades como resistência mecânica, baixo calor de hidratação e durabilidade em ambientes agressivos, especialmente em sulfatos, com exceção do sulfato de magnésio (GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 2003; MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005; WU; XUE; YU, 2021). Varela *et al.* (2021) verificaram que o CSS, produzido com diferentes fontes de sulfato de cálcio, apresenta maior resistência ao ataque por sulfato de sódio, em relação ao cimento

Portland. A resistência ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  também foi verificada por Pinto *et al.* (2020a) e Trentin *et al.* (2022).

De acordo com Gracioli *et al.* (2020), Rubert *et al.* (2018) e Zhou *et al.* (2021), a velocidade de hidratação e conseqüente desenvolvimento de resistência mecânica do CSS dependem diretamente de sua composição química, variando conforme a fonte e o teor de sulfato de cálcio e o ativador alcalino utilizado em sua composição.

Outro cimento alternativo ao cimento Portland e que já tem seu uso difundido em muitos países é o cimento álcali ativado (CAT), um cimento livre de clínquer, geralmente produzido a partir da ativação de subprodutos industriais. Por permitir a utilização de uma gama de materiais, torna-se um cimento adaptável aos subprodutos disponíveis em cada região, podendo ser utilizado em várias partes do mundo para promoção do desenvolvimento sustentável da construção civil (ZHANG *et al.*, 2020a).

Estudos de durabilidade com cimentos álcali ativados mostram resultados promissores. Beltrame *et al.* (2020) verificaram que o CAT apresenta melhor desempenho no ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , quando comparado ao cimento Portland.

Com relação à durabilidade, dentre os muitos processos de degradação que afetam a durabilidade de materiais cimentícios está o ataque por sulfatos, que atinge estruturas expostas à água subterrânea, água do mar e efluentes industriais, além do solo, que apresenta elevada concentração de sulfatos. Os íons sulfatos, ao entrarem em contato com a matriz cimentícia, reagem com os produtos de hidratação do cimento e formam produtos expansivos, acarretando em fissuração, degradação e perda de resistência mecânica da matriz (ELAHI *et al.*, 2021).

O ataque por sulfatos está diretamente relacionado a problemas de durabilidade de materiais à base de cimento, resultando em manutenção e custos de reconstrução de estruturas de concreto em todo o mundo, sendo os sulfatos de magnésio e de sódio mais comumente encontrados em solos e efluentes industriais. Os principais produtos formados no ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  são etringita e gipsita. Já no ataque de  $\text{MgSO}_4$ , além da formação de etringita e gipsita, também ocorre a formação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H) a partir do ataque do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal responsável pela resistência mecânica em materiais à base de cimento Portland (ELAHI *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2021). A formação destes compostos é comumente associada ao surgimento de fissuras.

Uma vez que a fissuração ocorre, um caminho adicional é fornecido para o transporte de umidade e agentes agressivos, como cloreto de cálcio, íons sulfato,

gesso e dióxido de carbono, que podem levar a reações álcali-agregados, corrosão e deterioração (SULEIMAN; NELSON; NEHDI, 2019).

Com o objetivo de evitar o ataque por sulfatos em materiais cimentícios, normas nacionais e internacionais geralmente limitam o teor de aluminatos, sulfatos e adições carbonáticas do cimento Portland (BS 4027, 1996; ASTM C150 / C150M, 2021; NBR 16697, 2018). Apesar disso, estudos recentes têm mostrado que esses requisitos não têm sido suficientes para evitar o desenvolvimento dessa reação expansiva (PINTO *et al.*, 2020a; TRENTIN *et al.*, 2022; VARELA *et al.*, 2021).

Vários fatores físico-químicos geram a fissuração de materiais cimentícios, afetando negativamente sua vida útil. Este fenômeno tem importância significativa em grandes estruturas (túneis, barragens, pontes, fundações profundas) de difícil acesso, onde serviços de inspeção e reparação envolvem altos custos (ASPIOTIS *et al.*, 2021).

Os tratamentos para fechamento de fissuras em materiais cimentícios podem ser feitos de forma passiva ou ativa. Os tratamentos passivos, aplicados em estruturas existentes, tem várias limitações que dificultam sua aplicação, tais como baixa resistência às intempéries, sensibilidade à umidade e baixa aderência ao concreto. Por outro lado, técnicas de tratamento ativo, também conhecidas como técnicas de autocicatrização, podem operar em diferentes condições, independentemente da posição da fissura (ŠTUKOVNIK; BOKAN-BOSILJKOV; MARINŠEK, 2020).

Nos últimos anos tem crescido significativamente o número de pesquisas com foco na autocicatrização de materiais cimentícios, representando uma técnica eficiente para fechamento de fissuras e recuperação de propriedades mecânicas e de estanqueidade das estruturas (CUENCA *et al.* 2021; WANG *et al.* 2023; XI; AL-OBAIDI; FERRARA, 2023). A autocicatrização pode ocorrer pela hidratação tardia de grãos de cimento, quando é denominada autógena. Podem ser utilizadas adições minerais, expansivas ou cristalizantes para fomentar o processo de autocicatrização autógena; nesse caso, tem-se a chamada autocicatrização autógena melhorada. Além disso, a matriz cimentícia pode receber materiais específicos para promoção da autocicatrização, quando é denominada autônoma (HUANG *et al.*, 2016).

Diversos materiais podem ser adicionados à mistura para promover o processo de autocicatrização. De acordo com Raghav *et al.* (2021), materiais como cinza volante, sílica ativa, escória de alto-forno ou argila atuam na reação pozolânica, melhorando o potencial de autocicatrização da matriz. A inclusão de pozolanas pode

garantir autocicatrização de estruturas por um longo período, mesmo quando danos repetidos ocorrem. No entanto, a reação pozolânica é dependente da disponibilidade de hidróxido de cálcio no sistema. Agentes expansivos e adições cristalizantes também estão sendo utilizados em matrizes cimentícias de cimento Portland para promover a autocicatrização autógena melhorada, restaurando propriedades de estanqueidade e de resistência mecânica. Apesar disso, cimentos alternativos ao cimento Portland ainda são pouco avaliados com relação às propriedades de autocicatrização.

Dessa forma, este estudo teve por objetivo avaliar o potencial da autocicatrização de argamassas de cimento Portland, cimento supersulfatado e cimento álcali ativado para mitigar as fissuras ocasionadas pela reação expansiva de ataque por sulfatos.

Neste estudo teve-se a hipótese de que a atuação da autocicatrização autógena pudesse promover o fechamento das fissuras decorrentes do processo de ataque por sulfatos em cimento convencional, como o cimento Portland, e em cimentos alternativos, como o álcali-ativado e o supersulfatado. Além disso, esperava-se que a adição cristalizante atuasse fomentando o processo de fechamento de fissuras.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Os problemas de durabilidade de estruturas produzidas com cimento Portland não se devem somente a erros no processo de execução e cura do concreto, mas também às propriedades intrínsecas desse material. O cimento Portland apresenta permeabilidade à água, o que permite também a entrada de agentes agressivos, gerando reações como carbonatação e corrosão de armaduras. Além disso, o cimento Portland apresenta em sua composição química maior quantidade de hidróxido de cálcio em comparação à cimentos alternativos (CSS e CAT), composto este com menor estabilidade e que reage facilmente com ácidos, gerando compostos solúveis.

Apesar de já estudado há muitos anos, ainda existem estruturas que sofrem danos causados pelo ataque por sulfatos devido ao complexo mecanismo de desenvolvimento dessa reação e dificuldade de paralização do ataque após seu início. Dessa forma, justificam-se estudos que possam minimizar os efeitos dessa reação expansiva, como é o caso da autocicatrização de materiais cimentícios.

Com relação à estudos de autocicatrização, a grande maioria avalia autocicatrização de fissuras produzidas mecanicamente, não sendo avaliadas formas ativas de fissuração da matriz cimentícia, como ocorre no caso de ataque por sulfatos. Além disso, a grande maioria dos estudos nessa área restringem-se a análise em cimentos convencionalmente utilizados, produzidos à base de clínquer, como o cimento Portland.

Este estudo buscou avaliar a autocicatrização autógena melhorada com utilização de adição cristalizante em cimento Portland, cimento supersulfatado e cimento álcali ativado, sendo as fissuras produzidas pelo mecanismo de ataque por sulfatos.

As principais inovações dessa tese estão relacionadas a:

- Avaliação de durabilidade à longo prazo de materiais cimentícios alternativos (CAT e CSS) em condição de ataque por sulfatos, além da comparação com cimento Portland, de ampla utilização.

- Avaliação da autocicatrização de fissuras geradas por mecanismo ativo, como é o caso do ataque por sulfatos.

- Avaliação de autocicatrização de cimentos alternativos como CAT e CSS, já que não se tem estudos sobre a autocicatrização autógena desses materiais.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da autocicatrização, por meio de ciclos de molhagem e secagem, no fechamento de fissuras provenientes do ataque por sulfatos em cimentos Portland, álcali-ativados e supersulfatados.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a autocicatrização em mecanismos distintos de ataque por sulfatos (sódio e magnésio);

- Avaliar o uso da adição no processo de autocicatrização autógena melhorada das argamassas fissuradas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O concreto é um material multifásico e poroso, termodinamicamente instável quando submetido à ambientes agressivos. Dessa forma, alterações químicas e mineralógicas podem levar a deterioração desse material (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

A fissuração de estruturas à base de cimento pode ocorrer por diferentes motivos, como carregamento excessivo, relaxamento por fluência, intemperismo, retração, expansão, entre outros. A fissuração do concreto acelera a entrada de agentes agressivos, que causam sua deterioração (SHEN *et al.*, 2019).

O ataque por sulfatos é um mecanismo de degradação recorrente em materiais cimentícios, causando fissuração e degradação da matriz. O presente capítulo discorre sobre os principais mecanismos de degradação advindos do ataque por sulfatos em materiais à base de cimento e sobre as formas de autocicatrização, que podem minimizar seus efeitos.

Além disso, neste capítulo de revisão de literatura são apresentadas as características dos cimentos supersulfatado e álcali ativado, cimentos alternativos ao cimento Portland, que incorporam subprodutos industriais em sua composição.

### 2.1 ATAQUE POR SULFATOS

O ataque por sulfatos pode ocorrer por sulfatos internos ou externos. Quando ocorre ataque externo, sulfatos presentes na água ou no solo penetram na estrutura por diferentes mecanismos de transporte. Já o ataque interno ocorre quando o próprio concreto tem excesso de sulfatos em sua composição original; como exemplo tem-se a utilização de agregados com pirita (sulfeto de ferro), adições minerais contaminadas com sulfato ou a própria água de amassamento pode conter íons sulfatos dissolvidos (ZHONG; HUANG, 2023). Por ser o foco da presente tese, apenas o ataque externo por sulfato de sódio e magnésio será abordado com detalhes neste capítulo.

#### 2.1.1 Ataque por sulfatos de origem externa

O ataque por sulfatos externos ocorre quando a água contaminada com sulfatos penetra no concreto por difusão ou sucção capilar e, a longo prazo, provoca a deterioração da matriz de concreto, com formação de fissuras, aumento de

permeabilidade e perda de resistência mecânica (IKUMI; SEGURA, 2019; MAES; DE BELIE, 2017).

Embora o sulfato normalmente danifique a matriz da pasta de cimento, sua adversidade depende dos tipos de aglomerante, natureza e concentrações de soluções de sulfato, qualidade do material cimentício e condições ambientais. Geralmente, os poros da pasta de cimento são preenchidos com uma substância altamente básica, isto é, com valor de pH superior a 12,5. Conseqüentemente, valores de pH inferiores a 12,5 tornam-se uma condição agressiva para a matriz cimentícia (KANAAN; SOLIMAN; SAFHI, 2023).

Quando em contato com a matriz cimentícia, os sulfatos se ligam quimicamente aos produtos de hidratação do cimento Portland, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e o aluminato de cálcio hidratado ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  e  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) (LIU, 2010).

Três condições são necessárias para que o ataque por sulfatos efetivamente aconteça: presença de uma fonte externa com elevada concentração em íons sulfato, presença de água em contato com o concreto e uma matriz cimentícia com certa permeabilidade, para permitir a entrada dos sulfatos (MONTEIRO, 2006).

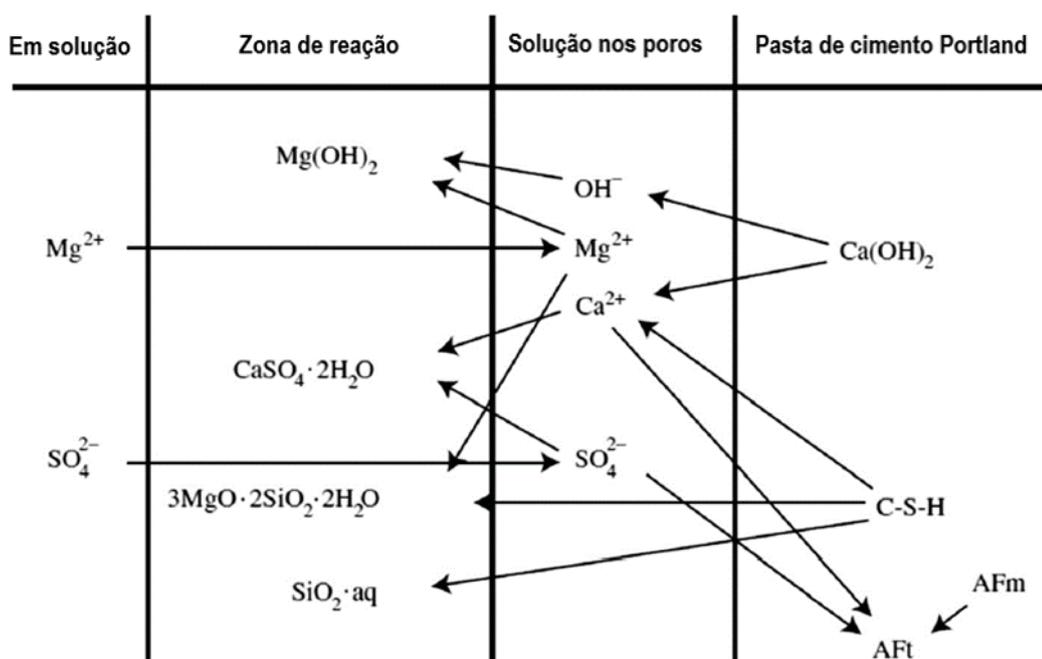
Ao reagirem com  $\text{Ca(OH)}_2$  ou C-S-H e água, os sulfatos formam gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), um composto que leva à redução de rigidez e resistência mecânica, além de provocar expansão e conseqüente formação de fissuras. Além disso, a gipsita pode transformar a matriz cimentícia em um material pastoso e não coesivo (SUN *et al.*, 2021; TANG *et al.*, 2015).

No ataque por sulfatos também pode ser formada a etringita secundária ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$ ), que decorre da reação entre sulfatos, íons cálcio e o monossulfato ( $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ). Durante o processo de hidratação do cimento forma-se etringita nas primeiras idades, sendo esta convertida posteriormente em monossulfato, um produto hidratado de menor volume. Nesse caso, a formação de etringita em idades tardias, com o concreto já endurecido, gera a expansão da matriz cimentícia, devido à falta de espaço para sua acomodação (MOSTOFINEJAD; NOSOUHIAN; NAZARI-MONFARED, 2016; SUN *et al.*, 2021).

Com pode ser analisado na Figura 1, no ataque por sulfato de magnésio pode ocorrer também a reação entre  $\text{MgSO}_4$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  e/ou  $\text{MgSO}_4$  e C-S-H, formando brucita ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) e silicato de magnésio hidratado (M-S-H), respectivamente. Inicialmente o processo de ataque forma  $\text{Mg(OH)}_2$ ; na seqüência, com o esgotamento

da fonte de  $\text{Ca(OH)}_2$ , ocorre a redução de pH da matriz e a consequente desestabilização do C-S-H, que libera íons de cálcio para a formação de M-S-H e sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ). O silicato de magnésio hidratado causa expansão e redução de resistência mecânica da matriz cimentícia. A brucita, por sua vez, forma uma camada superficial de gel, o que retarda o processo de degradação (LIU, 2010; SKALNY; MARCHAND; ODLER, 2002; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2009).

FIGURA 1 – ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

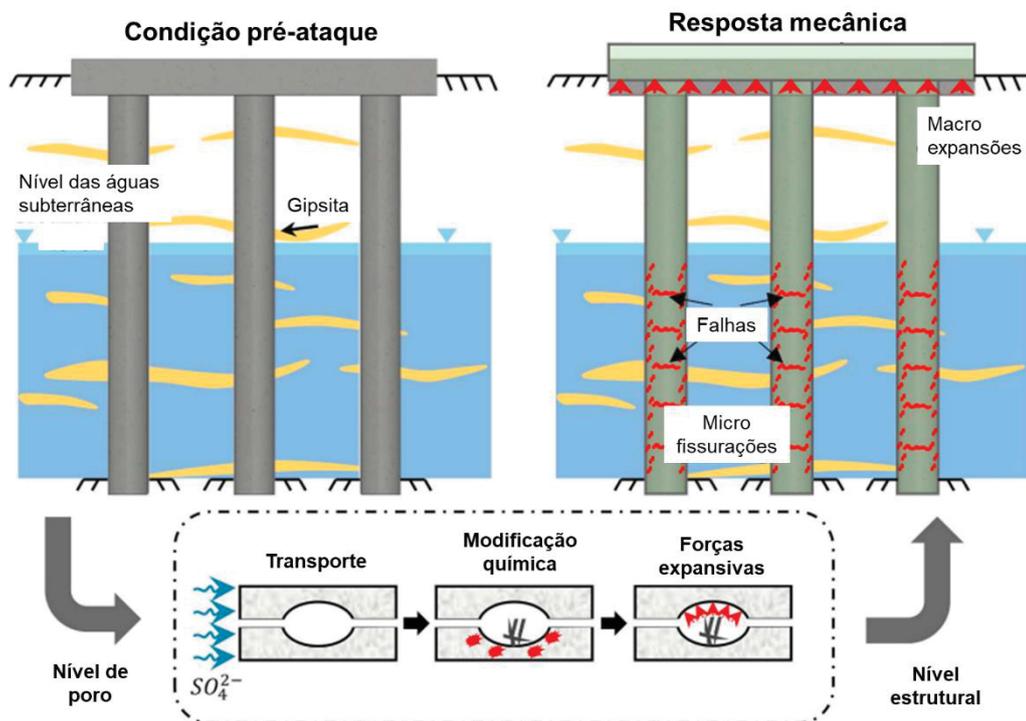


FONTE: Adaptado de Skalny, Marchand e Odler (2002).

A velocidade do ataque por sulfatos externos está diretamente relacionada à porosidade e permeabilidade da estrutura, à concentração de sulfato no meio externo em contato com o concreto, ao teor de aluminatos do cimento e ao uso de adições (MAES; DE BELIE, 2017).

O ataque por sulfatos é um processo de degradação complexo. Como pode ser observado na Figura 2, o ataque pode ser dividido em quatro processos principais: transporte, reações químicas, forças expansivas e resposta mecânica (IKUMI; SEGURA, 2019).

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM EXTERNA



FONTE: Adaptado de Ikumi e Segura (2019).

Para o desenvolvimento do ataque por sulfatos de origem externa faz-se necessária uma fonte externa com elevada concentração de sulfatos e uma estrutura de concreto, com elevada porosidade (entre 15% e 35 % de seu volume ocupado por vazios) em contato com essa solução (ACI 522, 2010). A diferença de potencial químico, chamada de difusão, transfere solutos carregados de áreas de alta concentração para áreas de menor concentração (HALL; HOFF, 2021).

De acordo com Biczok (1967), a concentração dos sulfatos determina a intensidade e os produtos formados pelo ataque. Para ataque de  $NaSO_4$ , com uma concentração inferior a 1000 ppm de  $SO_4^{2-}$  verifica-se a formação predominante de etringita; para concentrações superiores a 8000 ppm de  $SO_4^{2-}$ , a gipsita é o principal produto formado. Em relação ao sulfato de magnésio, a formação de etringita é observada em concentrações inferiores a 4000 ppm  $SO_4^{2-}$ ; já a formação de M-S-H ocorre em concentrações acima de 7500 ppm  $SO_4^{2-}$ .

Os fluxos de massa causados pela interação entre o meio aquoso externo e o concreto modificam a posição do estado de equilíbrio e promovem uma série de reações químicas para restaurar o equilíbrio do sistema. Conforme Alexander, Bertron

e De Belie (2013), as reações químicas desencadeadas durante o ataque por sulfatos externos variam dependendo do sal sulfato presente no meio externo. A influência do sal sulfato nas reações químicas e subseqüentes danos gerados pode ser explicada em termos de solubilidade e interação entre o cátion do sal e os demais compostos reativos do sistema, conforme a Tabela 1.

TABELA 1 – SOLUBILIDADE EM ÁGUA A 20 °C E CONCENTRAÇÃO DE SULFATO EM CONDIÇÕES SATURADAS

| Sal sulfato                               | Solubilidade (g/l) | Concentração máxima de sulfato em solução saturada $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{aq}}$ (g/l) |
|---|--------------------|---|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                  | 195,0              | 131,9   |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2,6                | 1,5   |
| $\text{MgSO}_4$                           | 337,0              | 268,9   |

FONTE: Dean (1999).

Com análise da Tabela 1, percebe-se que a solubilidade do  $\text{CaSO}_4$  é cerca de 100 vezes menor que a solubilidade do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$ . A alta estabilidade deste sal reduz a concentração de sulfato em solução para cerca de 1,5 g/l, o que limita bastante os efeitos deletérios causados por esta forma de ataque. Por outro lado, os danos gerados pelas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$  podem ser mais significativas devido às altas concentrações de sulfato desenvolvidas durante o ataque (IKUMI; SEGURA, 2019). Como resultado do ataque, tem-se a formação do gel M-S-H, gipsita e brucita, para o ataque de  $\text{MgSO}_4$  e etringita e gipsita, para ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

As forças expansivas atuantes no processo de ataque por sulfatos são as principais responsáveis pelas consequências “visíveis” do fenômeno, tais como expansão, fissuração e quebra do material. As expansões e conseqüentes degradações são o resultado do volume adicional gerado pelos produtos expansivos precipitados durante o ataque (TIXIER; MOBASHER, 2003).

O ataque por sulfatos externos progride gradualmente desde a superfície externa em direção às camadas internas do material, reagindo com os compostos hidratados do cimento. Dessa forma, um padrão de múltiplas camadas é formado, com camadas externas danificadas e um núcleo íntegro. Neste caso, as forças expansivas não são totalmente convertidas em deformações, uma vez que o núcleo íntegro da estrutura atua como uma restrição às deformações. Por causa disso, as

expansões macroscópicas desenvolvidas são geralmente consideravelmente mais baixas do que as expansões locais geradas (IKUMI; SEGURA, 2019).

De acordo com Jaworska-Wędzińska e Jasińska (2021), as medidas para evitar o ataque por sulfatos são: limitar a quantidade de  $C_3A$  (aluminato tricálcico) no cimento, para reduzir a quantidade de formação de etringita; reduzir o conteúdo de  $Ca(OH)_2$ , para reduzir a quantidade de formação de gipsita, que é considerada precursora para formação de etringita; e diminuir a permeabilidade de materiais à base de cimento, para limitar a entrada de íons sulfato externos. Já é de conhecimento geral que as adições minerais pozolânicas apresentam vantagens para evitar a reação de ataque por sulfatos. Além de substituir o clínquer, o que reduz o teor de  $C_3A$  da composição, as adições minerais pozolânicas reagem com o hidróxido de cálcio e formam C-S-H, devido a reação pozolânica. Com isso, ocorre o refinamento da estrutura de poros da matriz, reduzindo a entrada de sulfatos externos.

### 2.1.2 Ensaio para avaliação do ataque por sulfatos

Ensaio acelerados são muito utilizados para avaliação do ataque por sulfatos em materiais cimentícios. Os dois ensaios mais utilizados no Brasil e no mundo são, respectivamente, os estabelecidos pela NBR 13583 (2014) e ASTM C1012 (2018).

O método de ensaio normatizado pela NBR 13583 (2014) prevê ataque por sulfato de sódio, na concentração de 10%, durante 42 dias. A norma brasileira estabelece traço de argamassa com uma parte de cimento, 3,2 partes de areia normatizada (composta por 4 frações pré-definidas) e relação água/cimento de 0,6, sendo moldados corpos de prova prismáticos de 2,5 x 2,5, x 28,5 cm, com pinos em suas extremidades.

Após cura de 48h em câmara úmida, os corpos de prova devem ser desmoldados e curados em solução de água saturada com cal até a idade de 14 dias, quando é registrado o comprimento efetivo inicial dos corpos de prova. Em seguida, os corpos de prova são divididos em dois grupos e submersos em solução de água saturada com cal e em solução de  $Na_2SO_4$ , e permanecem em estufa, a temperatura de  $(40 \pm 2) ^\circ C$ , por 42 dias. As medições devem ser realizadas após 14, 28 e 42 dias de exposição ao ataque por sulfato de sódio, sendo calculada a expansão efetiva pela diferença entre expansão do ataque (solução de  $Na_2SO_4$ ) e expansão do próprio processo de hidratação das argamassas (solução de  $Ca(OH)_2$ ) (NBR 13583, 2014).

A NBR 16697 (2018) determina limite de expansão igual ou inferior a 0,03% aos 56 dias de idade, sendo realizado ensaio de acordo com o método estabelecido pela NBR 13583 (2014).

A metodologia de ensaio normatizada pela ASTM C1012 (2018), por sua vez, prevê o ataque por sulfato de sódio com concentração de 5%, também em corpos de prova prismáticos de 2,5 x 2,5 x 28,5 cm, com pinos de aço inoxidável embutidos para medições de comprimento. O traço indicado é de 1: 2,75: 0,485, para cimento, areia e água, respectivamente.

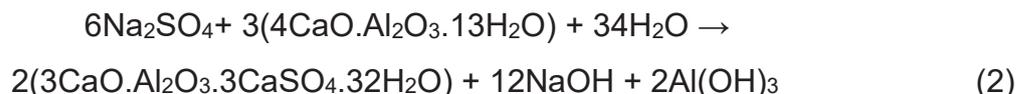
Além das barras de argamassa, devem ser moldados cubos de 5 x 5 cm para verificação de resistência à compressão. A cura inicial é feita em estufa, a temperatura de  $(35 \pm 3) ^\circ\text{C}$ , com lâmina de água, durante  $(23 \pm 0,5)$  horas. Em seguida, os corpos de prova são armazenados em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , submersos em solução de água saturada com cal. O ataque por sulfatos é iniciado quando os corpos de prova cúbicos (5 x 5 cm) atingem 20 MPa de resistência à compressão, de acordo com a ASTM C109 (2020). Durante o ataque, os corpos de prova permanecem em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . A primeira leitura de comprimento é feita antes do início do ataque e, posteriormente, nas semanas 1, 2, 3, 4, 8, 13, 15 e aos 4, 6, 9, 12 e 18 meses, com substituição da solução de ataque em cada medição (ASTM C1012, 2018). Uma das principais desvantagens da utilização do ensaio de ataque por sulfatos proposto pela ASTM C1012 (2018) é o tempo de ensaio, que pode chegar a 18 meses.

De acordo com a ASTM C1157 (2020), um cimento é considerado moderadamente resistente ao sulfato se a expansão das barras é inferior a 0,1% após 6 meses e altamente resistente ao sulfato se a expansão das barras é inferior a 0,05% após 6 meses ou 0,1% após 1 ano, quando ensaiado de acordo com a ASTM C1012 (2018).

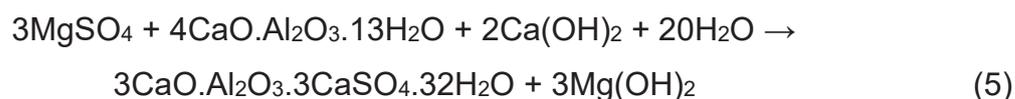
### 2.1.3 Cimento Portland sob ataque por sulfato

No cimento Portland, o sulfato de sódio reage com o hidróxido de cálcio e com o aluminato de cálcio hidratado, formando produtos como gipsita, hidróxido de sódio, etringita e hidróxido de alumínio, conforme Equações 1 e 2 (DRIMALAS, 2007).





Já o sulfato de magnésio, considerado mais agressivo à matriz cimentícia devido a sua capacidade de reagir tanto com hidróxido de cálcio quanto com o silicato de cálcio hidratado, forma produtos expansivos como gipsita, etringita, brucita e silicato de magnésio hidratado (Equações 3 a 6), levando à completa degradação da matriz (DRIMALAS, 2007).



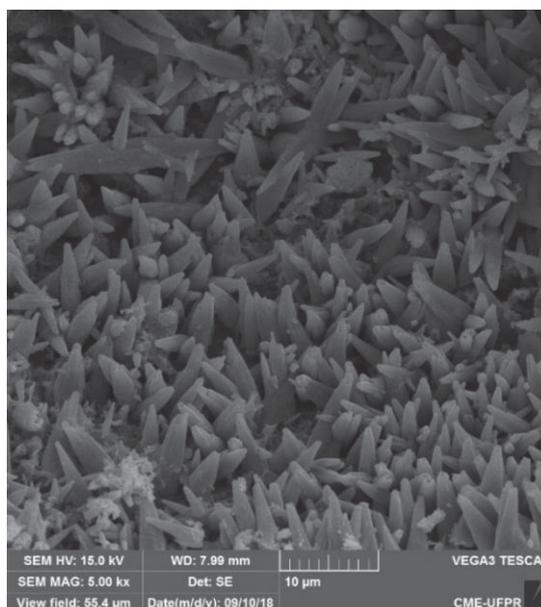
Para Zhang *et al.* (2021a), o ataque por sulfatos em meio alcalino (pH = 13) tem como principais produtos formados a etringita e o carbonato de cálcio; já em pH ácido (pH = 5), é predominante a formação de gipsita. A redução do pH acelera o processo de descalcificação do C-S-H, potencializando o ataque por sulfatos.

De acordo com Müllauer, Beddoe e Heinz (2013), as taxas de expansão do cimento Portland aumentam com o aumento do teor de C<sub>3</sub>A. Além disso, conforme Wagner *et al.* (2023), a expansão e degradação das amostras em ataque de sulfato de sódio é maior quanto maior a concentração de sulfato utilizada no ensaio.

O cimento Portland, constituído essencialmente por óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pode ser resistente aos sulfatos. A NBR 16697 (2018) estabelece que, para ser classificado como resistente à sulfatos, o cimento Portland deve atender aos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos conforme seu tipo e classe originais e apresentar expansão menor ou igual a 0,03%, aos 56 dias de idade, quando ensaiado conforme NBR 13583 (2014).

Apesar de classificado como resistente aos sulfatos pela NBR 16697 (2018), os estudos têm mostrado resultados contraditórios. De acordo com Pinto *et al.* (2020a), argamassas de CP V-ARI RS (Cimento Portland Tipo V de alta resistência inicial e resistente à sulfatos) ultrapassaram o limite expansivo estabelecido pela NBR 16697 (2018) devido a intensa formação de etringita (Figura 3), sendo classificadas como não resistentes ao ataque por sulfato de sódio. Com relação ao ataque por sulfato de magnésio, apesar do ganho de massa, a formação de brucita na superfície dos corpos de prova reduziu a entrada de sulfatos externos, o que mitigou o ataque por  $MgSO_4$ .

FIGURA 3 – FORMAÇÃO DE ETRINGITA EM ARGAMASSA DE CIMENTO PORTLAND NO ATAQUE POR  $Na_2SO_4$



FONTE: Pinto *et al.* (2020a).

Da mesma forma, Trentin *et al.* (2022) verificaram que o cimento Portland resistente a sulfatos não foi resistente tanto ao ataque por  $Na_2SO_4$  quanto ao ataque por  $MgSO_4$  em dois anos de ensaios. Já Beltrame *et al.* (2021) observaram que o cimento Portland tipo IV (com teor de 15% a 50% de material pozolânico) sofreu maior deterioração em solução de ataque por sulfato de sódio, quando comparada a solução de sulfato de magnésio.

Brekailo *et al.* (2022) também verificaram maior expansão em barras de argamassa submetidas ao ataque por  $Na_2SO_4$ , devido à maior formação de etringita.

A análise de distribuição de poros ao longo do processo de ataque mostrou o preenchimento dos poros pelos produtos expansivos.

Os mecanismos de ataque por sulfatos nos cimentos CAT e CSS serão descritos nos itens 2.2.1 e 2.3.2, respectivamente, após as descrições desses materiais com mais detalhes.

## 2.2 CIMENTO ÁLCALI ATIVADO

O CAT tem sido amplamente estudado devido às propriedades mecânicas e de durabilidade. Além disso, sua tecnologia de produção tem uma clara influência na redução das emissões de dióxido de carbono e na inovação de uma infraestrutura sustentável (HAMMAD; ELNEMR; SHAABAN, 2023).

A maior parte das emissões de carbono na produção de cimento são inerentes à química do cimento e às altas temperaturas necessárias para a sua produção (até 1450°C). Mais da metade das emissões de CO<sub>2</sub> provém da queima da principal matéria-prima constituinte do cimento, o calcário, que se decompõe em óxido de cálcio e dióxido de carbono. De acordo com Elahi *et al.* (2020), os cimentos álcali ativados podem reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> em mais de 50%, quando comparado ao cimento Portland.

Cimentos álcali ativados constituem uma classe de materiais originados pela ativação alcalina de precursores ricos em aluminossilicatos. Como precursores são utilizados materiais como escória de alto-forno, cinza volante, metacaulim, argilas calcinadas ou pozolanas naturais. Com relação aos materiais alcalinos, são utilizados hidróxidos ou silicatos, que tem por função elevar o pH da mistura e fomentar o início das reações de hidratação do cimento (PROVIS, 2018).

Assim como na produção de cimento supersulfatado, a escória de alto-forno é a principal matéria-prima utilizada na produção de CAT, tanto pela sua composição química quanto pelo aspecto ambiental, por tratar-se de um subproduto industrial. Apesar da influência da composição química e finura da escória na formação de produtos hidratados do CAT, a influência do ativador alcalino é mais significativa. Mesmo assim, é válido destacar que quantidades elevadas de alumina na escória tendem a reduzir a taxa de hidratação da mesma, contudo, sem necessariamente afetar a resistência mecânica final do material cimentício (HAHA, 2012).

Esse cimento tem se mostrado adequado em substituição ao cimento Portland, sendo um material versátil e adaptável às necessidades dos locais de utilização (CADOIRE; ANGULSKI DA LUZ; MEDEIROS, 2019; NEDELJKOVIĆ; LI; YE, 2018; PROVIS, 2018).

O cimento álcali ativado já vem sendo utilizado pelo mundo, tanto em estruturas pré-moldadas quanto em estruturas moldadas *in loco* (PROVIS, 2018). Apesar da ampla disponibilidade desses materiais, o uso do CAT ainda não está normatizado e consolidado no Brasil.

Estudos apontaram a instabilidade volumétrica do material, com retração entre duas e quatro vezes maior do que o cimento Portland. Esta retração significativa induz deformação não uniforme e causa tensão de tração, causando fissuras na matriz. As fissuras reduzem capacidade de suporte de carga e geram problemas de durabilidade (ZHANG; MARANI; NEHDI, 2022; SHI *et al.*, 2018). Os produtos da reação de hidratação (C-A-S-H e C-S-H) são apontados como uma das principais causas desse fenômeno.

Com relação ao processo de hidratação dos cimentos álcali ativados, ainda não há uma definição sobre o mecanismo envolvido, embora sabe-se que este é dependente do material precursor e do ativador alcalino. De acordo com Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008), ocorrem reações conjuntas de destruição e condensação, que incluem a destruição da matéria-prima em unidades estruturais de baixa estabilidade, sua interação com estruturas de coagulação e a criação de estruturas de condensação.

De forma geral, os principais produtos de hidratação do CAT são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), e o aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H), em sistemas com baixo teor de cálcio (ZHANG *et al.*, 2022b).

Nos últimos anos, os estudos sobre cimento álcali ativado também tem como foco a análise de adição de diferentes materiais visando melhorar suas propriedades. Rakhimova (2022) estudou a utilização de carbonato de cálcio e magnésio como forma de melhoramento das propriedades de cimentos álcali ativados. Em seu estudo de revisão bibliográfica, a autora aponta que a adição de pó de calcário traz melhorias à matriz de CAT, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

Dai *et al.* (2022) analisaram os efeitos de ativadores à base de sílica ativa e silicato de sódio com diferentes relações  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  nas propriedades reológicas,

mecânicas e microestruturais de cimentos álcali ativados. Os resultados mostraram um prolongamento do tempo de pega com utilização de microssílica, com manutenção da trabalhabilidade durante mais tempo. Além disso, a utilização de microssílica reduziu a retração por secagem e melhorou propriedades de microestrutura da matriz. Dessa forma, os autores indicaram a utilização de sílica ativa, com relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1,2.

O mecanismo de ataque do sulfato em cimentos álcali ativados é complexo. Isso deve-se à ampla gama de materiais precursores e ativadores que podem ser utilizados na produção desse material (KANAAN; SOLIMAN; SAFHI, 2023).

Mesmo assim, o desempenho de cimentos álcali ativados em ataque por sulfatos tende a ser superior ao cimento Portland, especialmente em relação ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que pode atuar como ativador alcalino do CAT (RASHAD *et al.*, 2012).

Com relação ao ataque por sulfatos em cimentos álcali ativados, tem-se resultados semelhantes aos observados no cimento supersulfatado. No ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a estrutura de gel C-A-S-H permanece inalterada. Já no ataque por  $\text{MgSO}_4$ , observou-se dissolução de álcalis e formação de gipsita como principal produto do ataque. Verificou-se resistência ao ataque por  $\text{MgSO}_4$  superior com utilização de NaOH como ativador alcalino do cimento álcali ativado, sem adições (KOMLJENOVIC *et al.* 2013; ZHANG *et al.*, 2022a).

Zhang *et al.* (2022a) avaliaram o ataque de sulfatos de sódio e magnésio em cimentos álcali ativados produzidos a partir de escória e cinza volante. De acordo com os autores, em ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as estruturas do gel C-A-S-H não foram alteradas e não houve formação de produtos expansivos; no entanto, no ataque do  $\text{MgSO}_4$  ocorreu a dissolução de álcalis, e o principal produto formado foi a gipsita.

Já Bondar e Nanukuttan (2022) avaliaram o comportamento de concreto produzido com cimento álcali ativado em ataque por sulfatos de sódio e magnésio, durante o período de dois anos. Os autores observaram a lixiviação de íons da matriz cimentícia durante o ataque por sulfato de sódio, especialmente cálcio e potássio; nesse caso, o principal produto formado foi a etringita. No ataque de sulfato de magnésio foi observado o enfraquecimento da matriz cimentícia devido a lixiviação de íons de cálcio; além disso, ocorreu redução de resistência dos concretos ao longo do processo de ataque.

Kanaan, Soliman e Safhi (2023) avaliaram o mecanismo de ataque por sulfatos em concretos produzidos a partir de cimentos álcali ativados, sendo as escórias ativadas por metassilicato de sódio e carbonato de sódio; além disso, a escória foi substituída por cinza volante e sílica ativa. Foram analisadas diferentes metodologias de ensaio de ataque por sulfatos de sódio e magnésio: imersão contínua em solução com concentração de 10% de sulfatos, imersão parcial com condição de pH não controlado, imersão contínua com concentração de 5% de sulfatos e imersão em solução com concentração de 10% de sulfatos, com ciclos de umedecimento-secagem. O maior grau de degradação foi observado com utilização de solução 10% e ciclos de umedecimento-secagem.

Os autores verificaram que os corpos de prova em ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$  iniciaram o processo de deterioração a partir de 6 meses. Na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verificou-se formação predominante de etringita; já na solução agressiva de  $\text{MgSO}_4$  o principal produto formado foi a gipsita. Como pode ser observado na Figura 4, a condição de ataque por  $\text{MgSO}_4$  foi mais agressiva à matriz cimentícia, como perda de massa do concreto e o lascamento superficial; os cilindros expostos à solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 10% não apresentaram sinais de degradação em seis meses de ensaio (KANAAN; SOLIMAN; SAFHI, 2023).

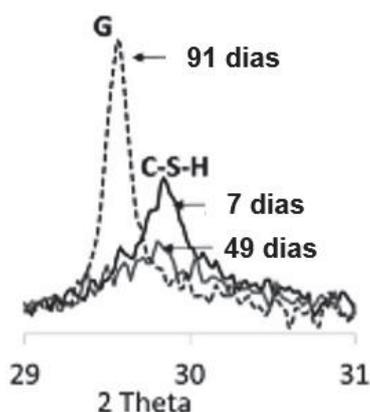
FIGURA 4 – AMOSTRAS DE CIMENTO ÁLCALI ATIVADO EXPOSTAS A SOLUÇÃO DE 10% EM CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM



FONTE: Adaptado de Kanaan, Soliman e Safhi (2023).

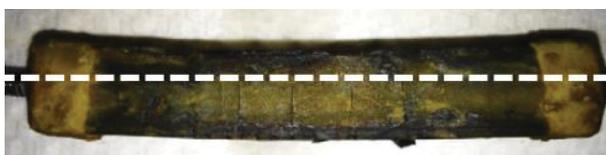
Beltrame *et al.* (2020) avaliaram a resistência aos sulfatos de cimentos Portland e álcali ativados utilizando um método acelerado de ataque, com miniprismas de pasta de cimento. No ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o cimento álcali ativado apresentou comportamento superior ao cimento Portland; o CAT não mostrou expansão, redução de resistência à compressão ou formação de produtos expansivos; além disso, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi associado a uma maior ativação alcalina da escória. Entretanto, no ataque por  $\text{MgSO}_4$ , ambos os cimentos tiveram degradação; a degradação do CAT foi associada à decomposição do C-S-H e subsequente formação de gipsita (Figuras 5 e 6).

FIGURA 5 – DRX DE CIMENTO ÁLCALI ATIVADO AOS 7, 49 E 91 DIAS DE ATAQUE POR  $\text{MgSO}_4$



FONTE: Adaptado de Beltrame *et al.* (2020).

FIGURA 6 – EMPENAMENTO DE PASTA DE CAT EM SOLUÇÃO DE  $\text{MgSO}_4$



FONTE: Beltrame *et al.* (2020).

De acordo com estudo de Puertas *et al.* (2002), o ativador alcalino utilizado na produção do CAT tem influência em sua resistência ao ataque por sulfato de sódio. Conforme os referidos autores, CAT's produzidos com  $\text{NaOH}$  foram mais suscetíveis ao ataque por sulfatos, com formação de gipsita e etringita. Além disso, a composição química do material precursor, que determina os compostos hidratados formados no

CAT, tem influência na resistência ao ataque por sulfatos desse tipo de cimento (YE *et al.*, 2019).

Conforme Ye *et al.* (2019), o mecanismo de ataque por sulfatos em cimentos álcali ativados é mais complexo do que ocorre com o cimento Portland, sendo dependente de variáveis como tipo de ataque, forma de ativação do CAT e composição química dos materiais utilizados em sua produção.

### 2.3 CIMENTO SUPERSULFATADO

O CSS é definido como um aglomerante hidráulico constituído essencialmente por escória de alto-forno (80 a 85%) e sulfato de cálcio (10 a 15%). Além disso, pode ser adicionada uma pequena quantidade de cimento Portland ou clínquer, em percentual de até 5%, para acelerar o processo de hidratação desse cimento (EN 15743, 2010).

Sabe-se que a indústria de cimento Portland é responsável pela emissão de cerca de 8% das emissões mundiais de CO<sub>2</sub> (ANDREW, 2019). De acordo com Sun *et al.* (2022a), o elevado volume de escória de alto-forno utilizada na produção de CSS resulta em uma emissão direta de CO<sub>2</sub> muito baixa, que é de apenas 8,7% em relação ao valor do cimento Portland.

Com relação ao processo de hidratação, inicialmente ocorre a hidratação do cimento Portland ou outro material adicionado com a função de ativador alcalino, e forma-se hidróxido de cálcio, o que garante um meio em pH alcalino para promover a dissolução da escória. O principal componente da escória é a gehlenita (C<sub>5</sub>S<sub>3</sub>A), cujos íons de cálcio, silício e alumínio reagem com o hidróxido de cálcio (CH), o sulfato de cálcio (C $\bar{S}$ ) e a água (H), e formam etringita (C<sub>6</sub>A $\bar{S}$ <sub>3</sub>H<sub>32</sub>) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme a Equação 7 (MASOUDI; HOOTON, 2019; RUBERT *et al.*, 2018).



De acordo com Masoudi e Hooton (2019), a etringita é responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica inicial (primeiros 7 dias) e o silicato de cálcio hidratado é responsável pelo aumento de resistência em idades avançadas.

As propriedades do cimento supersulfatado dependem diretamente das características das matérias-primas utilizadas em sua produção. De acordo com Jun,

Baoying, Yuxin (2014), quanto maior a superfície específica (finura) da escória, mais rapidamente se desenvolvem suas reações de hidratação.

Além disso, o teor de alumina da escória está diretamente ligado à reatividade da mesma; o aumento do teor de alumina aumenta a formação de etringita, aumentando a resistência em idades iniciais. De acordo com Gruskovnjak *et al.* (2008) e Liu *et al.* (2015), a quantidade de  $Al_2O_3$  da escória deve ficar entre 13 e 15% para que as reações de hidratação e ganho de resistência se desenvolvam no tempo adequado. Além disso, ainda com relação à composição química da escória, é indicado relação Ca/Si maior do que 1 (MASOUDI; HOOTON, 2019).

Da mesma forma, a fonte de sulfato de cálcio e sua forma de preparação tem influência nas propriedades do cimento supersulfatado no estado endurecido. Trentin, Perardt e Medeiros-Junior (2021) analisaram o comportamento de cimentos supersulfatados produzidos com diferentes fontes e teores de sulfato de cálcio e observaram maior velocidade de hidratação e maior resistência mecânica utilizando gipsita como fonte de sulfato de cálcio. Quando às formas de preparação do sulfato de cálcio, tem sido majoritariamente utilizado o processo de calcinação. De acordo com Liu, Ouyang e Ren (2020), a calcinação do sulfato de cálcio elimina suas impurezas e reduz o tempo de pega do cimento supersulfatado. Além disso, a solubilidade do sulfato de cálcio depende diretamente da temperatura de calcinação do material, sendo que a solubilidade é de extrema importância para a formação dos compostos hidratados do cimento (SEUFERT *et al.*, 2009). Gruskovnjak *et al.* (2008), Gracioli *et al.* (2020) e Rubert *et al.* (2018) indicam que o sulfato de cálcio na forma anidra ( $CaSO_4$ ) é o mais adequado para utilização na produção de CSS, com temperatura de calcinação de  $650^\circ C$ , durante o período de uma hora.

Quanto ao ativador alcalino, responsável por promover a dissolução da escória, são utilizados materiais como cimento Portland, hidróxido de potássio (KOH) e o próprio óxido de cálcio (CaO) (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008; RUBERT *et al.*, 2018; TRENTIN; PERARDT; MEDEIROS-JUNIOR, 2021).

Os estudos recentes disponíveis na literatura têm como foco a utilização de diferentes tipos de materiais para melhorar propriedades do cimento supersulfatado. Novas composições de sulfato de cálcio têm mostrado resultados positivos, como verificado por Sun *et al.* (2022b). Os autores analisaram o mecanismo de hidratação de cimento supersulfatado produzido com escória granulada de alto-forno (80%), anidrita (20%) e ativação por sulfoaluminato de cálcio (5%). Em idades iniciais (nas

primeiras 24 horas) forma-se a etringita, devido a reação do ativador com o sulfato de cálcio, o que garante o desenvolvimento inicial de resistência mecânica. Em seguida, a presença de CaO garante a criação de um ambiente alcalino para dissolução da escória que, ao reagir, forma mais etringita e C-S-H. Os autores obtiveram resistência à compressão de 65,3 MPa, aos 14 dias, para argamassas de CSS. Além disso, esses autores verificaram que o CSS tem uma maior razão de resistência à compressão para quantidade de água não evaporável, em comparação com o cimento Portland. Isso significa que o CSS tem maior capacidade de converter água líquida em água sólida, presente nos produtos hidratados, reagindo com menor quantidade de água e garantindo melhores propriedades mecânicas.

Zhou *et al.* (2021) também tiveram como foco de estudo diferentes formas de ativação do cimento supersulfatado. O CSS analisado era constituído de escória de alto-forno, anidrita e cimento Portland. Os autores verificaram que a incorporação de lactatos de sódio e potássio melhoraram efetivamente o desempenho mecânico, a impermeabilidade à água e a resistência à carbonatação do concreto de cimento supersulfatado, devido ao refinamento da estrutura de poros, em decorrência da maior formação de etringita. Entretanto, a adição de hidróxido de sódio não resultou em melhoria de desempenho do concreto de CSS.

Um dos problemas apresentados pelo cimento supersulfatado é o processo lento de desenvolvimento de resistência mecânica, comum em escórias com baixo teor de alumina. Masoudi e Hooton (2020) analisaram diferentes formas de ativação da escória com baixo teor de alumina (cerca de 8,3%), visando acelerar esse processo. Para tanto, foi utilizada uma composição de CSS com 79% de escória, 20% de sulfato de cálcio, 1% de cimento Portland e 3% de lactato de sódio ou potássio. O estudo mostrou que a adição de sais de ácido láctico como lactato de sódio e de potássio são eficientes para aumentar a resistência mecânica do CSS. A maior dissolução da escória foi atribuída ao acréscimo do pH da solução (pH 13), que aumentou a dissolução da escória; nesse estudo os melhores resultados foram obtidos com a utilização de lactato de potássio, que atuou na dissolução da escória a partir de três dias de hidratação, aumentando a resistência mecânica aos 7 e 28 dias.

Já Chen *et al.* (2023) avaliaram o potencial da nanosilica no processo de hidratação do CSS, aproveitando sua capacidade de regular reações de silicato e aluminato. Os autores identificaram que a utilização de nanosilica melhora o grau de hidratação da escória, densifica a microestrutura e aumenta significativamente a

resistência à compressão, tanto em idades iniciais como em idades tardias, devido a precipitação de C-A-S-H.

Apesar das vantagens como baixa liberação de calor de hidratação, baixo custo e baixa poluição, o CSS tem desenvolvimento de resistência mais lento, menor resistência à carbonatação e menor resistência ao gelo/degelo, em relação ao cimento Portland (ZHOU *et al.*, 2021). Além disso, o CSS tem apresentado comportamento expansivo e baixa resistência ao ataque por sulfato de magnésio.

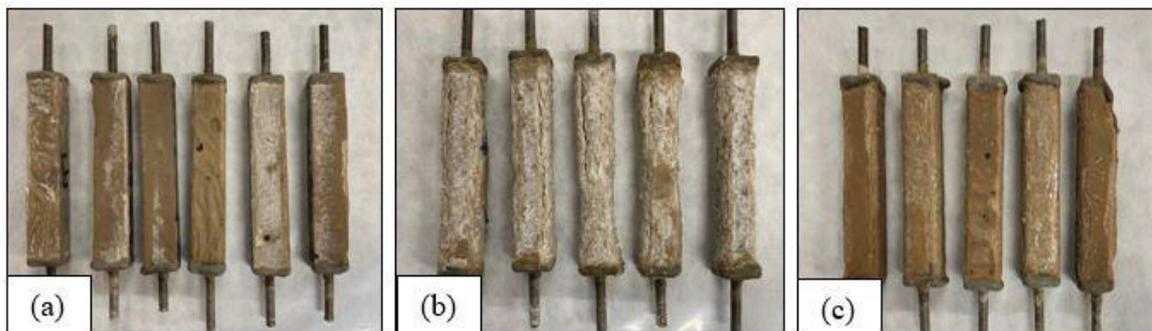
Os resultados de estudos com CSS apresentados na literatura demonstram que, para ataques utilizando sulfato de sódio, o cimento supersulfatado apresenta comportamento satisfatório (PINTO *et al.*, 2020b; TRENTIN *et al.*, 2022).

Conforme estudo de Diaz Caselles *et al.* (2021), cimentos alternativos ao cimento Portland, como o cimento supersulfatado, apresentam baixas expansões, de 0,01 a 0,03%, quando exposto à solução agressiva de sulfato de sódio e não apresentaram degradação nesse tipo de solução.

Gao *et al.* (2022) analisaram o comportamento de cimento de sulfoaluminato de cálcio com escória de alto-forno, em ataque por sulfato de sódio, com concentração de 5%. Os resultados obtidos mostraram que o módulo de elasticidade e a resistência à compressão das argamassas aumentaram continuamente ao longo do tempo, sendo 12% superior às amostras curadas em água, ao final de 360 dias de ataque. Além disso, as amostras apresentaram estabilidade dimensional, sendo que ocorreu apenas aumento na formação de etringita, o que densificou a matriz cimentícia. Dessa forma, os referidos autores classificaram o material como resistente ao ataque de sulfato de sódio.

Contudo, de acordo com estudo de Trentin *et al.* (2022), nota-se comportamento expansivo em pastas de CSS em solução de  $MgSO_4$ , com maior degradação identificada em CSS com menor teor de sulfato de cálcio (10%) (Figura 7). Da mesma forma, Grounds, Nowell e Wilburn (2003) e Juenger *et al.* (2011) identificaram resistência do CSS no ataque por  $Na_2SO_4$  e degradação no ataque por  $MgSO_4$ .

FIGURA 7 – DEGRADAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO APÓS 2 ANOS EM SOLUÇÃO DE  $MgSO_4$

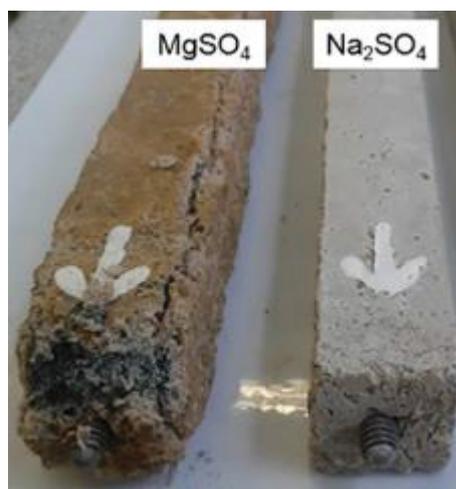


(a) 80% escória/20% gipsita; (b) 90% escória/10% gipsita; (c) 90% escória/10% fosfogesso

FONTE: Adaptado de Trentin *et al.* (2022).

Maior expansão em argamassas de CSS também foi identificada por Pinto *et al.* (2020b), que verificaram resistência do CSS apenas no ataque por  $Na_2SO_4$  (Figura 8). Para Trentin *et al.* (2022) e Pinto *et al.* (2020b), a maior degradação do CSS em solução de  $MgSO_4$  foi atribuída à baixa reserva de hidróxido de cálcio, que levou à descalcificação do C-S-H.

FIGURA 8 – ARGAMASSAS DE CSS APÓS 18 SEMANAS EM SOLUÇÃO DE ATAQUE POR  $MgSO_4$  E  $Na_2SO_4$



FONTE: Adaptado de Pinto *et al.* (2020b).

## 2.4 AUTOCICATRIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O concreto é reconhecido por ter alta resistência à compressão; contudo, a resistência à tração desse material geralmente varia entre 8% e 12% de sua

resistência à compressão. Dessa forma, a fissuração de estruturas de concreto é comum (NEVILLE; BROOKS, 2013).

As fissuras podem prejudicar a durabilidade de estruturas de concreto pela criação de caminhos preferenciais para a penetração de agentes agressivos (líquidos, gases e íons) (SULEIMAN; NELSON; NEHDI, 2019). As fissuras podem ter origem estrutural, devido à sobrecarga, ou não-estruturais, que dependem das propriedades intrínsecas ao concreto. As fissuras não-estruturais podem acontecer no estado plástico, devido à retração plástica, assentamento plástico ou por movimentação do concreto e, no estado endurecido, por mudanças de volume que causam expansão, como é o caso do ataque por sulfatos (KHITAB *et al.*, 2020).

A maneira tradicional de manutenção e reparo de estruturas de concreto resulta em altos custos. Além disso, em certas situações, é difícil ou mesmo inviável sua reparação, como é o caso de barragens, rodovias e estruturas subterrâneas (WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2012; LI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020).

Uma vez que o concreto é um sistema composto aberto, muitos materiais podem ser incorporados para melhorar suas propriedades, como fibras ou pós, e utilização de polímeros. Muitos destes materiais são comprovadamente eficazes na autocicatrização do concreto, reparando fissuras de forma automática e oportuna, sem a necessidade de intervenção externa (WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2012; CHOI *et al.*, 2018).

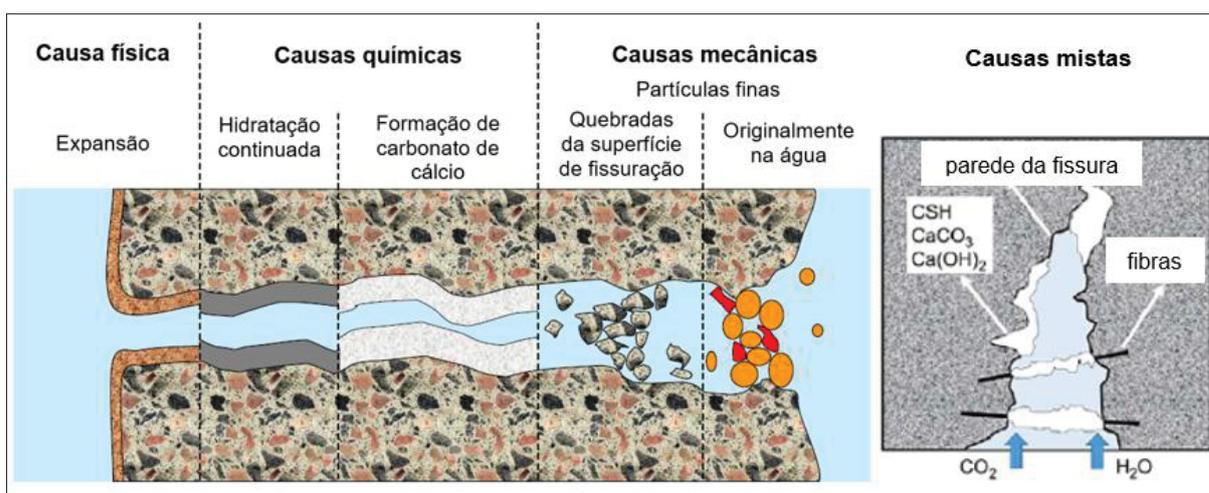
A autocicatrização do concreto é definida como o fechamento de fissuras e recuperação parcial de características de desempenho, como estanqueidade e resistência à agentes agressivos, ocorrendo por mecanismos intrínsecos ao material ou por materiais adicionados ao concreto com essa finalidade. Dessa forma, a autocicatrização pode ser classificada com autógena ou autônoma, em função do mecanismo responsável pela restauração das propriedades do concreto (HUANG *et al.*, 2016).

A autocicatrização autógena, ou natural, é caracterizada como intrínseca, ou seja, provocada por componentes do material cimentício que também podem estar presentes quando o concreto não é dosado especificamente para a autocicatrização, ocorrendo geralmente em ambientes úmidos. A autocicatrização autógena ocorre porque, na maior parte das misturas, um percentual entre 20 e 30% do cimento permanece anidro (DE ROOIJ *et al.*, 2013; TALAIEKHOZANI; ABD MAJID, 2014). Dessa forma, quando o concreto fissura, os grãos de cimento anidro podem se

hidratar, preenchendo as fissuras. A eficiência do processo de autocicatrização autógena depende de fatores como idade e composição dos concretos, presença de água e forma e tamanho das fissuras (DANISH; MOSABERPAHAH; SALIM, 2020).

Na Figura 9 são apresentados os processos de autocicatrização autógena do concreto.

FIGURA 9 – PROCESSOS DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA



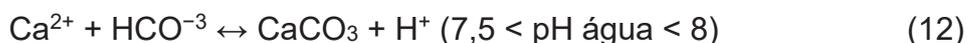
FONTE: Adaptado de De Brito e Kurda (2020).

A autocicatrização devido à causa física deve-se ao inchaço da pasta de cimento na face da fissura, quando a mesma entra em contato com a água. As causas químicas, por sua vez, dividem-se em dois processos: hidratação continuada dos grãos de cimento que não haviam se hidratado anteriormente, devido à falta de contato com a água, e formação de carbonato de cálcio, devido a reação entre íons de cálcio presentes na água dos poros do concreto com o carbonato da água da fissura, sendo esta a contribuição mais importante para a autocicatrização. Além disso, existem causas mecânicas que podem contribuir para o processo de autocicatrização autógena do concreto, como a presença de partículas finas na água que passam através da fissura e as pequenas partículas de concreto fraturadas das faces da fissura (DE ROOIJ *et al.*, 2013; DANISH; MOSABERPAHAH; SALIM, 2020). Além disso, a presença de fibras também favorece o processo de autocicatrização autógena, com redução do tamanho da abertura de fissuras (EL-NEWIHY *et al.*, 2018).

Vários mecanismos de fechamento de fissuras podem ocorrer simultaneamente. No entanto, eles tendem a preencher parcialmente a abertura de

fissuras. A cristalização do carbonato de cálcio é o método mais eficaz para autocicatrização de fissuras naturalmente. Isto é comprovado pela observação comum de carbonato de cálcio precipitado microscopicamente nas superfícies da fissura em forma de um resíduo branco. Dessa forma, a dissolução dos produtos de hidratação do cimento em água é condição essencial para que o hidróxido de cálcio seja liberado e dissipado ao longo das superfícies de fissuração. Isso significa que esta reação depende principalmente da presença de água (TALAIKHOZANI; ABD MAJID, 2014; WU; JOHANNESON; GEIKER, 2012).

Desta forma, os íons de cálcio produzidos no processo de hidratação tornam-se capazes de reagir com o dióxido de carbono dissolvido; então, cristais autocicatrizantes são formados e preenchem as fissuras, conforme descrito nas Equações (8 a 12) (TALAIKHOZANI; ABD MAJID, 2014).



Ao observar fissuras superficiais, Huang, Ye e Damidot (2014) verificaram a presença de carbonato de cálcio e silicato de cálcio hidratado como os principais produtos do processo de autocicatrização. A porcentagem formada de C-S-H (<15%) foi consideravelmente inferior à porcentagem de calcita produzida (80%). Além disso, percebeu-se que há um declínio na intensidade da eficiência da autocicatrização após cerca de 300 horas.

De acordo com Jogi e Lakshmi (2021), o processo de autocicatrização autógena é eficaz para pequenos tamanhos de fissuras; no entanto, larguras de fissuras maiores (entre 200 µm e 300 µm) também foram autocicatrizadas (DANISH; MOSABERPAHAH; SALIM, 2020).

Nesse caso, visando intensificar a formação de produtos para preenchimento de fissuras, são utilizados materiais como adições minerais, expansivas ou cristalizantes, quando tem-se a chamada autocicatrização autógena melhorada (HUANG *et al.*, 2016).

Com base em estudos anteriores, Hammad, Elnemr e Shaaban (2023) apresentaram os fatores envolvidos no processo de autocicatrização, conforme a Tabela 2.

TABELA 2 – FATORES QUE AFETAM O MECANISMO DE AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA

| Fator                             | Influência  |
|-----------------------------------|---|
| Composição química do aglomerante | A relação Ca/Si indica a intensidade de produção de C-S-H ou CaCO <sub>3</sub> ; no entanto, o conteúdo de cálcio é mais importante para precipitação do carbonato de cálcio, considerado o principal produto autocicatrizante.   |
| Idade do concreto                 | A autocicatrização autógena é um processo que depende do tempo. Em idades iniciais o concreto possui maior número de partículas de cimento não hidratadas, o que aumenta a probabilidade de formação de gel C-S-H.  |
| Forma e tamanho das fissuras      | As dimensões da fissura (largura, comprimento e profundidade) indicam a extensão da autocicatrização autógena. Quanto maior a fissura (>200 µm), mais fácil será o acesso à água e ao dióxido de carbono. Entretanto, o fechamento geral de fissuras mais estreitas (em torno de 50 µm) tende a ser maior devido ao preenchimento mais fácil.   |
| Influência da exposição           | A exposição à água é essencial para iniciar a reação química de autocicatrização, além de atuar como um meio de transporte para partículas. A submersão em água parece ser a exposição mais eficaz devido à sua maior capacidade de provocar o processo de carbonatação e precipitação do composto CaCO <sub>3</sub> . No entanto, alguns estudos revelaram que ciclos de molhagem e secagem funcionam perfeitamente em comparação com a submersão em água, devido à maior disponibilidade de dióxido de carbono no ar. |
| Temperatura                       | Temperaturas elevadas têm um efeito positivo no processo de fechamento de fissuras, pois a reação química de autocicatrização é estimulada pela temperatura.  |
| Efeito de fibras                  | A influência das fibras no mecanismo de autocicatrização ainda não é completamente entendido. Sabe-se que as fibras podem ajudar a iniciar o mecanismo de autocicatrização devido ao efeito de sua polaridade, como é o caso de fibras de álcool polivinílico (PVA). A força da polaridade é definida como a existência de radicais OH <sup>-</sup> que atuam como locais de nucleação, atraindo íons de cálcio.  |
| Efeito de adições                 | As adições minerais têm um efeito positivo no processo de autocicatrização autógena. Estudos revelaram o melhor desempenho do processo de autocicatrização com a presença de adições cristalizantes ou adições expansivas na matriz do concreto. As adições melhoram diretamente a porosidade do material, levando à concentração de carbonato de cálcio precipitado na extremidade das fissuras. Além disso, melhoram o pH das amostras, o que permite maior precipitação de carbonato de cálcio.                      |

FONTE: Adaptado de Hammad, Elnemr e Shaaban (2023).

Diferentemente da autocicatrização autógena, o processo de autocicatrização autônoma ocorre quando são utilizados materiais que de outra forma não seriam encontrados na estrutura de concreto (LUHAR; LUHAR; SHAIKH, 2021). São

utilizadas microcápsulas ou fibras ocas preenchidas com agente cicatrizante ou bactérias regenerativas, que produzem carbonato de cálcio para fechamento das fissuras (VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013). Podem ser utilizados também polímeros superabsorventes, que tem capacidade de absorver grande quantidade de líquido em sua estrutura. Quando ocorre a fissuração do concreto, o polímero superabsorvente entra em contato com a água, expande e preenche as fissuras (LEE; WONG; BUENFELD, 2018).

Tanto para a autocicatrização autógena quanto para a autônoma, a água é um elemento essencial. Estudos comprovam que somente a alta umidade do ar pode não ser suficiente para garantir a autocicatrização de vários materiais cimentícios; portanto, em geral, para fomentar o processo de autocicatrização são necessários períodos de imersão em água (KANELLOPOULOS; QURESHI; AL-TABBAA, 2015; YILDIRIM *et al.*, 2018).

Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2013) afirmam que os ciclos de molhagem e secagem representam a melhor condição para o desenvolvimento da autocicatrização. De acordo com os autores, a evaporação do excesso de água durante a fase de secagem leva à um aumento de concentração de íons nas fissuras, o que promove o desenvolvimento de reações químicas e a precipitação de produtos hidratados. Além disso, a penetração de CO<sub>2</sub> nas fissuras durante o período de secagem favorece a formação de carbonatos.

Com relação aos principais produtos de autocicatrização, o carbonato de cálcio é o principal material formado para preenchimento das fissuras. O processo de autocicatrização autógena pode selar fissuras naturalmente, sem necessidade de quaisquer intervenções externas, através da precipitação de CaCO<sub>3</sub> e/ou hidratação das partículas de cimento que não reagiram, produzindo C-S-H extra. Enquanto isso, a autocicatrização autônoma é ativada por meio de materiais artificiais, por exemplo, bactérias, misturas químicas ou microencapsulação (LUHAR; LUHAR; SHAIKH, 2021; DANISH; MOSABERPANAH; SALIM, 2020).

A partir desse momento, o texto dessa tese vai focar no processo de autocicatrização autógena melhorada, que é o mecanismo utilizado posteriormente no programa experimental.

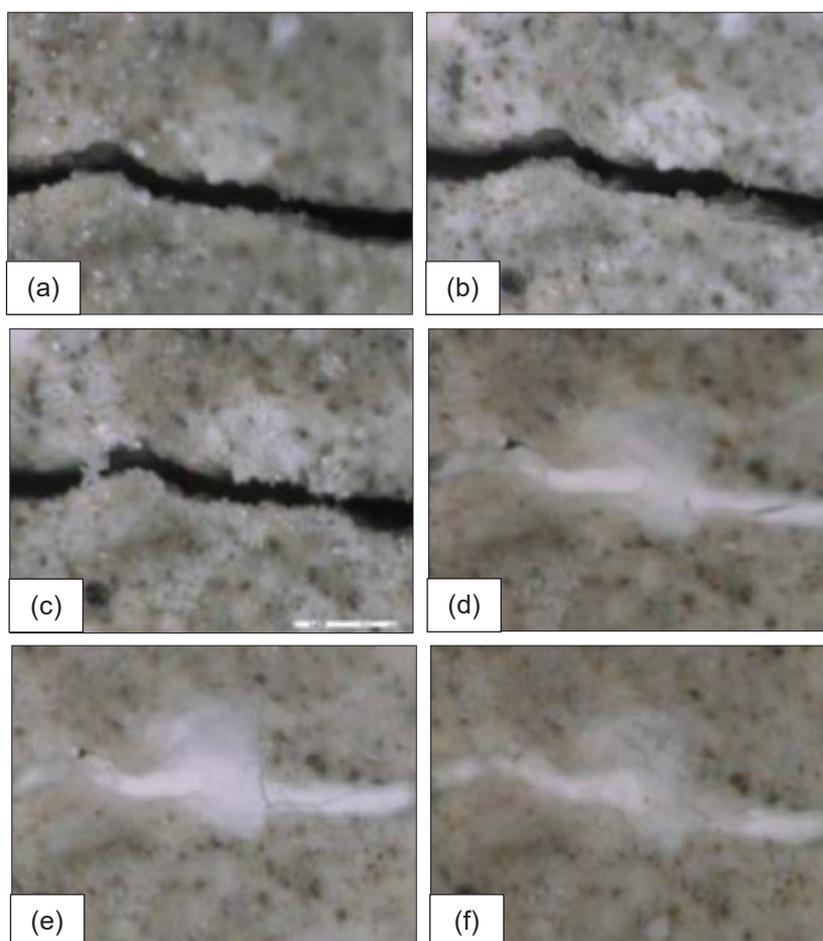
### 2.4.1 Autocicatrização autógena melhorada

De acordo com Zhang *et al.* (2020b), os quatro principais mecanismos de autocicatrização autógena são os efeitos de expansão dos materiais, hidratação contínua, formação de carbonato de cálcio e efeito de preenchimento com partículas finas.

O concreto possui propriedades inerentes de fechamento de fissuras, mas a autocicatrização autógena só é eficiente para pequenas fissuras, com fechamento de até 200  $\mu\text{m}$  de largura (BS 8007, 1987). Portanto, os concretos têm sido projetados para estimular a autocicatrização autógena, com incorporação de adições minerais, fibras, nano preenchimentos e agentes cicatrizantes, o que permite o fechamento de fissuras de até 400  $\mu\text{m}$  (DE BELIE *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2020).

A utilização de adições minerais como cinzas volantes, escória de alto-forno, materiais expansivos, geo-materiais, cristais e aditivos químicos podem contribuir para a autocicatrização autógena melhorada do concreto, conforme a Figura 10 (AHN; KISHI, 2010; JIANG; LI; YUAN, 2015).

FIGURA 10 – AUTOCICATRIZAÇÃO AUTÓGENA MELHORADA COM UTILIZAÇÃO DE ADIÇÕES MINERAIS



(a) 3 dias; (b) 7 dias; (c) 14 dias; (d) 28 dias; (e) 40 dias; (e) 200 dias.

FONTE: Adaptado de Ahn e Kishi (2010).

Os sistemas de autocicatrização autógena melhorada podem ser fornecidos aos fabricantes de concreto com menor custo do que os sistemas encapsulados e, além disso, são de fácil utilização. Entretanto, em sistemas autógenos, o carbonato de cálcio formado sela as fissuras, mas dificilmente recupera propriedades como resistência mecânica. Além disso, o carbonato de cálcio é solúvel em condições ácidas e poderá não resultar em vedação durável quando em condições de baixo pH (DE BELIE *et al.*, 2018).

O comportamento e as propriedades de materiais que podem contribuir para o processo de autocicatrização autógena melhorada de materiais cimentícios são discutidos nos itens na sequência.

#### 2.4.1.1 Fibras

A incapacidade de controlar a largura das fissuras impede o desenvolvimento de um sistema totalmente robusto e limita amplamente as possibilidades de utilização de apenas autocicatrização autônoma. Dessa forma, visando restringir o tamanho da abertura de fissuras, tem crescido a utilização de fibras para reforço de materiais cimentícios (DE ROOIJ *et al.*, 2013). Além disso, métodos para fornecer água ou aumentar a taxa de hidratação ou cristalização podem fomentar o processo de autocicatrização (DE BELIE *et al.*, 2018).

Concretos reforçados com fibras possuem as qualidades de um concreto de alta resistência combinado com um controle de abertura de fissuras e capacidade de absorção de energia. Aliado à autocicatrização, o concreto reforçado com fibras é um material durável e muito promissor (ALTMANN; MECHTCHERINE, 2013; SNOECK; DE BELIE, 2015; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

As fibras estimulam a formação de produtos de autocicatrização por dois principais motivos: (i) diminuem a área da seção transversal das fissuras, aumentando o pH e diminuindo o fluxo dos fluidos; e (ii) quando a água flui ao redor da fibra, cria-se uma região onde a velocidade da água pode estagnar, favorecendo a precipitação de produtos de autocicatrização (DE ROOIJ *et al.*, 2013).

De acordo com Cuenca e Ferrara (2017), a utilização de porcentagens de fibra entre 1% e 2% (em volume) proporciona ao concreto melhor desempenho mecânico e a formação de múltiplas e pequenas fissuras ao invés de fissuras de maior dimensão. Múltiplas fissuras resultam em maior capacidade de deformação e menor degradação (FUKUYAMA; SUWADA, 2003).

Vários tipos de fibras podem ser usados em materiais cimentícios: fibras naturais, fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de metal e fibras sintéticas (SNOECK; DE BELIE, 2015).

As fibras sintéticas têm por característica promover a precipitação de produtos químicos devido à sua alta polaridade (NISHIWAKI *et al.*, 2012). Entre as fibras sintéticas destacam-se os estudos com fibras de polietileno (PE) e de álcool polivinílico (PVA). Vários autores comprovaram a eficiência dessas fibras com teor de 2% em volume, com aumento entre 4 e 5 MPa na resistência à tração do concreto, além de microfissuração distribuída (LI, 2003). As fibras de PVA são mais eficientes do que as fibras de polipropileno em termos de autocicatrização do concreto, pois

promovem a deposição de produtos de cristalização, uma vez que grupos hidroxila da fibra atraem os íons de cálcio, formando pontos de nucleação (FENG; SU; QIAN, 2019; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

Nishiwaki *et al.* (2012) analisaram a autocicatrização de concretos reforçados com fibras utilizando diferentes tipos de fibras sintéticas: álcool polivinílico, álcool etileno vinílico, poliacetal e polipropileno. Após fissurados por tração, os corpos de prova foram imersos em água, com realização de ensaios de permeabilidade e observação em microscópio para avaliação da autocicatrização. Os concretos com fibras apresentaram menor abertura de fissuras e, além disso, as fibras serviram como núcleo para precipitação de produtos de autocicatrização. Fibras de polipropileno e álcool polivinílico apresentaram comportamento dúctil mesmo sob resistência à tração uniaxial. De forma contrária, verificou-se comportamento frágil das fibras de álcool etileno vinílico e poliacetal, onde a autocicatrização não foi suficiente para recuperação de propriedades de estanqueidade.

Em um extenso levantamento bibliográfico, Cuenca e Ferrara (2017) apontaram os caminhos de pesquisa com relação à durabilidade de materiais cimentícios. Entre os temas em destaque tem-se a avaliação da autocicatrização de concretos sob esforço contínuo, efeito da autocicatrização na aderência entre a fibra e a matriz, e uso de fibras naturais na fomentação do processo de autocicatrização em substituição às fibras de aço e sintéticas, que tem maior custo.

#### 2.4.1.2 Adições minerais

Além de melhorar a durabilidade das estruturas, a autocicatrização busca recuperar as propriedades mecânicas do concreto (VAN TITTELBOOM *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2020). Dessa forma, justifica-se a utilização de adições minerais, que formam C-S-H em seu processo de hidratação, responsável pelo aumento de resistência mecânica. Adições minerais como cinza volante e metacaulim desenvolvem a reação pozolânica, o que melhora o potencial de autocicatrização da matriz cimentícia (AHN; KISHI, 2010; SAHMARAN; YILDIRIM; ERDEM, 2013).

A maioria dos estudos sobre o efeito das adições minerais na autocicatrização estão relacionados à utilização de cinza volante e escória de alto-forno. São materiais que promovem a autocicatrização devido ao seu processo de hidratação contínua (DE BELIE *et al.*, 2018).

Esteves, Trentin e Medeiros-Junior (2021) verificaram a influência de diferentes teores de cinzas volantes (0%, 12% e 27%) na autocicatrização de concretos fissurados por compressão aos 7 e 28 dias. Para tanto, foram realizados testes de durabilidade no dia da fissuração e após 84 dias de ciclos de molhagem e secagem, utilizados para acelerar o processo de autocicatrização. Os autores verificaram que, de forma geral, a autocicatrização é potencializada com a presença de cinzas volantes na composição do concreto. Esse comportamento deve-se à presença de partículas anidras, pela cinética de hidratação mais lenta das cinzas volantes, o que contribui para o fechamento de fissuras quando as partículas não hidratadas são expostas à umidade.

Maddalena, Taha e Gardner (2021) avaliaram a autocicatrização de argamassas com substituição de cimento Portland por adições minerais (10% de sílica ativa, 30% de cinza volante e 50% de escória de alto-forno). Análises térmicas, de DRX e de porosimetria confirmaram a capacidade das adições minerais de promover a formação de fases hidratadas e reduzir o tamanho geral dos poros em mais de 88%, em comparação com argamassas produzidas apenas com cimento Portland. A maior taxa de redução na absorção de água após a autocicatrização foi observada com utilização de sílica ativa, com cerca de 68%.

Suleiman, Nelson e Nehdi (2019) verificaram o potencial de autocicatrização de argamassas com substituição de cimento por três adições minerais: 15% de metacaulim de alta reatividade, como um material à base de sílica, 8% de bentonita granular, como agente expansivo, e 8% de pó de carbonato de cálcio, como um mineral de carbonato. Em todos os casos a autocicatrização só foi evidenciada em condições de cura submersa e o principal produto de autocicatrização formado foi o  $\text{CaCO}_3$ . Embora os corpos de prova com metacaulim tenham apresentado a menor taxa de autocicatrização de fissuras após um ano submersos em água, eles exibiram a maior redução na porosidade em comparação com os outros traços. Esse comportamento foi atribuído à reação pozolânica contínua do metacaulim, que reduziu a porosidade da matriz.

Park e Choi (2020) analisaram a autocicatrização de pastas de cimento Portland com 35% de escória de alto-forno, 5, 7 e 10% de aditivo expansivo a base de sulfoaluminato de cálcio e adições cristalizantes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), durante 21 dias. Os resultados mostraram maior autocicatrização em corpos de provas com as adições, devido a formação de produtos hidratados. Quando utilizada escória de alto-

forno não foi identificada formação de portlandita; já com utilização de 10% de aditivo expansivo de sulfoaluminato de cálcio obteve-se a maior formação de portlandita entre os traços analisados. Com relação à quantidade de produtos de hidratação formados, a quantidade de calcita aumentou com a utilização das adições cristalizantes. O traço com 90% de cimento Portland, 7% de aditivo expansivo e 3% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentou maior formação de produtos hidratados, seguido pelo traço com 60% de cimento, 5% de escória de alto-forno e 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que proporcionou maior formação de C-S-H e etringita devido a presença da escória.

Beshr *et al.* (2021) analisaram a autocicatização de concretos com substituição de cimento Portland por 5% de sílica ativa e MgO calcinado. Os resultados evidenciaram que a presença de sílica ativa compensou a redução da resistência devido a utilização do MgO. As duas adições garantiram maior autocicatização quando comparadas com o concreto referência, sendo observado fechamento de fissuras mais rápido com utilização de MgO. Mesmo assim, os melhores resultados foram obtidos com utilização de ambos os materiais simultaneamente, com maior recuperação de resistência mecânica.

#### 2.4.1.3 Adições expansivas

Agentes expansivos como o sulfoaluminato (etringita) e a periclase, um mineral de óxido de magnésio (MgO), podem ser utilizados para compensar a retração de materiais à base de cimento. No entanto, a necessidade de cura úmida para formação de etringita dificulta seu uso como material expansivo. O MgO demanda menor quantidade de água para sua hidratação, que forma hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ); a formação de hidróxido de magnésio gera expansão volumétrica, compensando a retração em concretos (MO; DENG; WANG, 2012). Um fator que deve ser levado em consideração é a dosagem excessiva desse material, resultando em expansão e danos às estruturas (LEE *et al.*, 2017).

Com relação à autocicatização, pouco se tem estudado a respeito do MgO. Apesar disso, sabe-se de sua capacidade de conversão de C-S-H em silicato de magnésio hidratado (M-S-H) em idades posteriores, o que reduz a resistência mecânica da matriz cimentícia. Sherir, Hossain, Lachemi (2017) adicionaram MgO calcinado (temperatura de 900 °C, por 2 horas) e cinzas volantes em concretos de alto desempenho, para avaliação da autocicatização. Os autores observaram que os

cristais de MgO podem complementar a cristalização de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e ambos podem melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade do sistema.

Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2019) utilizaram minerais expansivos como MgO, cal e bentonita para fomentar a autocicatrização autógena em pastas de cimento Portland. O traço com substituição de cimento por 5% de MgO, 5% de bentonita e 5% de cal teve maior recuperação de resistência mecânica e maior taxa de fechamento de fissuras. Os autores verificaram que os minerais expansivos estimulam a formação de brucita e compostos hidratados de cálcio e alumínio combinados com magnésio, melhorando o desempenho da autocicatrização. Apesar disso, verificou-se que a autocicatrização tende a diminuir com o aumento da idade de fissuração do corpo de prova.

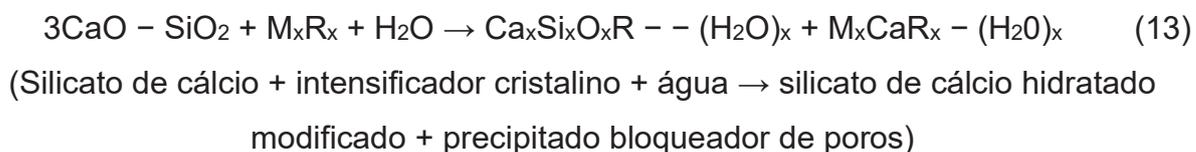
Saleh *et al.* (2020) avaliaram a capacidade de autocicatrização de pastas produzidas com cimento Portland, 5% de sílica ativa e 5% óxido de magnésio calcinado a  $900^\circ\text{C}$ , por 2 horas. Os resultados mostram redução de resistência mecânica com utilização do MgO, mas maior recuperação de resistência mecânica após a fissuração. A redução de resistência mecânica foi compensada com utilização da sílica ativa. Dessa forma, o efeito sinérgico entre 5% sílica ativa e 5% de MgO aumentam a recuperação de resistência e a capacidade de vedação das fissuras.

#### 2.4.1.4 Adições cristalizantes

Outros materiais que vem sendo utilizado para promover a autocicatrização de materiais cimentícios são as adições cristalizantes, utilizadas em menor quantidade do que as adições minerais. As adições cristalizantes reagem na presença de água, formando precipitados que preenchem poros e fissuras, aumentando a densidade de C-S-H e, conseqüentemente, a resistência à penetração de água e agentes agressivos (ACI 212, 2010; NASIM; DEWANGAN; DEO, 2020).

Embora a composição química varie conforme o fabricante, o conteúdo de CaO varia de 34% a 74% (ZHANG; WANG; DING, 2022). De acordo com o relatório 212 do comitê ACI (2010), a reação entre o composto ativo da adição cristalizante, genericamente denominado como  $\text{M}_x\text{R}_x$ , e o  $\text{C}_3\text{S}$  do cimento, na presença de água, provocam a formação de uma camada mais densa de C-S-H, delimitado por deposições cristalinas, e um bloqueador de poros precipitado ( $\text{M}_x\text{CaR}_x\text{-(H}_2\text{O)}_x$ ) nas

microfissuras e capilares, resultando em uma resistência crescente à penetração de água sob pressão, conforme Equação 13:

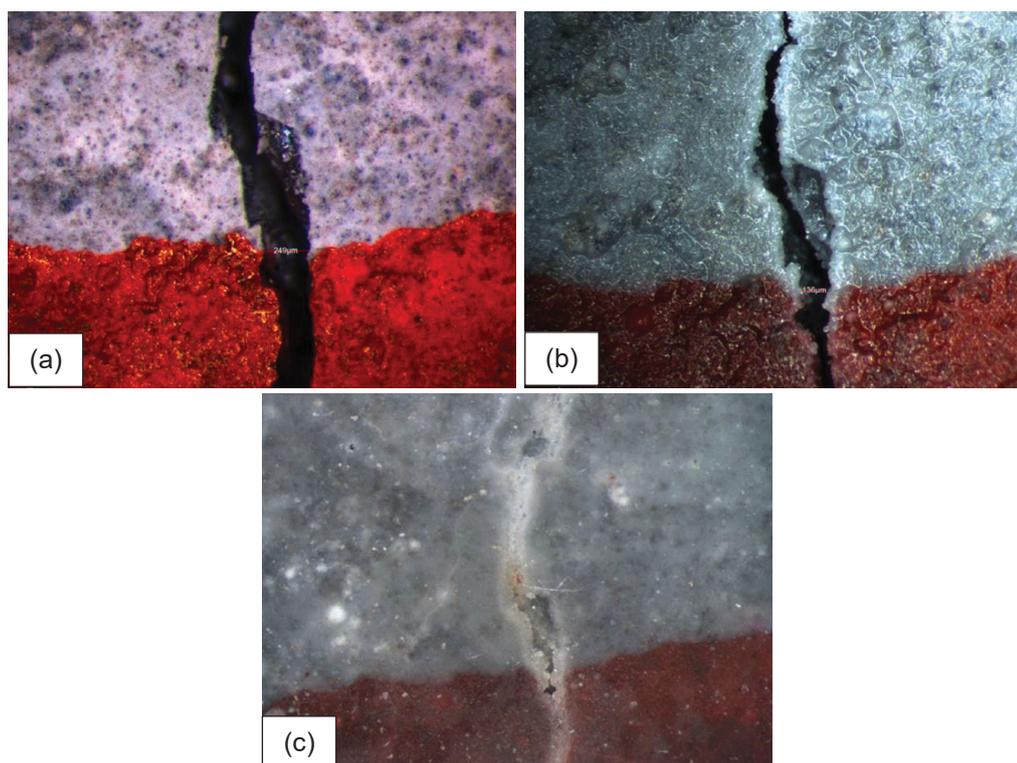


Dessa forma, a presença de adição cristalizante protegeria o concreto permanentemente contra a penetração de água e outros líquidos, atuando como um bloqueador de poros (DE SOUZA OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Em outros estudos, porém, foi evidenciada a reação das adições cristalizantes com o hidróxido de cálcio (SISOMPHON; COPUROGLU; KOENDERS, 2013; FERRARA; KRELANI; MORETTI, 2016).

As adições cristalizantes são misturas redutoras de permeabilidade com natureza hidrofílica, que pode reagir facilmente com a água. De acordo com Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012), como resultado da reação química entre a adição cristalizante e os produtos hidratados, tem-se a deposição de cristais unidos na pasta de cimento endurecida e um aumento de resistência da matriz. Os autores, que avaliaram a autocicatrização de corpos de prova fissurados mecanicamente aos 28 dias, verificaram o fechamento completo de fissuras de até 400 µm em 28 dias de autocicatrização por submersão em água, com utilização de 10% de sulfoaluminato de cálcio e 1,5% de adição cristalizante (Figura 11).

FIGURA 11 – FECHAMENTO DE FISSURAS PELA AUTOCICATRIZAÇÃO



(a) inicial; (b) 7 dias; (c) 28 dias.

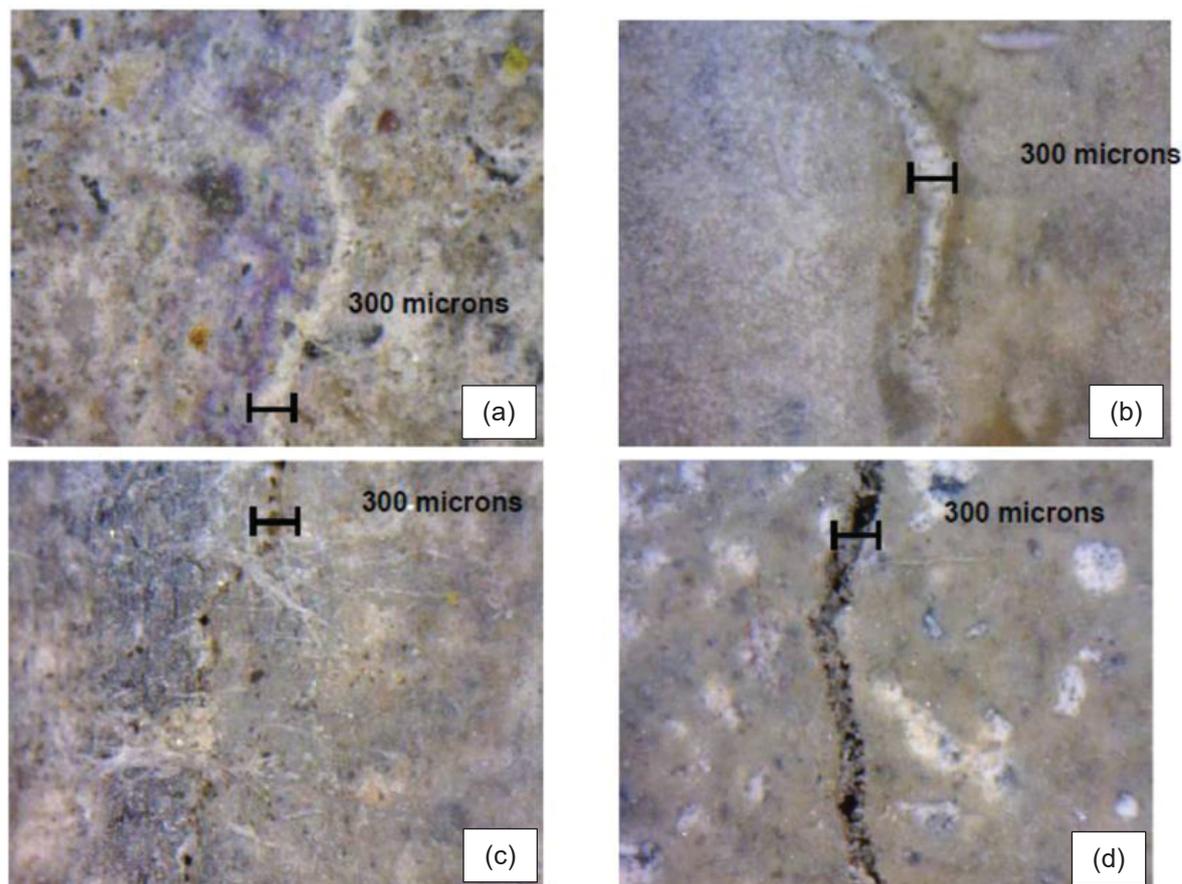
FONTE: Adaptado de Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012).

Em uma revisão bibliográfica sobre os efeitos de adições cristalizantes, polímeros e fibras no processo de autocicatrização, Reddy, Ramesh e Macrin (2020) verificaram que adições cristalizantes liberam maior quantidade de íons de cálcio, elemento essencial para precipitação de carbonato de cálcio. Por apresentarem propriedades hidrofílicas, as adições cristalizantes absorvem umidade do ambiente para promover a autocicatrização. Dessa forma, a autocicatrização é eficiente mesmo em concretos expostos ao ar. Resultados semelhantes foram encontrados por Escoffres, Desmettre e Charron (2018), onde a autocicatrização aconteceu mais lentamente para misturas com fibra de aço e adição cristalizante, mas o aumento na durabilidade pela autocicatrização permaneceu até a aplicação de cargas mais significativas nesses concretos.

Ferrara, Krelani e Moretti (2016) verificaram aumento no processo de autocicatrização com ação conjunta entre fibras e adições cristalizantes, onde as fibras atuaram como contenção da abertura de fissuras e sofreram um pré-esforço devido ao crescimento dos produtos de autocicatrização. Além disso, os autores observaram que a adição cristalizante apresentou alta taxa de fechamento de fissuras

mesmo em condições de exposição ao ar; em concretos sem adição cristalizante expostos ao ar, o fechamento máximo de fissuras foi de apenas 5% em doze meses (Figura 12).

FIGURA 12 – AUTOCICATRIZAÇÃO DE FISSURAS NO PERÍODO DE 6 MESES



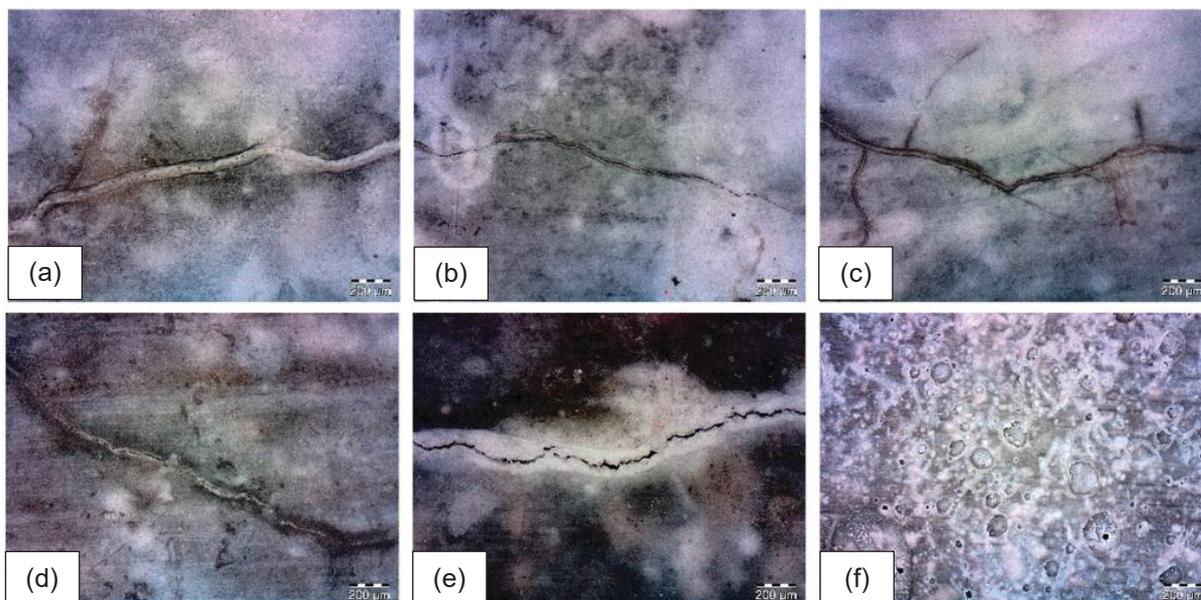
(a) com cristalizante, com imersão em água; (b) sem cristalizante, com imersão em água; (c) com cristalizante, exposto ao ar; (d) sem cristalizante, exposto ao ar.

FONTE: Ferrara, Krelani e Moretti (2016).

Munhoz *et al.* (2021) utilizaram microfibras de polipropileno (0 e 1%) e diferentes teores de adição cristalizante (0, 1 e 3%) para promover autocicatrização autógena melhorada de argamassas fissuradas pela reação álcali-agregado (RAA), utilizando ensaio acelerado de imersão em solução de hidróxido de sódio, em temperatura de 80 °C, por 28 dias. Após a fissuração dos corpos de prova por 28 dias, foram realizados ciclos de molhagem e secagem, com duração de 28 dias. No total, foram realizados 4 ciclos de fissuração e autocicatrização, com duração dos ensaios de 226 dias. Os resultados mostraram que a utilização de fibra associada à adição cristalizante promoveu a autocicatrização da matriz cimentícia. Além disso, os

autores verificaram que a utilização de maior teor de adição cristalizante (3%) não aumentou a taxa de fechamento de fissuras, sendo indicado o teor de 1% (Figura 13).

FIGURA 13 – FECHAMENTO DE FISSURAS DE ARGAMASSAS FISSURADAS POR RAA, AOS 226 DIAS



(a) 0% microfibras e 0% adição cristalizante; (b) 1% microfibras e 1% adição cristalizante; (c) 1% microfibras e 3% adição cristalizante; (d) 0% microfibras e 1% adição cristalizante; (e) 0% microfibras e 3% adição cristalizante; (f) 1% microfibras e 0% adição cristalizante.

FONTE: Adaptado de Munhoz *et al.* (2021).

Reddy e Ravitheja (2019) verificaram o potencial de autocicatrização da associação entre adição cristalizante (1,1%) e fibras de aço (40 kg/m<sup>3</sup>). Os autores observaram a recuperação de propriedades mecânicas de fissuras no estado fresco e também de fissuras estruturais, com formação de carbonato de cálcio para preenchimento das fissuras.

Nasim, Dewangan e Deo (2020) verificaram o potencial de autocicatrização de concretos com 2% de adição cristalizante, 0,1% de fibra de PVA ou 20% de substituição de cimento Portland por cinza volante. Foi observada autocicatrização em todas as misturas, mas a adição cristalizante foi a mais eficiente em função da formação de carbonato de cálcio e gel C-S-H, que selaram as fissuras e permitiram a recuperação de propriedades físicas e mecânicas.

De acordo com Wang *et al.* (2023), que utilizaram 3% de adição cristalizante a base de CaO (64%) em substituição ao material cimentício em corpos de prova de argamassa, a resistência mecânica do material aumentou 4,6% em relação ao traço

referência, na idade de 28 dias; apesar disso, o ganho inicial de resistência foi mais lento com utilização da adição cristalizante. Os autores verificaram que a adição cristalizante foi efetiva na autocicatrização de fissuras; foi constatada formação de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), além de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Trentin, Angulski da Luz e Medeiros-Junior (2023) utilizaram 1% de adição cristalizante a base de óxido de cálcio para avaliar a autocicatrização de argamassas de cimento Portland, cimento álcali ativado e cimento supersulfatado fissurados conforme ensaio de ataque por sulfatos proposto pela NBR 13583 (2014). De acordo com os autores, a baixa resistência dos cimentos álcali ativado e supersulfatado no momento de início do ataque por sulfatos causou expressiva degradação dos corpos de prova de argamassa. Além disso, a forma de autocicatrização adotada, ciclos de molhagem e secagem durante o período de 4 semanas, não se mostrou suficiente para a promoção da autocicatrização autógena das fissuras. Pelo contrário, houve tendência de aumento de abertura de fissuras ao longo do processo de autocicatrização.

Borçato (2023) verificou discreta atuação da adição cristalizante no processo de autocicatrização de cimentos geopoliméricos a base de metacaulim. De acordo com o autor, os melhores resultados de autocicatrização foram obtidos com adição de 10% de hidróxido de cálcio à matriz cimentícia, sendo calcita o principal produto de autocicatrização formado. O fato de a adição cristalizante ter sido utilizada em baixo percentual (1%), não trouxe significativa melhora nas propriedades de autocicatrização; houve apenas melhora na densificação da matriz, constatada em ensaios de resistência mecânica.

#### 2.4.2 Ensaio para avaliação da autocicatrização

A autocicatrização de fissuras indica que o concreto previamente fissurado é, mais uma vez, capaz de prevenir a entrada de substâncias agressivas. No entanto, a autocicatrização pode ocorrer apenas na superfície das fissuras, o que pode resultar em uma superestimativa da eficiência desse processo. Dessa forma, é necessária a realização de avaliações qualitativas e quantitativas do processo de autocicatrização, com acompanhamento de propriedades mecânicas e de microestrutura dos materiais cimentícios (WANG *et al.*, 2019).

De acordo com Van Tittelboom e De Belie (2013), as técnicas de avaliação de autocicatrização podem ser divididas em três grupos: visualização da autocicatrização, recuperação de estanqueidade e recuperação das propriedades mecânicas.

Com relação às técnicas de visualização da autocicatrização, Ahn e Kishi (2010) e Nishiwaki *et al.* (2012) utilizaram microscopia óptica e análise de imagem para visualização de deposição de cristais nas fissuras. Van Tittelboom e De Belie (2013) também observaram a grande utilização de análises de microscopia eletrônica de varredura, análise visual de deposição de cristais no interior das fissuras, análise de difração de raios X, para análise dos produtos cristalinos, e análise de infravermelho, para determinação dos produtos precipitados.

Com relação aos ensaios para avaliação de recuperação de estanqueidade, é utilizado ensaio de permeabilidade à água, permeabilidade ao ar, absorção de água por capilaridade, resistência à corrosão e à entrada de íons cloreto, além do ensaio de ultrassom.

Com relação aos ensaios de verificação da recuperação de propriedades mecânicas, geralmente são realizados ensaios de resistência à compressão e à tração (recuperação da rigidez), resistência à flexão (formação de novas fissuras e reabertura de fissuras antigas) e análise de frequência de ressonância (recuperação da rigidez) (DANISH; MOSABERPANAH; SALIM, 2020; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2013).

Reddy, Ramesh e Macrin (2020) verificaram que análises de permeabilidade, estanqueidade e resistência à compressão, à tração e à flexão são os principais ensaios utilizados para avaliação da autocicatrização em materiais cimentícios. Para análise de largura e profundidade das fissuras são utilizadas análises de MEV. Os autores apontam necessidade de pesquisas futuras com foco na investigação da profundidade de autocicatrização de fissuras, velocidade de autocicatrização e resistência de fissuras cicatrizadas, entre outros.

#### 2.4.3 Autocicatrização em cimentos alternativos

Com relação ao cimento supersulfatado, não foram encontrados estudos que avaliaram sua autocicatrização. Quanto ao cimento álcali ativado, já é de conhecimento geral que o material é bastante susceptível à fissuração, o que compromete sua vida útil e dificulta a maior aceitação desse material em obras

convencionais (ZHANG *et al.*, 2022b). Dessa forma, já são desenvolvidos estudos com foco na autocicatrização de cimentos álcali ativados.

Entretanto, grande parte dos estudos trata sobre uso de bactérias como agentes promotores de autocicatrização no CAT, como Zhang *et al.* (2022b), que verificaram o potencial de utilização de bactérias na autocicatrização de cimentos álcali ativados à base de escória, com formação de calcita para fechamento das fissuras.

Bayati e Saadabadi (2021) utilizaram bactérias na mistura de argamassas de CAT. Os ensaios aos 7 e 28 dias evidenciaram que, além do fechamento de fissuras, as bactérias promoveram aumento de resistência mecânica da matriz.

Sarkar *et al.* (2022) utilizaram bactérias para autocicatrização de cimento álcali ativado produzido a base de cinzas volantes. Os autores verificaram que, em apenas 28 dias, fissuras de 590  $\mu\text{m}$  de largura foram autocicatrizadas e ocorreu aumento de 12% na resistência da matriz. Da mesma forma que verificado em estudos com bactérias, o principal produto formado na autocicatrização foi o carbonato de cálcio.

Por outro lado, Nguyễn *et al.* (2018) compararam a autocicatrização de pastas de cimento álcali ativado a base de escória e reforçado com fibras de polietileno e cimento Portland. Os resultados dos ensaios mostraram que os compósitos à base de escória apresentam vantagens em relação aos compósitos à base de cimento Portland em termos de redução da abertura de fissuras. No entanto, com relação à recuperação de propriedades de rigidez, as pastas de cimento Portland mostraram-se melhores. Em ambos os materiais, o principal produto formado para fechamento das fissuras foi o carbonato de cálcio.

Zhang, Suleiman e Nehdi (2020) investigaram as propriedades de autocicatrização de cimento álcali ativados, reforçados com fibra de PVA e com incorporação de adição cristalizante e bentonita. Os resultados indicaram que o mecanismo de autocicatrização ocorreu principalmente na superfície das fissuras e que o carbonato de cálcio foi o principal produto formado. Foi constatado que o aumento do pH e da concentração de íons de cálcio, juntamente com a utilização de fibras PVA, contribuíram para acelerar a autocicatrização de fissuras no CAT. Além disso, com a utilização de 5% de adição cristalizante observou-se aumento de resistência mecânica e redução de absorção de água das argamassas.

Choi *et al.* (2021) também avaliaram autocicatrização em cimento álcali ativado à base de escória, porém com utilização de fibras PE e PVA. Os autores utilizaram os seguintes teores de fibra: 1,5% (em volume) de fibra PE; 1,5% de fibra PE e 0,25% de fibra PVA; 1,75% de fibra PE. Em termos de redução de abertura de fissuras e recuperação de propriedades mecânicas, o compósito reforçado com fibras híbridas de PE-PVA apresentou desempenho superior. Mesmo em pequena fração volumétrica (0,25%), as fibras PVA interferiram positivamente na autocicatrização.

Estudos como o de Zhang, Suleiman e Nehdi (2021), Zhang *et al.* (2021b) e Zhang *et al.* (2022b) não identificaram a autocicatrização de argamassas produzidas a partir de escória ativada por álcalis, especialmente quando a largura inicial da fissura aumentou de 50  $\mu\text{m}$  para 100  $\mu\text{m}$ . Isso deve-se ao processo de hidratação desses cimentos. Como a maior parte do cálcio disponível na mistura é consumido durante os primeiros 7 dias de hidratação, não há disponibilidade de cálcio para posterior autocicatrização.

Portanto, baseado na revisão da literatura realizada nesta tese, sabe-se que as adições cristalizantes podem reagir com  $\text{C}_3\text{S}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , elementos presentes no cimento Portland (ZHANG; WANG; DING, 2022). No cimento supersulfatado, por outro lado, os principais produtos de hidratação são etringita e C-S-H; já no cimento álcali ativado, tem-se C-S-H e C-A-S-H como principais produtos hidratados (MASOUDI; HOOTON, 2019; ZHANG *et al.*, 2022b). Dessa forma, justifica-se a realização de novos estudos em cimentos alternativos para verificar se as adições cristalizantes também são indicadas para promover a autocicatrização autógena melhorada nesses cimentos.

De acordo com Zhang, Suleiman e Nehdi (2020) e Hammad, Elnemr e Shaaban (2023), apesar de considerável número de pesquisas terem explorado a autocicatrização de materiais à base de cimento Portland, a autocicatrização de materiais a base de cimento álcali ativado permanece em grande parte inexplorada.

Quanto aos ensaios para avaliação da autocicatrização, a grande maioria dos estudos indicam ensaios de resistência mecânica, além do monitoramento de fissuras e análises de microestrutura. Dessa forma, o programa experimental deste estudo prevê a utilização dos ensaios citados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de fissuração de corpos de prova de argamassa proposta por esse estudo diferencia-se dos procedimentos normalmente adotados. Muitos estudos utilizam fissuração mecânica do material, para posterior avaliação de sua autocicatrização. Entretanto, na maior parte dos casos reais, ocorrem mecanismos ativos de fissuração de materiais cimentícios. Dessa forma, este estudo avaliou um mecanismo ativo de abertura de fissuras, sendo o material exposto à condição de ataque por sulfatos, conforme ASTM C1012 (2018), até o momento de aberturas de fissuras.

O ataque por sulfatos e posterior autocicatrização foram avaliados em cimentos Portland, supersulfatado e álcali ativado. Com relação aos tipos de sulfato utilizados, foram adotados os mais agressivos a cada matriz cimentícia, conforme estudos anteriores disponíveis na literatura. O cimento Portland não é resistente ao sulfato de sódio nem ao sulfato de magnésio (PINTO *et al.*, 2020a; TRENTIN *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2021a); dessa forma, esse cimento foi avaliado nas duas condições de ataque. Os cimentos supersulfatado e álcali ativado são resistentes ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (JUENGER *et al.*, 2011; KANAAN; SOLIMAN; SAFHI, 2023; KOMLJENOVIC *et al.* 2013; PINTO *et al.*, 2020b; TRENTIN *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022a) e foram avaliados somente no ataque por  $\text{MgSO}_4$ .

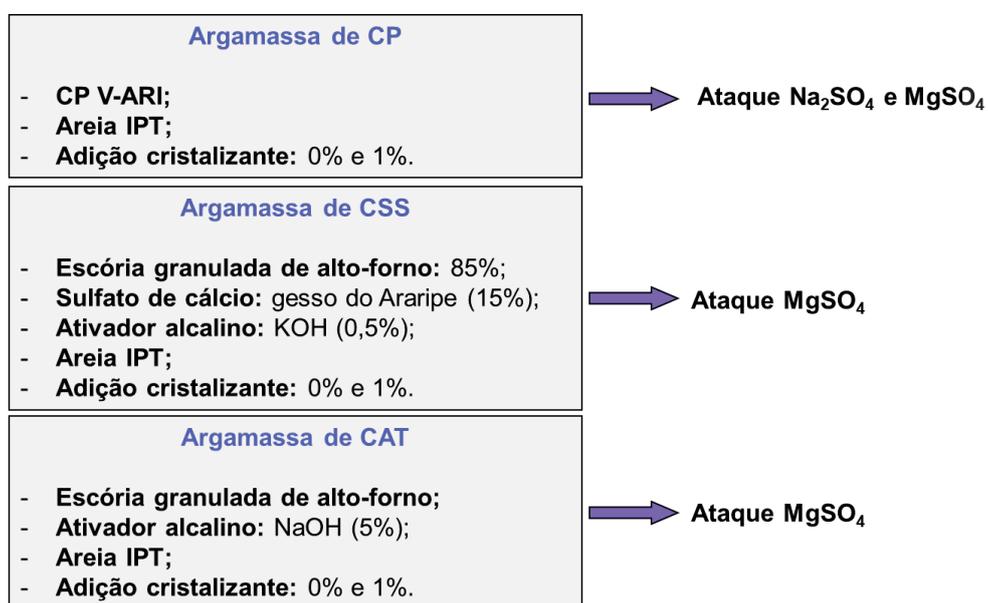
Esta metodologia de trabalho foi definida a partir do estudo de Trentin, Angulski da Luz e Medeiros-Junior (2023), que avaliaram a autocicatrização de argamassas de cimento Portland, cimento álcali ativado e cimento supersulfatado fissurados conforme ensaio de ataque por sulfatos proposto pela NBR 13583 (2014). Nesse estudo, os autores verificaram que as condições de exposição ao ataque por sulfatos conforme a norma brasileira, com relação à concentração da solução de ataque (100 g/L) e temperatura de  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$  não foi favorável ao desenvolvimento de autocicatrização das fissuras formadas. Além disso, os autores adotaram 4 semanas de autocicatrização por meio de ciclos de molhagem e secagem, o que não se mostrou suficiente para o fechamento das fissuras. Os referidos autores avaliaram a autocicatrização de fissuras com abertura de 200  $\mu\text{m}$  e não foi possível observar a autocicatrização das fissuras geradas pelo ataque por sulfatos.

Nesse caso, nesse estudo foi adotada a fissuração dos corpos de prova de argamassa conforme ASTM C1012 (2018), que prevê o desenvolvimento do ataque

em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C e concentração de sulfatos de 50 g/L. Além disso, foi testada uma adição cristalizante com diferente composição química, e foram mantidos os ciclos de molhagem e secagem até a autocicatrização das fissuras com abertura entre 30 e 50  $\mu\text{m}$ .

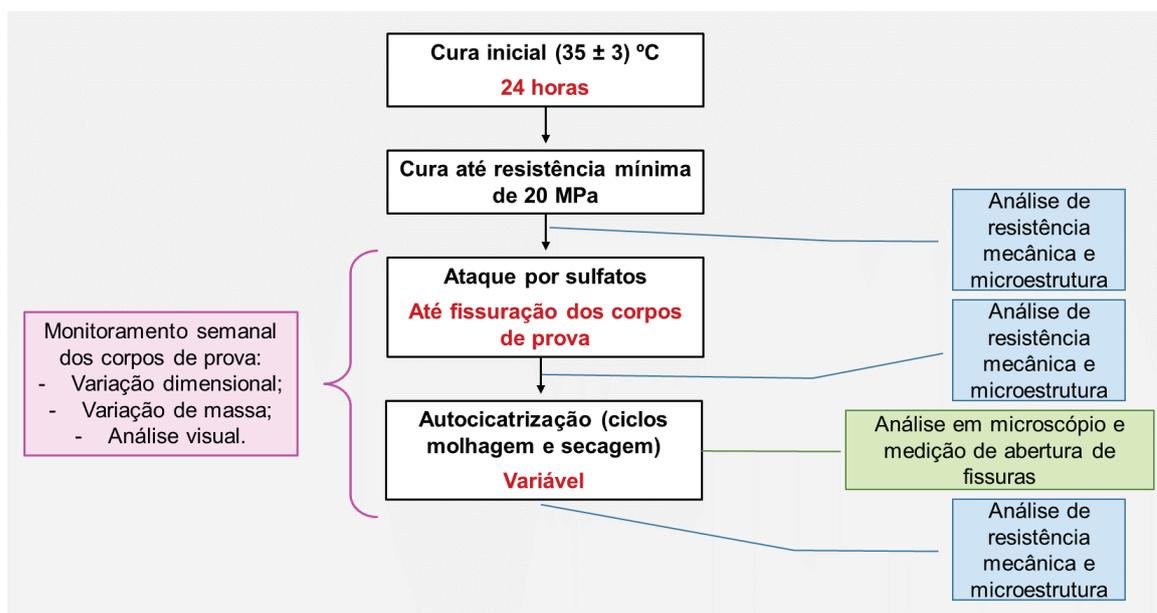
A Figura 14 apresenta os cimentos e formas de ataque por sulfatos que foram utilizados nesse estudo. Já as particularidades da metodologia de ensaio são apresentadas na Figura 15.

FIGURA 14 – ENSAIOS DE ATAQUE POR SULFATOS CONFORME ASTM C1012 (2018)



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 15 – ATAQUE POR SULFATOS E AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado na Figura 15, a metodologia dessa tese possui duas fases: a primeira é a fissuração das argamassas por meio de ataque por sulfatos; a segunda é estabelecer condições de autocicatrização (ciclos de molhagem e secagem) para que as fissuras sejam seladas.

Para fomentar a autocicatrização das fissuras geradas pelo ataque por sulfatos, foram utilizados ciclos de molhagem e secagem com duração de 7 dias cada (4 dias de exposição ao ar e 3 dias de saturação em água), conforme proposto por Esteves, Trentin e Medeiros-Junior (2021) e Munhoz *et al.* (2021). Além disso, também foi avaliado o comportamento de adição cristalizante na promoção da autocicatrização autógena melhorada. Dessa forma, todos os ensaios foram realizados em duplicata, com 0 e 1% de adição cristalizante.

### 3.1 MATERIAIS

Os materiais foram caracterizados por meio de análises de massa específica, granulometria a laser, difração de raios X (DRX) e fluorescência de raio X (FRX). Mais detalhes sobre o ensaio de FRX são apresentados no ANEXO 1.

### 3.1.1 Cimento Portland

Para comparação dos resultados com o CSS e o CAT foi utilizado o cimento Portland Tipo V de alta resistência inicial (CP V-ARI), por ser o cimento Portland disponível comercialmente com menor teor de adições minerais. Na Tabela 3 tem-se a caracterização desse material.

TABELA 3 – CARACTERIZAÇÃO DO CP V-ARI

| Elementos   | Teores (%) | NBR 16697 (2018) |
|---|------------|------------------|
| CaO   | 65,0       |                  |
| SiO <sub>2</sub>  | 14,9       |                  |
| SO <sub>3</sub>   | 5,1        | ≤ 4,5            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 3,3        |                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 3,0        |                  |
| MgO   | 1,6        | ≤ 6,5            |
| K <sub>2</sub> O  | 0,9        |                  |
| Na <sub>2</sub> O   | 0,4        |                  |
| SrO   | 0,3        |                  |
| TiO <sub>2</sub>  | 0,3        |                  |
| Cl  | 0,2        |                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                             | 0,2        |                  |
| MnO   | 0,1        |                  |
| ZnO   | < 0,1      |                  |
| Perda ao fogo   | 4,77       | ≤ 6,5            |
| Massa específica = 2,99 g/cm <sup>3</sup>                 |            |                  |
| Superfície específica Blaine = 3488,88 cm <sup>2</sup> /g |            |                  |

FONTE: Autor (2024)

Com relação à composição química, nota-se que o teor de SO<sub>3</sub> está levemente acima do previsto para o cimento Portland.

### 3.1.2 Cimento álcali ativado

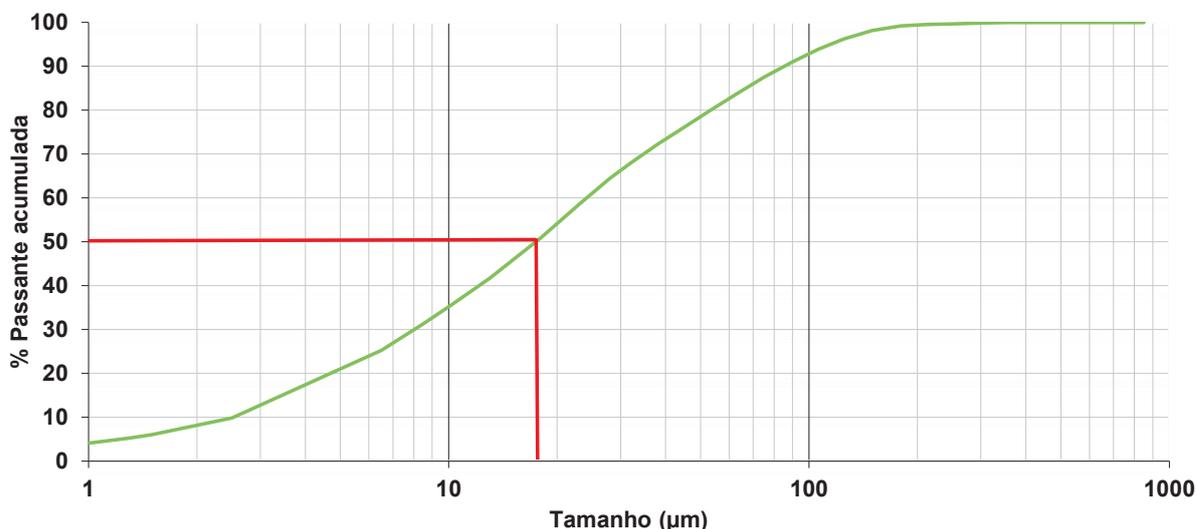
O cimento álcali ativado utilizado neste estudo foi produzido com escória de alto-forno, gerada em usinas a carvão vegetal, e ativada com hidróxido de sódio, conforme Beltrame *et al.* (2020).

#### 3.1.2.1 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno para produção do CAT é proveniente de fornos a carvão vegetal. O material passou por um processo de secagem em estufa, a temperatura de (105 ± 2) °C, durante 24 horas, e, em seguida, foi moída em Moinho de Bolas, durante o período de 2 horas. Essa escória possui massa específica de 2,83 g/cm<sup>3</sup> e superfície

específica (Blaine) de 3344,21 cm<sup>2</sup>/g. A granulometria a laser da escória utilizada para produção de CAT, após 2 horas de moagem, é apresentada na Figura 16.

FIGURA 16 – ANÁLISE DE GRANULOMETRIA A LASER DA ESCÓRIA PARA CAT



FONTE: A autora (2024).

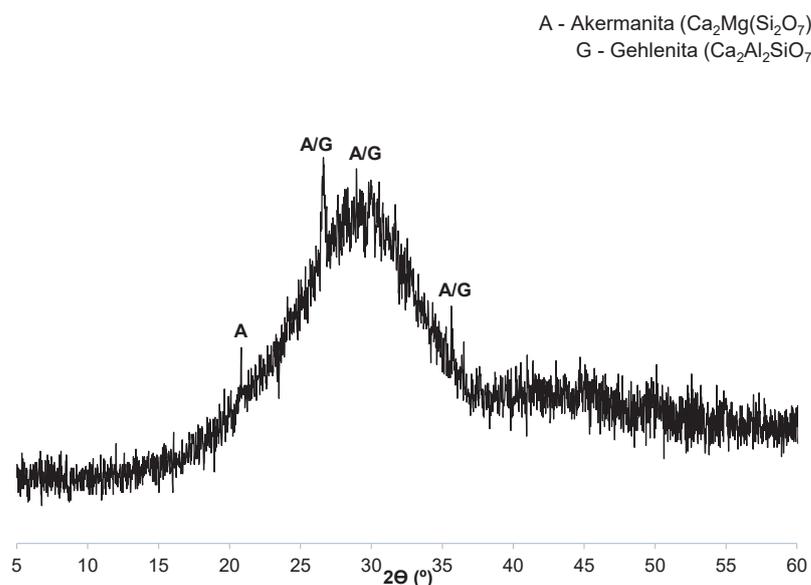
Como pode ser observado na Figura 16 (linha vermelha), a escória apresentou um tamanho de partícula (d50) de aproximadamente 17,5 µm. Além disso, a escória foi caracterizada por meio de análises de FRX (Tabela 4) e DRX (Figura 17).

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA PARA CAT

| Elementos                      | Varição percentual |
|--------------------------------|--------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 40,5               |
| CaO                            | 31,6               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,3               |
| MgO                            | 7,5                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,8                |
| MnO                            | 1,2                |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,0                |
| K <sub>2</sub> O               | 0,9                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,2                |
| SrO                            | 0,1                |
| SO <sub>3</sub>                | 0,1                |
| BaO                            | 0,1                |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,1                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | < 0,1              |
| Perda ao fogo                  | 0,7                |

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 17 – ANÁLISE DE DRX DA ESCÓRIA PARA CAT



Como resultado da análise de DRX da escória para produção de CAT (Figura 17), tem-se um difratograma característico de um material predominantemente amorfo, com formação de um halo aos  $30^\circ$ , o que indica que o material é adequado para produção de cimento álcali ativado (BELTRAME *et al.*, 2020).

### 3.1.2.2 Ativador alcalino

Como ativador alcalino da escória para a produção de CAT foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas, P.A, no teor de 5% em relação a massa de escória, conforme indicado pelos estudos de Langaro *et al.* (2020) e Beltrame *et al.* (2020).

### 3.1.3 Cimento supersulfatado

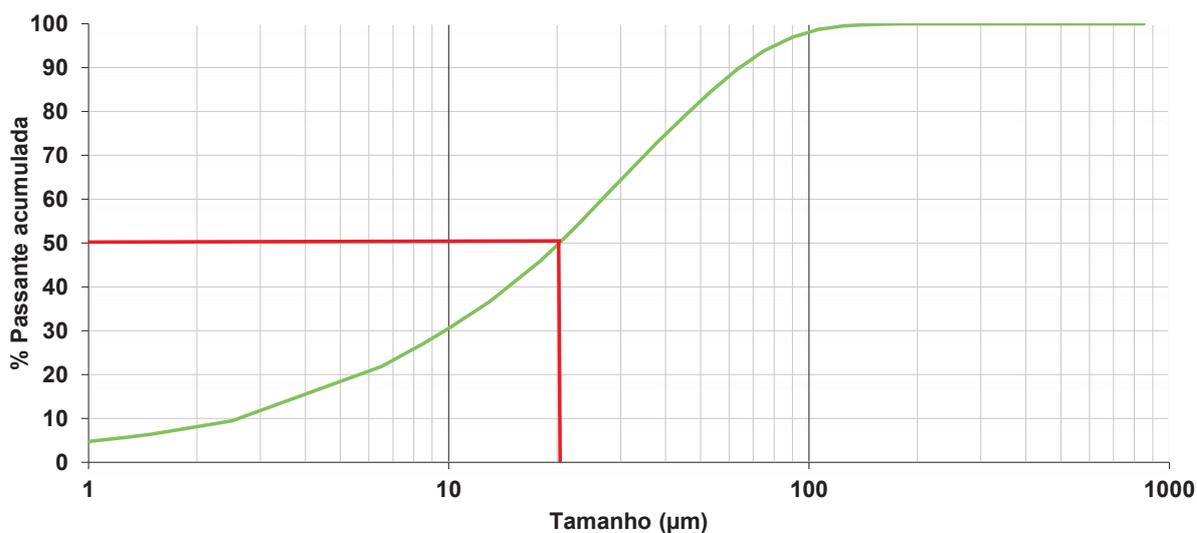
#### 3.1.3.1 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno, gerada em fornos de usinas a coque (carvão mineral), passou por um processo de secagem em estufa, a temperatura de  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, e, em seguida, foi moída em Moinho de Bolas pelo período de 5 horas. Essa não foi a mesma escória utilizada para produção do CAT (item 3.1.2.1)

pois, para produção de CSS, é adequada a utilização de escórias provenientes de fornos a carvão mineral.

Como pode ser observado na Figura 18, obteve-se massa específica da escória de  $3,02 \text{ g/cm}^3$  e tamanho  $d_{50}$  de  $20,30 \mu\text{m}$ , sendo a granulometria próxima a obtida para a escória ácida utilizada na produção de CAT.

FIGURA 18 – ANÁLISE DE GRANULOMETRIA A LASER DA ESCÓRIA PARA CSS



FONTE: A autora (2024).

A composição química da escória, obtida por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é apresentada na Tabela 5.

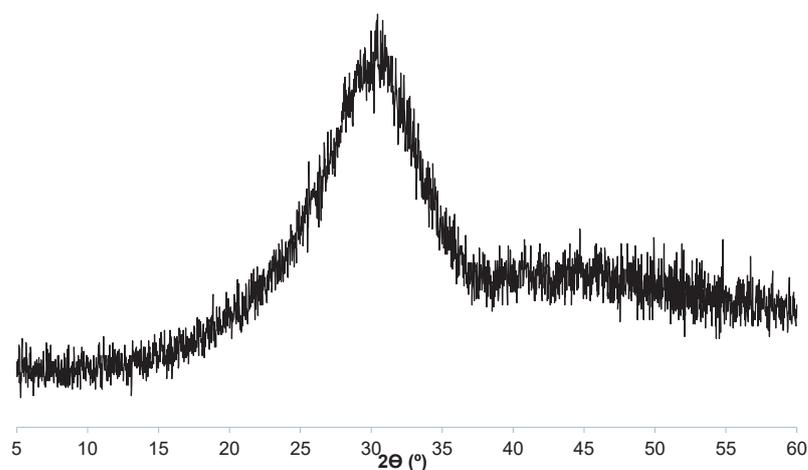
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PARA CSS

| Elementos                      | Varição percentual |
|--------------------------------|--------------------|
| CaO                            | 42,3               |
| SiO <sub>2</sub>               | 39,0               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,7                |
| MgO                            | 5,5                |
| MnO                            | 1,5                |
| SO <sub>3</sub>                | 0,9                |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,6                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,6                |
| K <sub>2</sub> O               | 0,5                |
| SrO                            | 0,2                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,1                |
| BaO                            | 0,1                |
| ZrO <sub>2</sub>               | < 0,1              |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | < 0,1              |
| Elementos                      | Varição percentual |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | < 0,1              |
| Perda ao fogo                  | -0,41              |
| CaO+MgO+SiO <sub>2</sub>       | 86,8               |
| CaO+MgO/SiO <sub>2</sub>       | 1,23               |

FONTE: A autora (2024).

De acordo com a norma EN 15743 (2010), a soma da composição química dos elementos CaO+MgO+SiO<sub>2</sub> deve ser maior ou igual a 66,7 e a relação CaO+MgO/SiO<sub>2</sub> deve ser maior ou igual a 1 para que a escória seja adequada para a produção de cimento supersulfatado. Dessa forma, a escória utilizada nesse estudo atende à EN 15743 (2010). A Figura 19 apresenta a análise de DRX desse material.

FIGURA 19 – ANÁLISE DE DRX DA ESCÓRIA PARA CSS



FONTE: A autora (2024).

Com relação à análise de DRX da escória para CSS, tem-se um difratograma demonstrando amorficidade do material, o que é adequado para que o material reaja quimicamente e forme produtos hidratados.

### 3.1.3.2 Sulfato de cálcio

Como fonte de sulfato de cálcio, para produção de CSS, foi utilizado gesso do Araripe ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). O gesso foi calcinado a temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pelo período de uma hora, conforme metodologia proposto por Rubert *et al.* (2018).

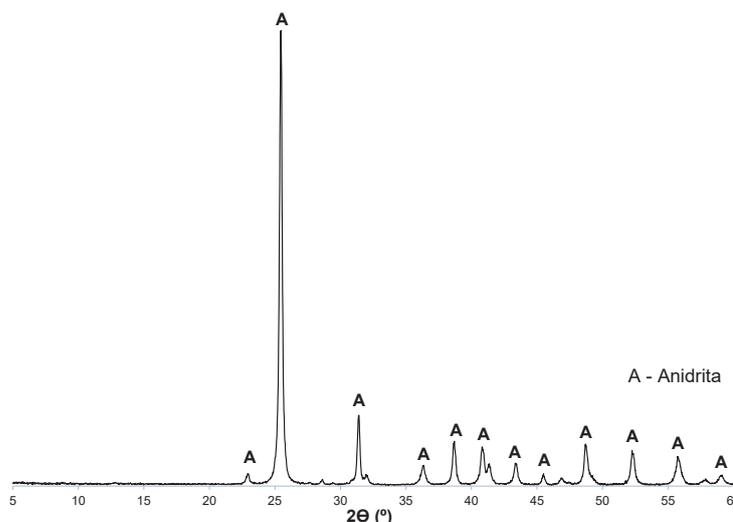
A composição química do sulfato de cálcio foi determinada por análise de FRX. Além disso, foi realizada análise de DRX após a calcinação do material para confirmar que o material se encontrava na fase anidra. Essa caracterização é apresentada na Tabela 6 e Figura 20.

TABELA 6 – ANÁLISE DE FRX DO SULFATO DE CÁLCIO

| <b>Elementos</b>        | <b>Teores (%)</b> |
|-------------------------|-------------------|
| $\text{SO}_3$           | 55,0              |
| $\text{CaO}$            | 43,2              |
| $\text{SiO}_2$          | 0,3               |
| $\text{MgO}$            | 0,1               |
| $\text{SrO}$            | 0,1               |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,1               |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,1               |
| $\text{K}_2\text{O}$    | < 0,1             |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | < 0,1             |
| Perda ao fogo           | 0,97              |

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 20 – DRX DA ANIDRITA OBTIDA PELA CALCINAÇÃO DO GESSO



FONTE: A autora (2024).

### 3.1.3.3 Ativador alcalino

Como ativador alcalino do CSS foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) em escamas P.A., no percentual de 0,5% em relação as massas de escória e sulfato de cálcio.

### 3.1.3.4 Formulação do CSS

Como a norma americana ASTM C1012 (2018) estabelece resistência mínima de 20 MPa para iniciar o ensaio de ataque por sulfato, foram desenvolvidos testes para melhorar a resistência à compressão do CSS em idades iniciais, sendo esses resultados apresentados no ANEXO 2. Nesse caso, a composição com 85% de escória de alto-forno, 15% de sulfato de cálcio (gesso do Araripe) e 0,5% de ativador alcalino (KOH) apresentaram os melhores resultados, resultando na utilização da formulação (85:15:0,5).

### 3.1.4 Agregado miúdo

Na produção das argamassas foi utilizada areia normal brasileira padrão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), de acordo com as recomendações da NBR 7214 (2015). As frações granulométricas utilizadas foram grossa (nº 16 - material retido entre as peneiras de abertura nominal de 2,4 mm e 1,2 mm), média grossa (nº

30 - material retido entre as peneiras de abertura nominal de 1,2 mm e 0,6 mm), média fina (nº 50 - material retido entre as peneiras de abertura nominal de 0,6 mm e 0,3 mm) e fina (nº 100 - material retido entre as peneiras de abertura nominal de 0,3 mm e 0,15 mm), em iguais proporções.

As Tabelas 7 e 8 apresentam a caracterização física, química e granulométrica da areia normal, fornecida pelo fabricante.

TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO DA AREIA

| Determinação                             | Resultados | Requisitos       |
|--|------------|------------------|
| Teor de sílica - ABNT NBR 14656 (2001)   | 96,2       | ≥ 95%, em massa  |
| Umidade - ABNT NBR 7214 (2015)           | 0,0        | ≤ 0,2%, em massa |
| Matéria orgânica - ABNT NBR NM 49 (2001) | < 100 ppm  | ≤ 100 ppm        |

FONTE: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2022).

TABELA 8 – GRANULOMETRIA DA AREIA

| Fração | Material retido entre as peneiras de abertura nominal | Porcentagem em massa % |            |
|--------|---|------------------------|------------|
|        |   | Resultados             | Requisitos |
| 16     | 2,4 mm e 2,0 mm                                       | 5                      | ≤ 10       |
|        | 2,0 mm e 1,2 mm                                       | 91                     | ≥ 90       |
| 30     | 1,2 mm e 0,6 mm                                       | 97                     | ≥ 95       |
| 50     | 0,6 mm e 0,3 mm                                       | 95                     | ≥ 95       |
| 100    | 0,3 mm e 0,15 mm                                      | 95                     | ≥ 95       |

FONTE: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2022).

### 3.1.5 Adição cristalizante

Para verificar o efeito no processo de autocicatrização dos corpos de prova de argamassa, foi utilizada adição cristalizante disponível comercialmente.

A adição cristalizante atua na impermeabilização por cristalização integral, sendo adicionada ao traço de argamassa no momento de sua produção. De acordo com o fabricante, é indicado o teor de 1% em relação à massa de cimento.

A adição cristalizante utilizada possui massa específica de 0,85 g/cm<sup>3</sup>, obtida pelo método do picnômetro, e superfície específica (Blaine) de 5875,78 cm<sup>2</sup>/g. Foram realizadas análises de FRX e DRX para caracterização do material, sendo os resultados apresentados na Tabela 9 e na Figuras 21.

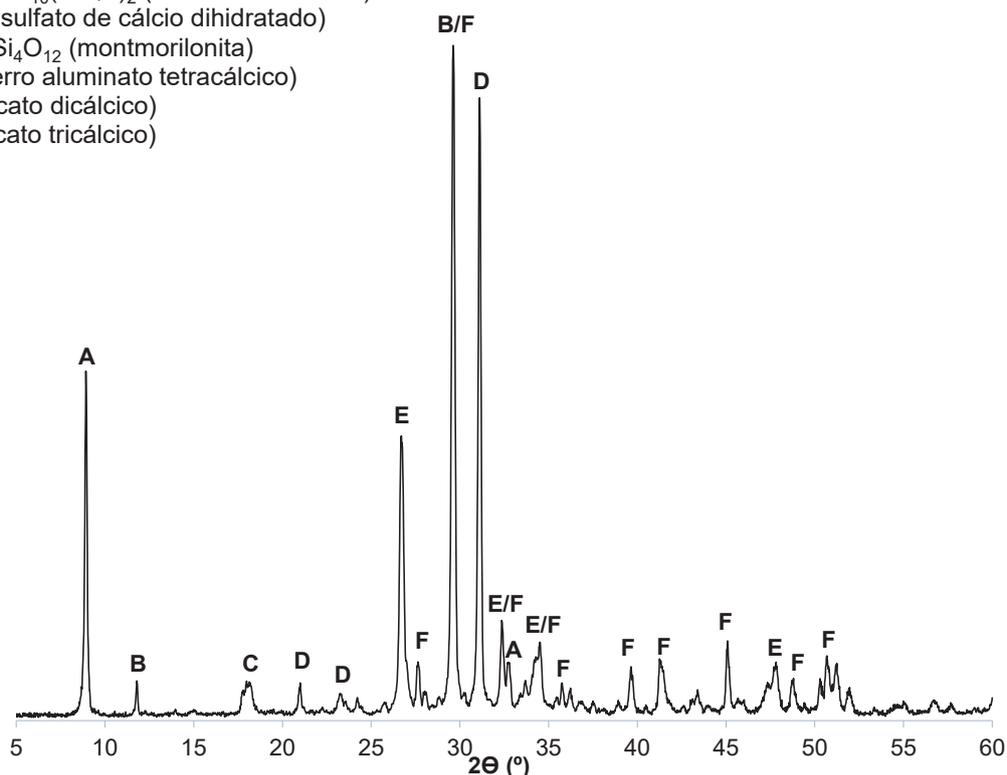
TABELA 9 – FRX DA ADIÇÃO CRISTALIZANTE

| Elementos                      | Teores (%) |
|--------------------------------|------------|
| CaO                            | 40,3       |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,2       |
| MgO                            | 5,4        |
| Na <sub>2</sub> O              | 3,0        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,8        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9        |
| K <sub>2</sub> O               | 1,5        |
| SO <sub>3</sub>                | 0,9        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,2        |
| BaO                            | 0,1        |
| MnO                            | 0,1        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,1        |
| Perda ao fogo                  | 28,63      |

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 21 – DRX DA ADIÇÃO CRISTALIZANTE

- A -  $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$  (muscovita ou mica)
- B -  $CaSO_4$  (sulfato de cálcio dihidratado)
- C -  $KMg_2AlSi_4O_{12}$  (montmorilonita)
- D -  $C_4AF$  (ferro aluminato tetracálcico)
- E -  $C_2S$  (silicato dicálcico)
- F -  $C_3S$  (silicato tricálcico)



FONTE: A autora (2024).

Com base nos resultados de caracterização, nota-se que a adição cristalizante é composta predominantemente por cálcio, sendo sua composição química semelhante à do cimento Portland.

## 3.2 MÉTODOS

Para o ensaio de ataque por sulfatos foi utilizada a norma ASTM C1012 (2018). Como o objetivo do trabalho foi avaliar a autocicatrização de fissuras decorrentes do ataque por sulfatos em argamassas, foram previstas condições de ataque para fissuração dos corpos de prova. Dessa forma, o cimento Portland foi submetido ao ataque de sulfatos de sódio e magnésio. Já CAT e CSS, cimentos resistentes ao ataque por sulfato de sódio (ZHANG *et al.*, 2022a; TRENTIN *et al.*, 2022), foram submetidos somente ao ataque de sulfato de magnésio.

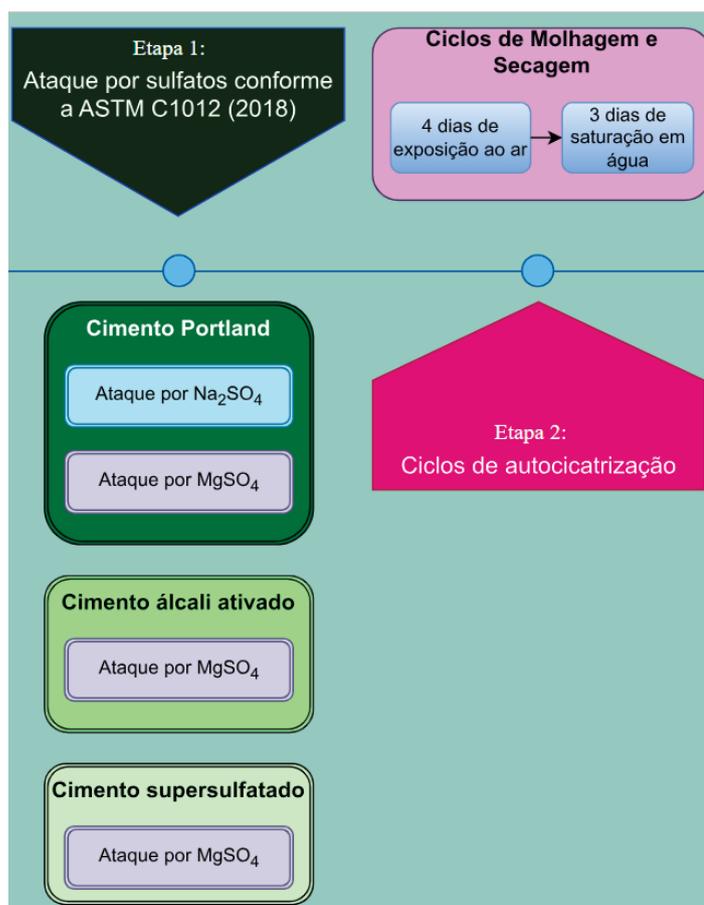
Os corpos de prova foram mantidos em condição de ataque até o momento do aparecimento de fissuras com aberturas entre 30 e 50  $\mu\text{m}$ , quando passaram para os ciclos de autocicatrização. Essa faixa de abertura foi definida baseado nos estudos de De Belie *et al.* (2018), Hammad, Elnemr e Shaaban (2023) e Zhang *et al.* (2020), que constataram que menores aberturas de fissuras favorecem o processo de autocicatrização.

Embora sejam recomendadas fissuras abaixo de 15  $\mu\text{m}$  para possibilitar a autocicatrização autógena, alguns autores trabalharam com aberturas de fissuras ainda menores, como Maes, Snoeck e De Belie (2016), que indicam abertura de fissuras inferiores a 5  $\mu\text{m}$  para que ocorra a autocicatrização, no caso de fissuração mecânica. Os referidos autores verificaram a completa autocicatrização de fissuras abaixo de 15  $\mu\text{m}$  após 7 ciclos de molhagem e secagem, com tempo de duração de 12 horas para cada condição.

Ferrara, Krelani e Moretti (2016) verificaram a autocicatrização de fissuras de até 30  $\mu\text{m}$  no período de 6 meses, com corpos de prova de cimento Portland submersos em água. Já Sisomphon, Copuroglu e Koenders (2012) verificaram autocicatrização de fissuras de até 40  $\mu\text{m}$  em pastas de cimento Portland após 28 dias de submersão em água.

A Figura 22 apresenta o fluxograma de desenvolvimento dos ensaios.

FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE DESENVOLVIMENTO DA TESE



FONTE: A autora (2024).

Além disso, paralelamente aos ensaios de ataque por sulfatos e autocatrização, foram realizadas análises microestruturais. A Tabela 10 apresenta o detalhamento do quantitativo de corpos de prova que foram utilizados em cada ensaio.

TABELA 10 – DETALHAMENTO DOS TESTES REALIZADOS DURANTE AS ETAPAS DE ATAQUE POR SULFATOS E DE AUTOCICATRIZAÇÃO

| Ensaio   | Condição de exposição                  | Idades do ensaio                        | Amostra   | Dimensões dos corpos de prova   | Quantidade corpos de prova por traço | Total de corpos de prova ensaiados |
|--|--|---|-----------|---|--------------------------------------|------------------------------------|
| Variação dimensional e de massa em barras de argamassa | Ataque por sulfatos e autocicatrização | semanalmente                            | argamassa | 2,5 x 2,5 x 28,5 cm   | 3                                    | 24                                 |
| Resistência à tração na flexão                         |  | 3 idades, conforme abertura de fissuras | argamassa | 4 x 4 x 16 cm   | 3                                    | 72                                 |
| Resistência à compressão                               |  | 3 idades, conforme abertura de fissuras | argamassa | 4 x 4 x 16 cm (corpos de prova do ensaio de resistência à tração na flexão)                   | 6                                    | 144                                |
| Microestrutura (DRX, TG/DTG e MEV/EDS)                 |  | 3 idades, conforme abertura de fissuras | argamassa | amostra retirada após ensaio de resistência à compressão                                      | 1                                    | 24                                 |
| Monitoramento de fissuras                              |  | semanalmente                            | argamassa | 2,5 x 2,5 x 28,5 cm (corpos de prova utilizados no ensaio de variação dimensional e de massa) | 3                                    | 24                                 |

FONTE: A autora (2024).

### 3.2.1 Ataque por sulfatos

#### 3.2.1.1 Preparação dos corpos de prova

Para análise de ataque por sulfatos, conforme a norma americana ASTM C1012 (2018), as argamassas de 2,5 x 2,5 x 28,5 cm foram moldadas de acordo com a ASTM C109 (2020), sendo utilizado o traço 1: 2,75: 0,485, em massa. A Tabela 11 apresenta os traços para ataque por sulfatos, considerando 100g de cimento por traço.

TABELA 11 – QUANTIDADE DE MATERIAL, EM MASSA, PARA O TRAÇO DE ARGAMASSA 1:2,75:0,485, CONFORME ASTM C1012

| Traço | Cimento Portland | Escória CAT | Escória CAT | Sulfato de cálcio | Ativador alcalino | Adição cristalizante | Areia | Água   |
|-------|------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------|--------|
| CP    | 100 g            | -           | -           | -                 | -                 | -                    | 275 g | 48,5 g |
| CP+A  | 100 g            | -           | -           | -                 | -                 | 1 g                  | 275 g | 48,5 g |
| CAT   | -                | 100 g       | -           | -                 | 5 g (NaOH)        | -                    | 275 g | 48,5 g |
| CAT+A | -                | 100 g       | -           | -                 | 5 g (NaOH)        | 1 g                  | 275 g | 48,5 g |
| CSS   | -                | -           | 85 g        | 15 g              | 0,5 g (KOH)       | -                    | 275 g | 48,5 g |
| CSS+A | -                | -           | 85 g        | 15 g              | 0,5 g (KOH)       | 1 g                  | 275 g | 48,5 g |

**CP:** traço referência de cimento Portland; **CP+A:** traço de cimento Portland com 1% de adição cristalizante; **CAT:** traço referência de cimento álcali ativado; **CAT+A:** traço de cimento álcali ativado com 1% de adição cristalizante; **CSS:** traço referência de cimento supersulfatado; **CSS+A:** traço de cimento supersulfatado com 1% de adição cristalizante.

FONTE: A autora (2024).

No estado fresco foi determinada a consistência das argamassas pelo índice de consistência, de acordo com a NBR 13276 (2016), e a densidade da argamassa no estado fresco, de acordo com o procedimento da NBR 13278 (2005), cujo resultados estão na Tabela 12. No ensaio de consistência foi observado aumento do espalhamento com a utilização da adição cristalizante em CP e CAT; já para CSS, foi observada redução de espalhamento.

TABELA 12 – MASSA ESPECÍFICA E CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS

| Traço de argamassa | Consistência (mm) | Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------|-------------------|---------------------------------------|
| CP                 | 180,0             | 2,28                                  |
| CP+A               | 235,0             | 2,17                                  |
| CAT                | 255,0             | 2,18                                  |
| CAT+A              | 285,0             | 2,14                                  |
| CSS                | 280,0             | 2,15                                  |
| CSS+A              | 258,0             | 2,18                                  |

FONTE: A autora (2024).

Para os ensaios de variação dimensional e de massa foram utilizados três corpos de prova para cada traço, conforme previsto pela ASTM C1012 (2018). A cura inicial foi realizada em estufa, a temperatura de  $(35 \pm 3) ^\circ\text{C}$ , por um período de 24 horas. Os moldes foram suspensos sobre uma lâmina de água pré-aquecida e o recipiente de cura foi mantido hermeticamente fechado.

Após a desmoldagem, quando atingida a temperatura ambiente, verificou-se a resistência à compressão de dois corpos de prova cúbicos de argamassa, em cada ensaio. De acordo com a ASTM C1012 (2018), os corpos de prova devem ser armazenados em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , em solução de água saturada com cal, até que atinjam resistência de  $(20 \pm 1) \text{ MPa}$ , para que então seja iniciado o ataque por sulfatos; nesse caso, a referida norma prevê a utilização de dois corpos de prova para verificação da resistência à compressão das argamassas. Apesar disso, estudos como o de Komljenovic *et al.* (2013) mostram que a cura em água saturada com cal pode lixiviar o ativador alcalino do CAT durante seu processo de cura. Portanto, optou-se pela utilização de cura úmida para esse caso, sendo os corpos de prova acondicionados em câmara úmida. Dessa forma, CP e CSS foram curados em solução de água saturada com cal e, para CAT, foi utilizada apenas cura úmida; todos os corpos de prova foram dispostos em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Devido às diferenças de condições de cura entre os cimentos, optou-se por descartar as medidas iniciais de comprimento e massa. Dessa forma, os gráficos de variação dimensional e de massa iniciam na idade de 7 dias.

A Tabela 13 apresenta a idade de desmoldagem e a idade de início do ataque por sulfatos, ou seja, quando os corpos de prova atingiram pelo menos 20 MPa de resistência à compressão, bem como a resistência mecânica de cada tipo de cimento nessa data.

TABELA 13 – IDADES E RESISTÊNCIAS DE INÍCIO DE ATAQUE POR SULFATOS

| Argamassa | Cura térmica<br>( $35 \pm 3$ ) $^\circ\text{C}$ | Idade para<br>desmoldagem | Cura<br>anterior<br>ao ataque<br>por<br>sulfatos | Idade para<br>início do<br>ataque | Resistência<br>à<br>compressão<br>no início do<br>ataque |
|-----------|---|---------------------------|--|-----------------------------------|--|
| CP        | 24 horas  | 2 dias                    | Saturada<br>(água +<br>cal)                      | 2 dias                            | 28,4 MPa   |
| CP+A      |   |                           |  |                                   |  |
| CAT       |   | 2 dias                    | Úmida  | 30 dias                           | 24,3 MPa   |
| CAT+A     |   |                           |  |                                   |  |
| CSS       |   | 20 dias                   | Saturada<br>(água +<br>cal)                      | 34 dias                           | 25,7 MPa   |
| CSS+A     |   |                           |  |                                   |  |

FONTE: A autora (2024).

Como a resistência à compressão de 20 MPa já foi atingida após a desmoldagem do cimento Portland, iniciou-se o ataque por sulfatos nesse mesmo dia.

Para os demais traços de argamassa, foi realizado o monitoramento de resistência até que se obteve resistência de 20 MPa. Assim, independentemente do tipo de cimento utilizado, todas as argamassas foram submetidas aos sulfatos com resistências próximas, em torno de 25 MPa. A Tabela 14 apresenta as datas de início e final do período de ataque por sulfatos em cada tipo de cimento avaliado.

TABELA 14 – PERÍODOS DE ATAQUE POR SULFATOS PARA CADA TIPO DE CIMENTO PARA ENSAIO CONFORME ASTM C1012 (2018)

| Traço | Solução de ataque               | Idade início ataque* | Idade fim do ataque | Período de ataque por sulfatos |            |
|-------|---------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|------------|
| CP    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2 dias               | 100 dias            | 98 dias                        | 14 semanas |
| CP+A  |                                 |                      |                     |                                |            |
| CP    | MgSO <sub>4</sub>               | 2 dias               | 338 dias            | 336 dias                       | 48 semanas |
| CP+A  |                                 |                      |                     |                                |            |
| CAT   | MgSO <sub>4</sub>               | 30 dias              | 121 dias            | 91 dias                        | 13 semanas |
| CAT+A |                                 |                      |                     |                                |            |
| CSS   | MgSO <sub>4</sub>               | 34 dias              | 48 dias             | 14 dias                        | 2 semanas  |
| CSS+A |                                 |                      |                     |                                |            |

\*idade em que a argamassa atingiu resistência à compressão mínima de 20 MPa.

FONTE: A autora (2024).

### 3.2.1.2 Preparação das soluções

Para a preparação das soluções de sulfatos foram utilizados sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) granulado com pureza de 99% e sulfato de magnésio hepta-hidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) granulado, com pureza de 98%.

Conforme ASTM C1012 (2018), a concentração da solução foi de 50 g/L, sendo preparada com diluição de 50 g de soluto (sulfato de sódio) em 900 mL de água destilada, com complementação da solução com água destilada até que fosse atingido o volume de 1 L de solução. Para a solução de sulfato de magnésio foi necessário descontar a massa de água presente no material, por se tratar de um material hepta-hidratado. Além disso, foi realizado um cálculo estequiométrico para igualar o teor de sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) utilizado no ataque por sulfato de magnésio com o teor usado no sulfato de sódio, que foi de 33,82 g/L (Tabela 15).

TABELA 15 – SOLUÇÃO PARA ATAQUE POR SULFATOS

| Solução  | Soluto (g) | Água destilada | Volume da solução (L) | Teor de $\text{SO}_4^{2-}$ (g) | pH   |
|--|------------|----------------|-----------------------|--------------------------------|------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$                  | 50,0       | 900,0          | 1,0                   | 33,82                          | 12,3 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | 86,77      | 863,23         | 1,0                   | 33,82                          | 10,8 |

FONTE: A autora (2024).

### 3.2.1.3 Medição de variação dimensional e de massa

De acordo com as definições da ASTM C1012 (2018), o ataque por sulfatos deve ser realizado em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , sendo realizadas trocas de solução de sulfatos nas idades de 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas e 4, 6, 9, 12, 15 e 18 meses, mesmas idades definidas por norma para medição de variação dimensional dos corpos de prova. Porém, para melhor acompanhamento dos corpos de prova, nesse estudo foram realizadas leituras semanais de variação dimensional e de massa, assim como a análise visual e o registro fotográfico.

Como o objetivo do trabalho foi avaliar a autocicatrização de fissuras, os corpos de prova foram mantidos em ataque por sulfatos até que fosse possível a visualização de fissuras em microscópio ótico, com abertura de fissuras de 30 a 50  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Autocicatrização

Com relação a autocicatrização, foram utilizados ciclos de molhagem e secagem com duração de 7 dias (4 dias de exposição ao ar e 3 dias de saturação em água), conforme proposto por Esteves, Trentin e Medeiros-Junior (2021) e Munhoz *et al.* (2021). Nesse caso, os corpos de prova foram mantidos em ambiente de laboratório, a temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ . A cada ciclo de autocicatrização a água potável foi renovada.

Para a avaliação da autocicatrização foram utilizados os mesmos corpos de prova prismáticos de argamassa (2,5 x 2,5 x 28,5 cm) utilizados no ensaio de variação dimensional e de massa, conforme ASTM C1012 (2018).

Na autocicatrização, o tempo de desenvolvimento dos ciclos de molhagem e secagem é determinante. De acordo com Trentin, Angulski da Luz e Medeiros-Junior (2023), que avaliaram a autocicatrização de cimentos CP, CAT e CSS fissurados a

partir de ataque por sulfatos conforme a NBR 13583 (2014), quatro semanas de ciclos de molhagem e secagem foram suficientes para a promoção da autocicatrização de fissuras em corpos de prova de argamassa.

Dessa forma, nesse estudo foram adotados períodos mais longos de autocicatrização. Foram 34 semanas para CP, 30 semanas para CAT e 27 semanas para CSS, conforme Tabela 16.

TABELA 16 – IDADE DOS CORPOS DE PROVA NO INÍCIO E FIM DA AUTOCICATRIZAÇÃO

| Traço | Norma de ensaio   | Idade início da autocicatrização | Idade fim da autocicatrização | Período de autocicatrização |            |
|-------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------|
|       |                   |                                  |                               |                             |            |
| CP    | ASTM C1012 (2018) | 100 dias                         | 338 dias                      | 238 dias                    | 34 semanas |
| CP+A  |                   |                                  |                               |                             |            |
| CAT   | ASTM C1012 (2018) | 121 dias                         | 331 dias                      | 210 dias                    | 30 semanas |
| CAT+A |                   |                                  |                               |                             |            |
| CSS   | ASTM C1012 (2018) | 48 dias                          | 237 dias                      | 189 dias                    | 27 semanas |
| CSS+A |                   |                                  |                               |                             |            |

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado na Tabela 16, os tempos de autocicatrização foram variáveis para cada tipo de cimento em função da paralização dos ensaios na mesma data. A paralização do ensaio foi realizada quando ocorreu o completo fechamento de fissuras no cimento Portland; além disso, devido ao prazo para a finalização dos ensaios dessa tese, os demais ensaios, de CAT e CSS, também foram finalizados.

### 3.2.3 Ensaios para monitoramento dos corpos de prova

Ao longo do processo de ataque por sulfatos e durante os ciclos de autocicatrização foram realizados ensaios de variação dimensional e de massa, resistência mecânica, análise visual em microscópio digital e análises microestruturais, conforme detalhado na sequência.

#### 3.2.3.1 Determinação da variação dimensional e de massa conforme ASTM C1012 (2018)

Semanalmente, os corpos de prova foram retirados da solução de ataque e tiveram suas superfícies secas para retirada da água superficial. Na sequência, foram fotografados, foram aferidas as suas massas e suas dimensões foram verificadas em

relógio comparador de comprimento com precisão de 0,001 mm, sendo adotada a menor dimensão entre as 4 faces medidas.

Depois das análises, os corpos de prova foram novamente imersos em solução de ataque por sulfatos e voltaram para a condição de ataque em câmara úmida, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

Como os corpos de prova não estavam na mesma condição de cura no momento de início do ataque, as medições da primeira semana foram descartadas, considerando-se como dimensão e massa iniciais as medidas aos 7 dias de ataque.

O cálculo da variação dimensional foi realizado de acordo com a Equação (14):

$$\Delta_x = \frac{X - X_{inicial}}{L_{efetivo}} \times 100\% \quad (14)$$

Onde:

$\Delta_x$  = variação dimensional individual das barras, em porcentagem;

X = leitura na idade considerada, em milímetros;

$X_{inicial}$  = leitura inicial, em milímetros;

$L_{efetivo}$  = comprimento efetivo da barra, em milímetros.

Já em condição de autocicatrização as medidas de variação dimensional e de massa foram realizadas após 3 dias de saturação em água. Nos ciclos de molhagem e secagem os corpos de prova foram mantidos em ambiente de laboratório, a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

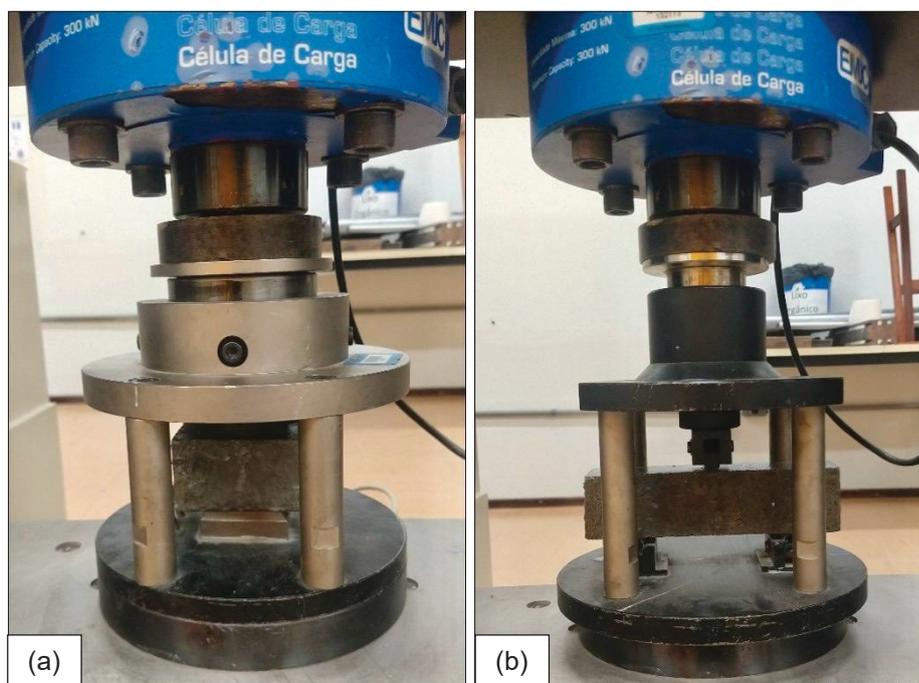
### 3.2.3.2 Resistência mecânica

Para o monitoramento de resistência mecânica foram utilizados os ensaios de resistência à tração na flexão (Figura 23, a) e resistência à compressão (Figura 23, b). Para a produção dos corpos de prova foi utilizado o mesmo traço da argamassa do ensaio de variação dimensional, com proporção de 1: 2,75: 0,485 (ASTM C1012, 2018). Os ensaios foram realizados de acordo com a NBR 13279 (2005), com corpos de prova prismáticos de 4 x 4 x 16 cm e velocidade de carregamento constante de  $(50 \pm 10)$  N/s. A capacidade máxima da prensa utilizada é 300 kN.

Os corpos de prova para resistência mecânica foram submetidos às mesmas condições das barras de argamassa (2,5 x 2,5 x 28,5 cm), sendo realizado ataque por

sulfatos e ciclos de autocicatrização nas mesmas datas e seguindo as mesmas condições de ensaio.

FIGURA 23 – ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA



(a) resistência à tração na flexão; (b) resistência à compressão.

FONTE: A autora (2024).

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados nas idades de início do ataque por sulfatos, na data de início de ciclos de autocicatrização (quando as fissuras de abertura de 30  $\mu\text{m}$  apareciam) e ao final dos ciclos de autocicatrização, com a idade variando conforme o traço das argamassas.

### 3.2.3.3 Mapeamento de fissuras

Para o acompanhamento da evolução da autocicatrização foram utilizadas análises em macro, meso e microescalas.

Os corpos de prova do ensaio de variação de comprimento e de massa foram utilizados para o acompanhamento da evolução das fissuras e sua autocicatrização. O acompanhamento em macroescala foi feito por meio de fotos desses corpos de prova sempre na mesma posição e com a mesma iluminação, nas datas de medição de variação de comprimento e massa.

As análises em mesoescala foram feitas com utilização de microscópio digital (com ampliação de até 1000x), durante os ciclos de molhagem e secagem, conforme Figura 24. Durante esse período foram realizadas medições de abertura de fissuras com utilização de fissurômetro para medição de fissuras.

FIGURA 24 – ANÁLISE DE FISSURAS COM UTILIZAÇÃO DE MICROSCÓPIO DIGITAL



FONTE: A autora (2024).

Além disso, ao final do processo de autocicatrização, foram realizadas análises de MEV com EDS das regiões fissuradas, a fim de identificar os produtos hidratados formados. Para essa análise foram serradas as fissuras presentes nos corpos de prova de variação dimensional e de massa (25x25x285 mm), que vinham sendo monitorados com relação à abertura de fissuras e autocicatrização.

#### 3.2.3.4 Análises microestruturais

Para o monitoramento microestrutural foram realizadas análises de DRX (difratometria de raios X), TG/DTG (termogravimetria e termogravimetria derivada) e MEV (microscopia eletrônica de varredura), dos corpos de prova de argamassa, nas mesmas idades definidas para os ensaios de resistência mecânica.

As análises de MEV foram feitas com fragmentos de argamassa aproximadamente cúbicos e com 0,5 cm de aresta. Após fragmentadas, as amostras passaram por um processo de interrupção de hidratação, sendo submersas em isopropanol P.A. por 2 horas, filtradas em filtro de Büchner acoplado a uma bomba de vácuo e secas em estufa, à temperatura de  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , por 24 horas.

Para as análises de DRX e TG/DTG, além do processo de interrupção de hidratação, foi realizado processo de moagem das argamassas até que elas atingissem granulometria passante na peneira 75  $\mu\text{m}$ , buscando retirar a areia presente na amostra de argamassa.

A análise de difratometria de raios X, baseada na radiação eletromagnética emitida em específicos comprimentos de onda, é utilizada na caracterização e identificação dos materiais cristalinos de uma estrutura. Os parâmetros utilizados no difratômetro de raios X (modelo Miniflex 600, Rigaku), da Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco, foram: comprimento de onda de 1,54 Å, intervalo de leitura de 5° a 60° ( $2\theta$ ), velocidade de varredura de 3°/min e radiação de Cu-K $\alpha$ .

As análises térmicas de TG/DTG são utilizadas para identificação dos compostos hidratados formados por meio dos picos de perda de massa. Esses ensaios foram realizados no equipamento SDT Q-600, na Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco, nas seguintes condições: massa de amostra de 10 mg, faixa de aquecimento de 30 °C a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio e fluxo de gás de 100 ml/min.

As análises de MEV-EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, no Microscópio Eletrônico de Varredura, sendo precedidas de processo de recobrimento com ouro.

### 3.2.4 Análise estatística

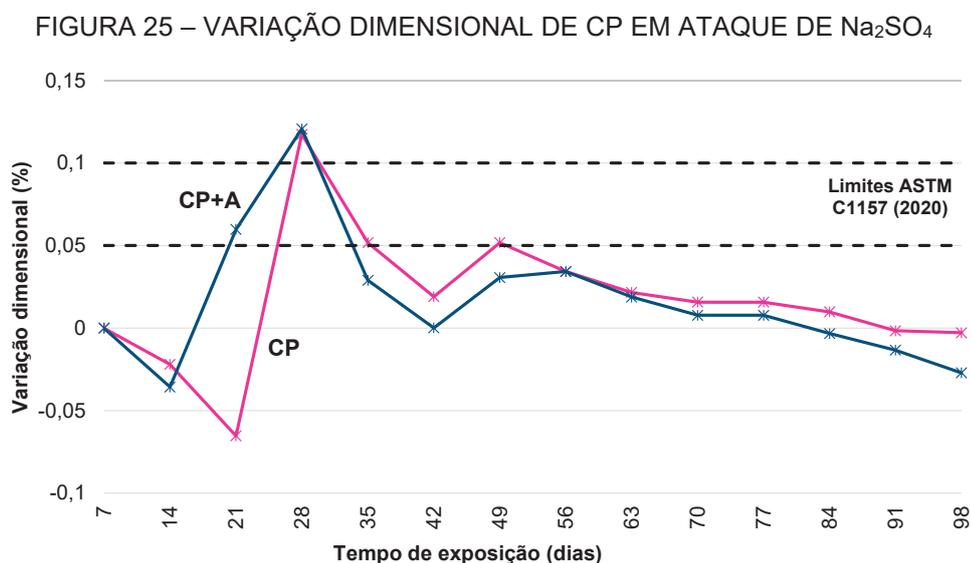
Para tratamento estatístico dos dados foi utilizado o Software ORIGIN, como método de análise de variância (Multifatorial ANOVA), com nível de significância de 5%. Para comparação estatística dos dados foi aplicado o teste Tukey. Os resultados das análises estatísticas são apresentados no ANEXO 3.

## 4 RESULTADOS

O presente capítulo apresenta os resultados dessa tese de doutorado, que avaliou a autocicatrização de argamassas de CP, CAT e CSS fissuradas pelo ataque por sulfatos conforme a ASTM C1012 (2018).

### 4.1 CIMENTO PORTLAND – SULFATO DE SÓDIO

A Figura 25 apresenta o gráfico de variação dimensional do cimento Portland em ataque de sulfato de sódio, conforme a ASTM C1012 (2018).



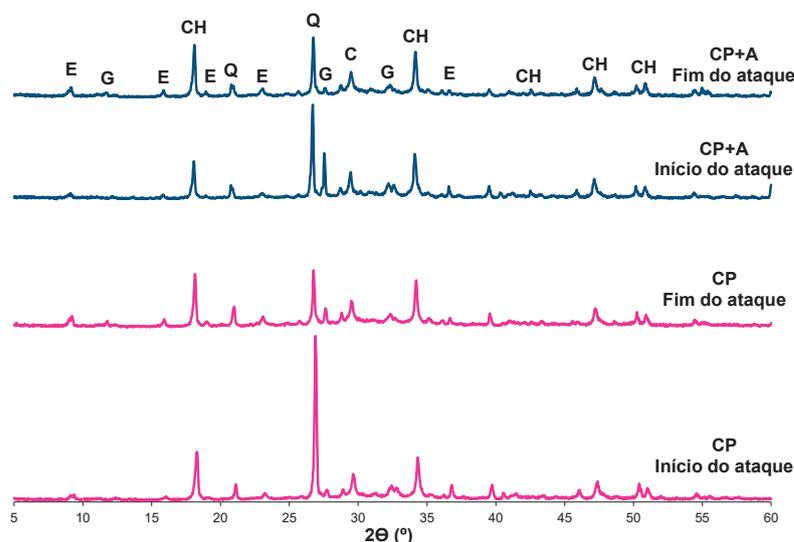
FONTE: A autora (2024).

A alta expansão inicial, observada aos 28 dias, está relacionada à formação de produtos expansivos como a gipsita, que foi identificada em análise térmica (Figura 27). Além disso, na análise de DRX (Figura 26) foi identificado o surgimento de picos de etringita, como resultado do ataque de sulfato de sódio.

A formação de produtos expansivos é decorrente do consumo de produtos hidratados da matriz cimentícia, como o carbonato de cálcio (calcita), que teve sua redução apontada na análise térmica ao final do ataque por sulfatos, tanto para o traço CP como para o traço CP+A (Figura 27). Nesse caso, a formação de calcita como produto da hidratação do cimento Portland pode estar relacionada a quantidade de adições carbonáticas presentes no cimento, já que tanto durante a cura como durante

o período de ataque por sulfatos os corpos de prova permaneceram submersos, e a saturação dos poros não favorece a carbonatação das amostras.

FIGURA 26 – DRX DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

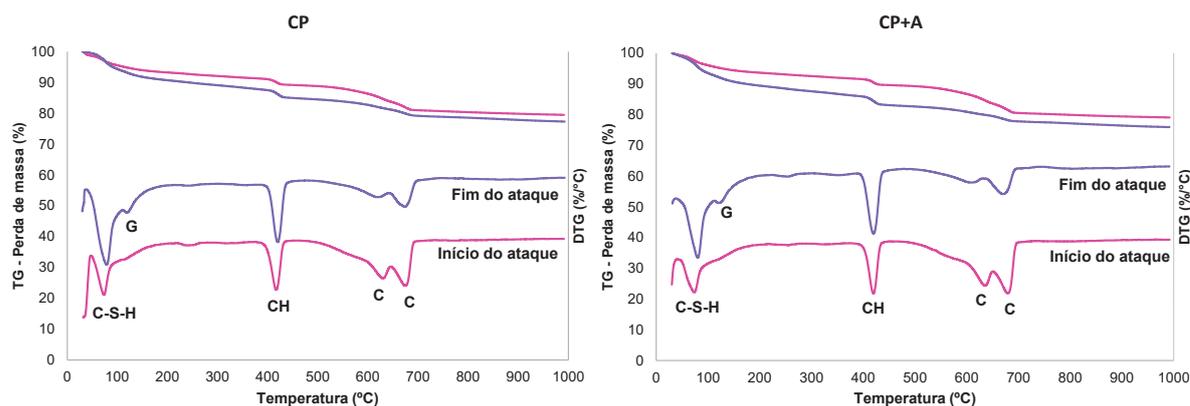


C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, E: etringita, G: gipsita, Q: quartzo.

Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 100 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 27 – TG/DTG DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita.

Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 100 dias.

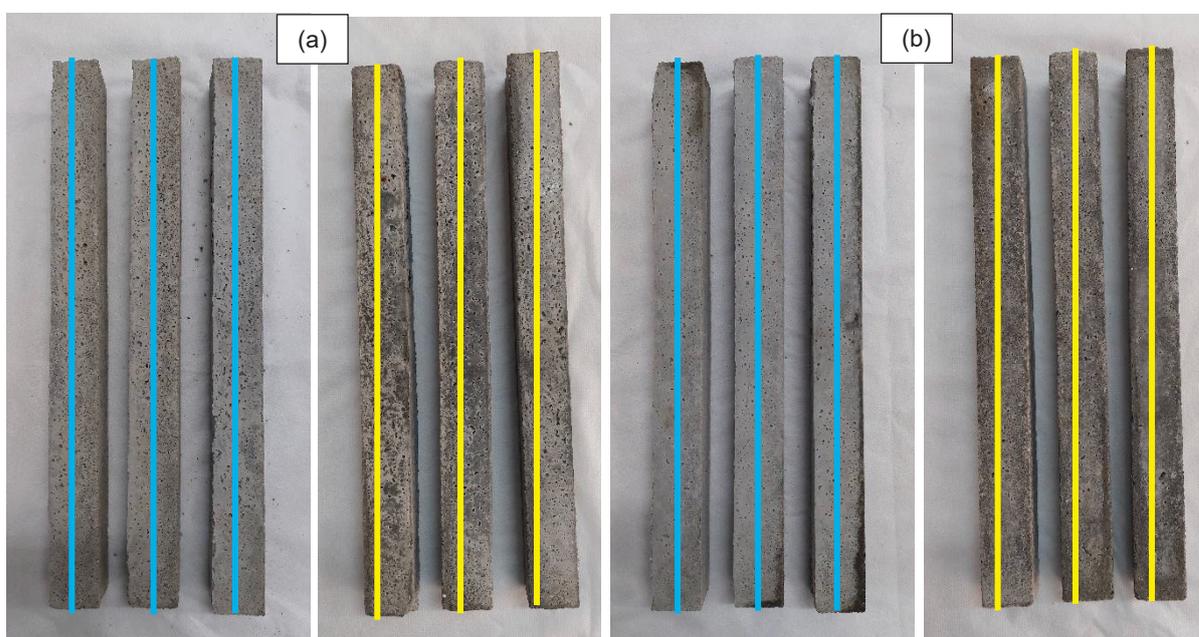
FONTE: A autora (2024).

Entretanto, após a expansão inicial, os corpos de prova passaram a apresentar tendência de retração (após 49 dias) no ensaio de variação dimensional.

Esse resultado é justificado pelo encurvamento dos corpos de prova, conforme apontado na Figura 28, onde foram traçadas linhas a partir do centro superior de cada corpo de prova. As linhas azuis representam os corpos de prova no momento de início do ataque por sulfatos e as linhas amarelas representam o final do processo de ataque. Nesse caso, foi visualmente evidente o encurvamento dos corpos de prova após o período de ataque por sulfatos. Como é utilizada a menor dimensão da amostra para o cálculo da variação dimensional, era esperado que o gráfico apresentasse tendência de retração.

Dessa forma, são questionáveis as considerações da norma ASTM C1157 (2020) para a classificação de cimentos quanto a resistência ao ataque por sulfatos. De acordo com a referida norma, um cimento é considerado moderadamente resistente ao sulfato se a expansão das barras é inferior a 0,1% após 6 meses e altamente resistente ao sulfato se a expansão das barras é inferior a 0,05% após 6 meses ou 0,1% após 1 ano, quando ensaiado de acordo com a ASTM C1012 (2018). Além da expansão, seria adequado considerar a retração dos corpos de prova, além de seu aspecto físico, com relação a fissuração, encurvamento e degradação.

FIGURA 28 – ENCURVAMENTO DOS CORPOS DE PROVA DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



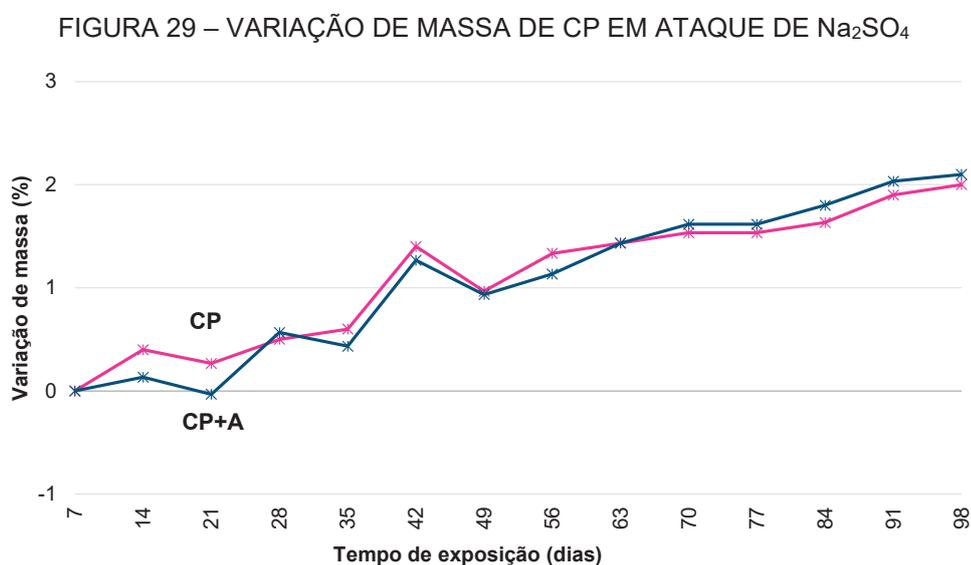
(a) CP – início e final do ataque; (b) CP+A – início e final do ataque.

Linha azul – início do ataque; Linha amarela – fim do ataque.

FONTE: A autora (2024).

A fissuração dos corpos de prova iniciou justamente durante seu processo de encurvamento (tendência de retração no gráfico de variação dimensional), onde é exigida maior resistência à tração dos materiais na superfície oposta a que sofre o encurvamento. Portanto, além da formação de produtos expansivos decorrentes do ataque de sulfato de sódio (gipsita e etringita), o próprio processo de encurvamento dos corpos de prova pode ter contribuído para o aparecimento de fissuras.

Os ensaios de variação de massa do CP em ataque de sulfato de sódio também indicam a formação de produtos expansivos, com ganho de massa de 2% em 98 dias de ataque, como pode ser observado na Figura 29.



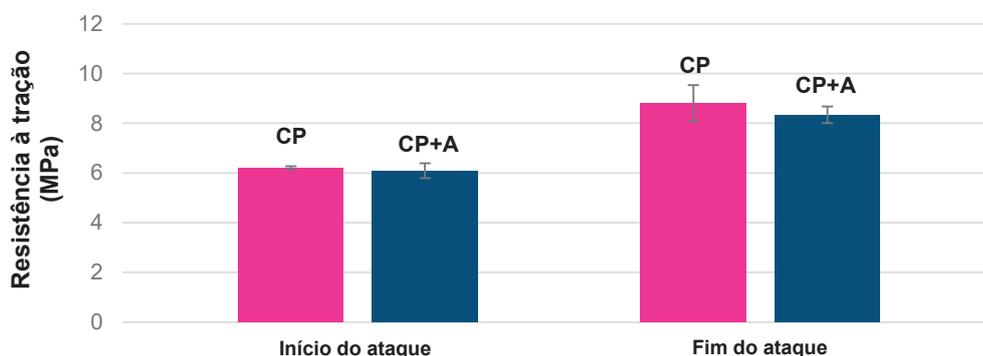
FONTE: A autora (2024).

Assim como a expansão inicial, o ganho de massa nos corpos de prova de CP em solução de sulfato de sódio é justificado nas análises microestruturais (Figuras 26 e 27). A formação de produtos expansivos é comprovada pela redução na intensidade dos picos de perda de massa de carbonato de cálcio ao longo do processo de ataque por sulfatos (identificada entre 620 e 680°C na DTG), o que indica o consumo de produtos hidratados pelo ataque, com formação de etringita e gipsita (picos a 9° e 12° na DRX e perda de massa aos 125°C na DTG). Esses dados estão alinhados com a literatura (ZHANG *et al.*, 2022a).

Com relação a atuação da adição cristalizante (traço CP+A), não houve interferência significativa nos resultados; o comportamento foi próximo ao apresentado pelo traço CP em todos os ensaios até aqui apresentados.

No tocante a resistência mecânica (Figuras 30 e 31), existe uma tendência de ganho de resistência durante o processo de ataque. Esse comportamento deve-se a idade de início do processo de ataque por sulfatos. Como o cimento Portland obteve resistência superior a 20 MPa na data da desmoldagem (idade de 2 dias), o ataque por sulfatos foi iniciado nessa data. Sendo assim, o cimento seguiu ganhando resistência no decorrer do processo de ataque por sulfatos.

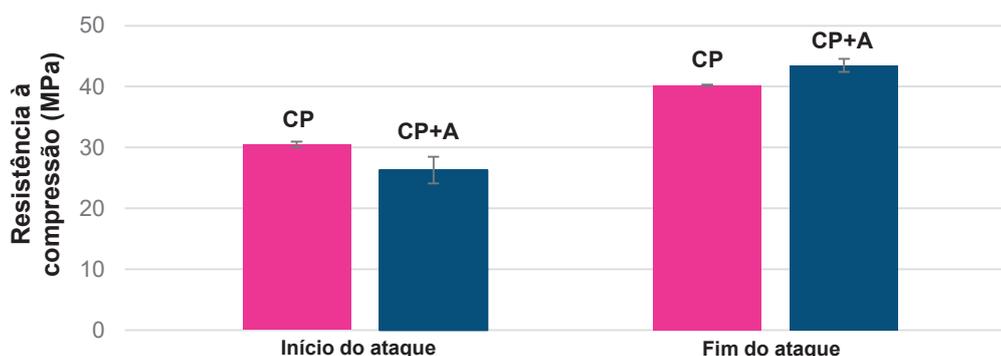
FIGURA 30 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 100 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 31 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



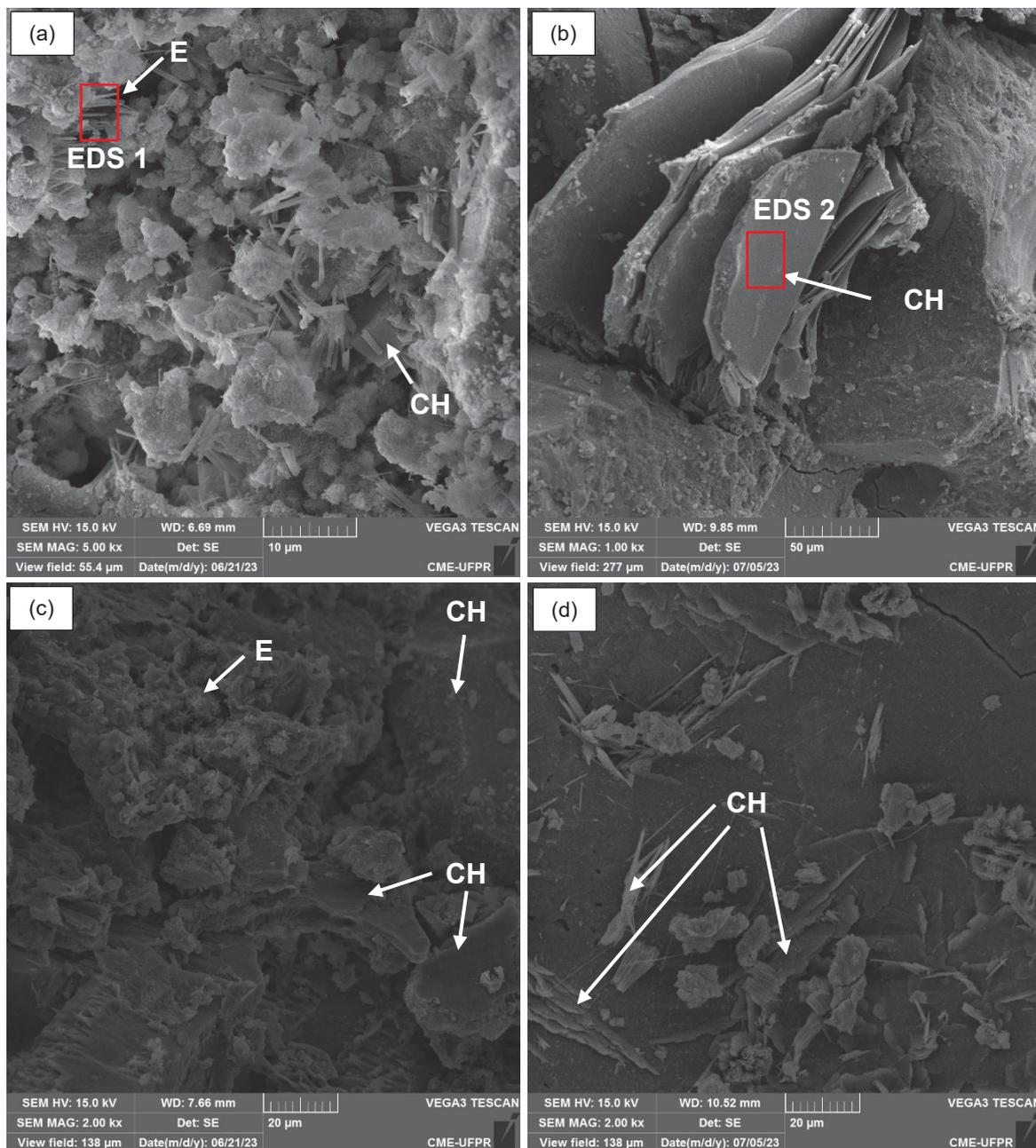
Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 100 dias.

FONTE: A autora (2024).

Além disso, o aumento de resistência mecânica deve-se à formação de produtos expansivos provenientes do ataque, que geram, em um primeiro momento, a densificação e preenchimento da matriz cimentícia. Mesmo assim, o período de ataque de 91 dias não foi suficiente para que fosse identificada a formação de produtos expansivos nas análises de MEV, como pode ser observado na Figura 32,

onde foi predominante a identificação de hidróxido de cálcio. As Tabelas 17 e 18 apresentam as análises de EDS dos compostos observados no MEV.

FIGURA 32 – MEV DE CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



(a) CP – início do ataque; (b) CP – fim do ataque; (c) CP+A – início do ataque; (d) CP+A – fim do ataque.

CH: hidróxido de cálcio, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, E: etringita

FONTE: A autora (2024).

TABELA 17 – ANÁLISE EDS ETRINGITA (EDS 1)

| Ca    | O     | Si   | C    | K    | Al   | S    |
|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 48,7% | 31,1% | 7,1% | 3,6% | 3,2% | 2,5% | 2,1% |

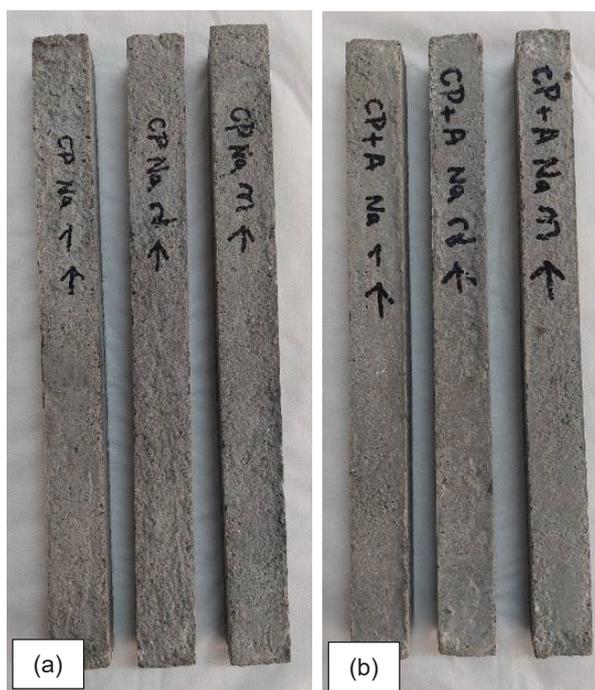
FONTE: A autora (2024).

TABELA 18 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 2)

| O     | Ca    | C    | Si   | Al   |
|-------|-------|------|------|------|
| 52,2% | 34,3% | 8,2% | 2,8% | 1,5% |

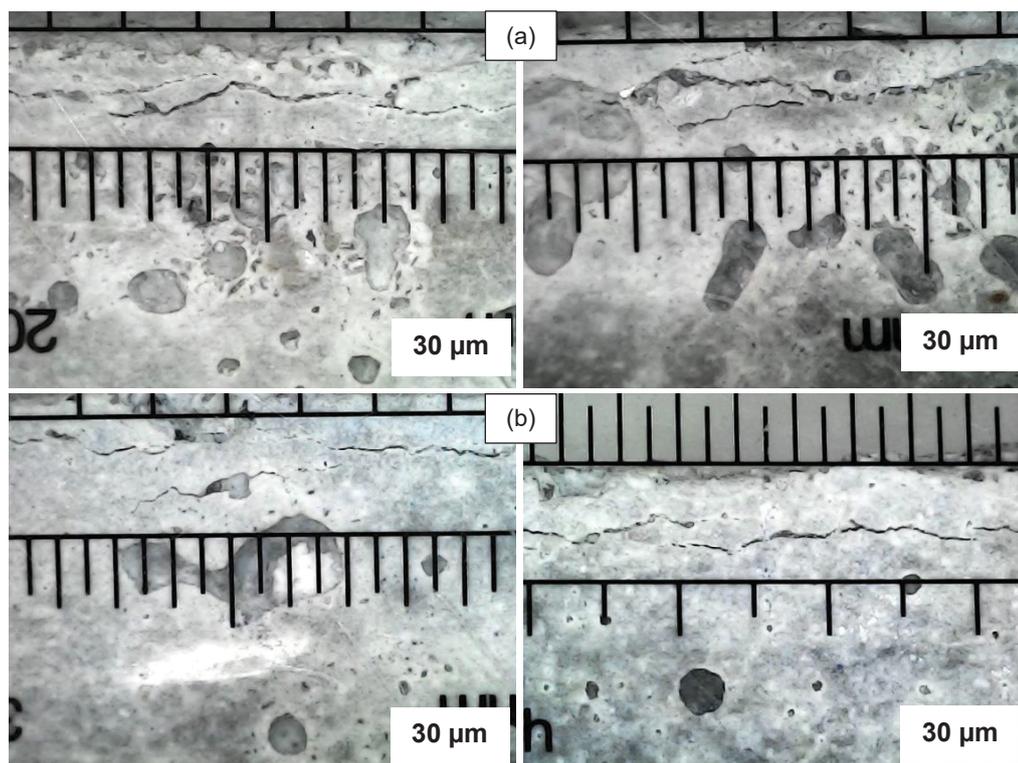
FONTE: A autora (2024).

Em ambos os traços, apesar das alterações microestruturais durante o processo de ataque por sulfatos, não foi observada degradação severa das amostras (Figura 33), com exceção da formação das fissuras pré-estabelecidas nas extremidades dos corpos de prova, conforme Figura 34.

FIGURA 33 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

(a) CP; (b) CP+A.

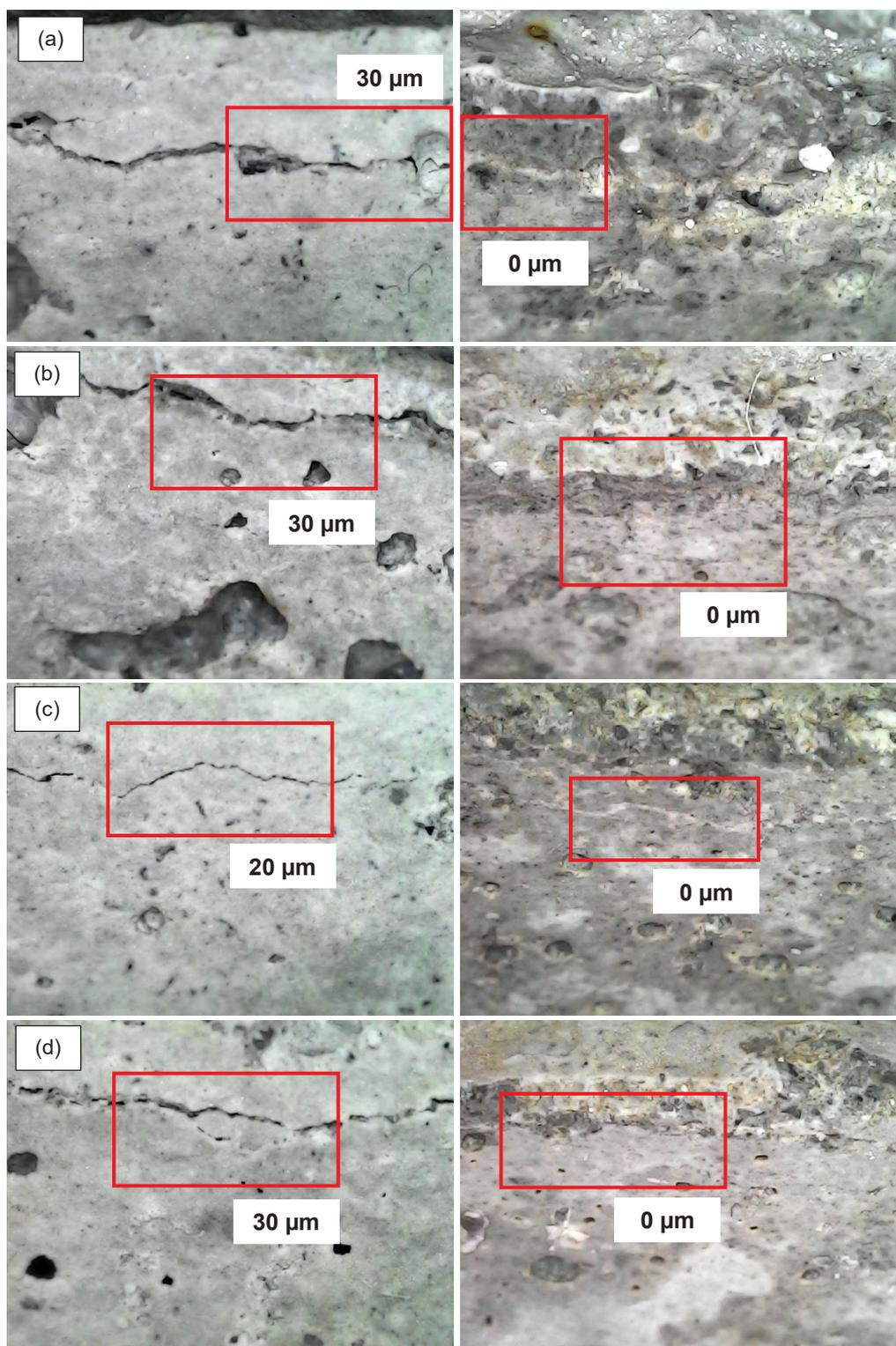
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 34 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

(a) CP; (b) CP+A.

FONTE: A autora (2024).

As argamassas de cimento Portland foram mantidas em ataque por sulfatos até apresentarem fissuras visíveis em microscópio digital, com aberturas em torno de 30 µm. Quando identificada a fissuração, foram iniciados os ciclos de autocicatrização. Nesse estudo foram realizados ciclos de autocicatrização durante 34 semanas (238 dias) para o cimento Portland, idade em que foi possível verificar o fechamento de fissuras provocadas pelo ataque por sulfato de sódio, como pode ser observado na Figura 35.

FIGURA 35 – FISSURAS EM CP EM ATAQUE DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ANTES E APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO

(a; b) CP; (c; d) CP+A.

Imagens na coluna da esquerda correspondem ao início da autocicatrização; imagens a direita correspondem ao final do período de autocicatrização.

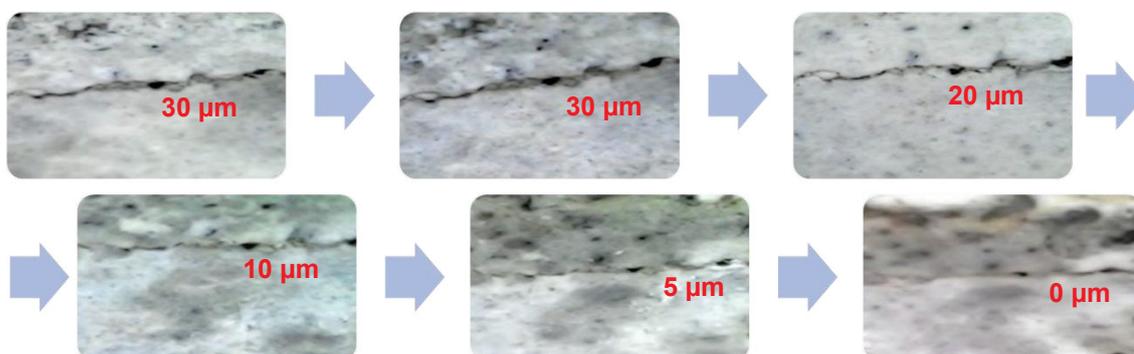
FONTE: A autora (2024).

De acordo com Cappellesso *et al.* (2019), os ciclos de molhagem e secagem promovem a lixiviação do hidróxido de cálcio do cimento Portland, com formação de carbonato de cálcio no interior das fissuras. Além disso, quanto menor a dimensão das fissuras, maior a tendência de autocicatrização. Os autores verificaram completa autocicatrização de fissuras inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .

Como pode ser observado na Figuras 36 e 37, a evolução do processo de fechamento de fissuras ocorreu lentamente ao longo dos ciclos de molhagem e secagem, tanto para CP quanto para CP+A, culminando com o completo fechamento das fissuras ao final das 34 semanas de autocicatrização. Nesse caso, cada foto corresponde a um intervalo de aproximadamente 7 semanas de autocicatrização.

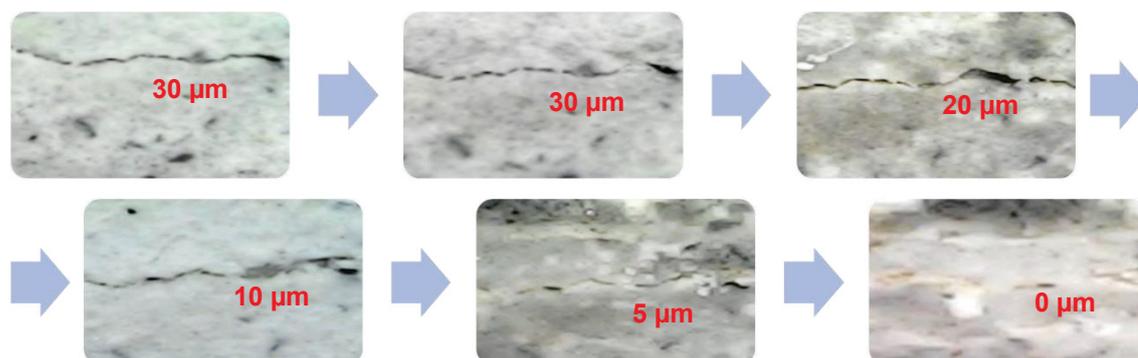
O fechamento de fissuradas das argamassas sem adição cristalizante evidencia a autocicatrização autógena do material, que ocorreu pela hidratação dos próprios produtos utilizados na matriz cimentícia convencionalmente. De acordo com De Rooij *et al.* (2013) a autocicatrização autógena ocorre pela hidratação de grãos de cimento anidros, sendo indispensável a presença de água para que a precipitação de produtos aconteça.

FIGURA 36 – FISSURAS EM CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

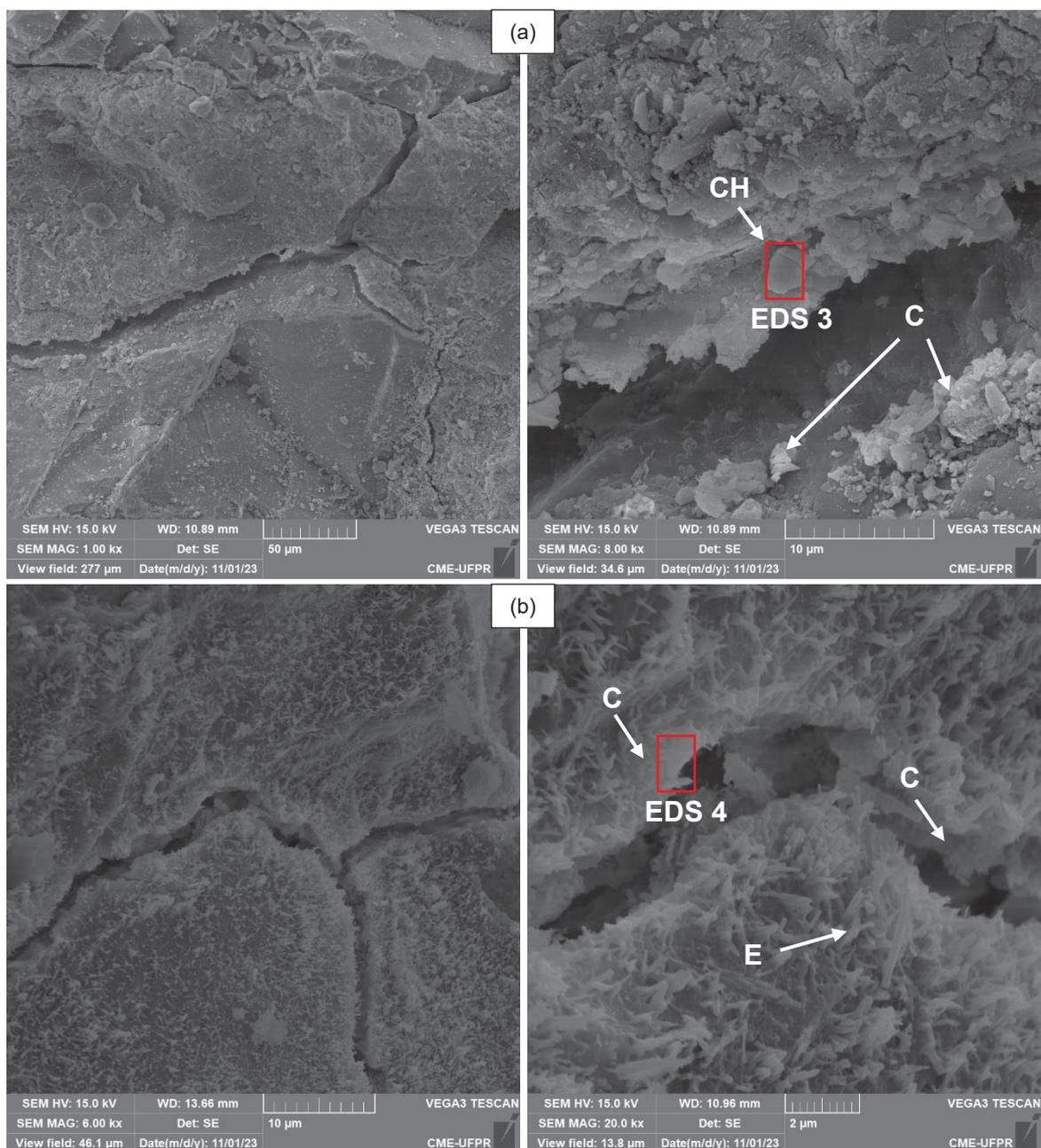
FIGURA 37 – FISSURAS EM CP+A DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

Por meio de análises de MEV com EDS foi verificada a presença de carbonato de cálcio no interior das fissuras. Entretanto, conforme a Figura 38, as análises evidenciaram a presença de fissuras na superfície da argamassa, o que não foi possível visualizar com utilização de microscópio ótico. As imagens à direita são as ampliações das fissuras identificadas à esquerda. Dessa forma, foi possível a realização de análises de EDS para identificação dos produtos formados no interior das fissuras. A composição dos produtos formados no interior das fissuras consta nas Tabelas 19 e 20.

FIGURA 38 – MEV DE CP APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO



(a) CP; (b) CP+A.

C: carbonato de cálcio, CH: hidróxido de cálcio, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, E: etringita

FONTE: A autora (2024).

TABELA 19 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 3)

| Ca    | O     | C    | Si   | S    |
|-------|-------|------|------|------|
| 64,7% | 28,9% | 2,7% | 1,5% | 1,2% |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 20 – ANÁLISE EDS CALCITA (EDS 4)

| O     | Ca    | C     | Si   | S    | Al   |
|-------|-------|-------|------|------|------|
| 53,6% | 22,5% | 13,6% | 4,8% | 3,2% | 1,7% |

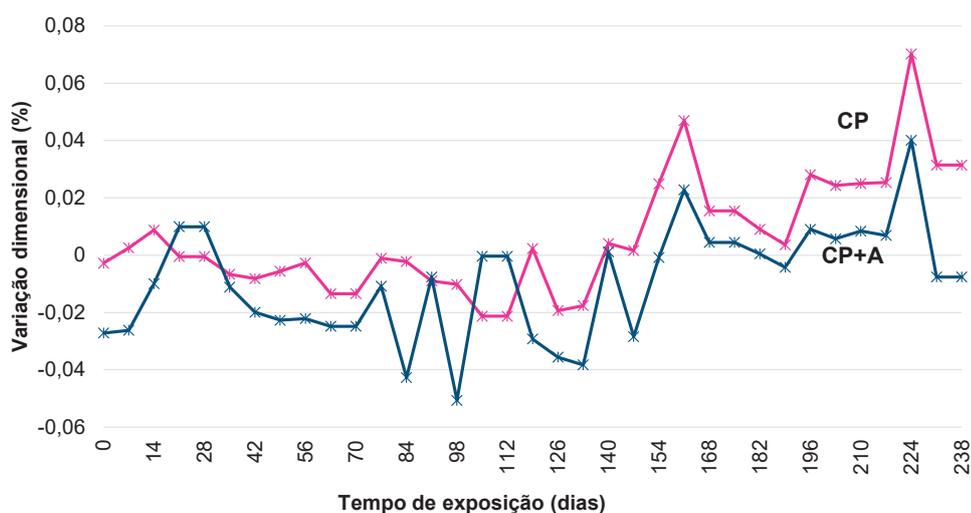
FONTE: A autora (2024).

Nas imagens de MEV foi observada a atuação da adição cristalizante que, além de fomentar maior formação de materiais no interior das fissuras, apresentou fissuras de menor dimensão.

De acordo com Azarsa, Gupta e Biparva (2019) e Gjørnv (2015), o processo de fechamento de fissuras no cimento Portland se dá por meio da formação de carbonato de cálcio, proveniente da reação entre o cimento não hidratado e o dióxido de carbono dissolvido em água. Nesse caso, justifica-se o fechamento de fissuras na matriz de cimento Portland sem a presença de adição cristalizante. A hidratação dos grãos de cimento anidro formou hidróxido de cálcio para preenchimento das fissuras. Como foram desenvolvidos ciclos de molhagem e secagem para fomentar o processo de autocicatrização, as amostras tiveram contato com o dióxido de carbono que, reagindo com o hidróxido de cálcio, formou carbonato de cálcio como principal produto de autocicatrização.

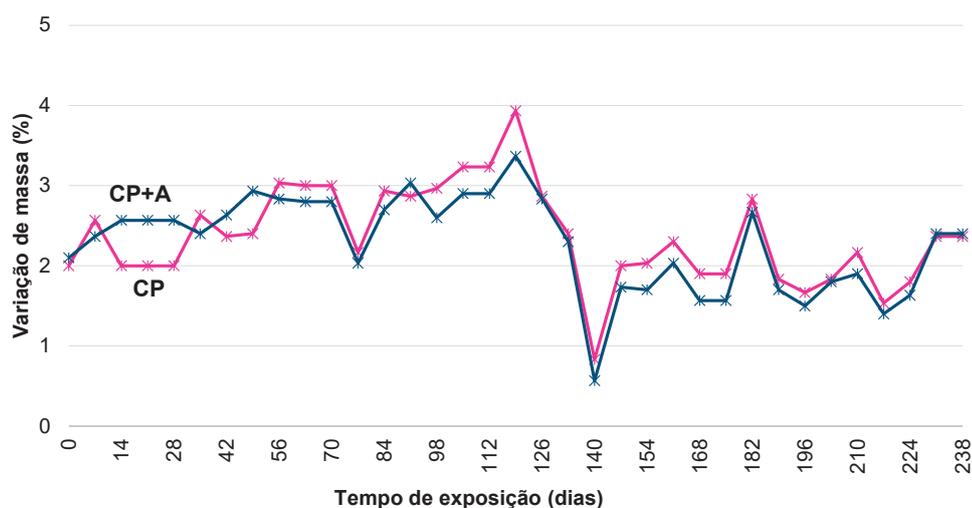
Com relação aos ensaios de variação dimensional e de massa durante o período de autocicatrização (Figuras 39 e 40), não foi verificada significativa alterações nos resultados ao longo do tempo.

FIGURA 39 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

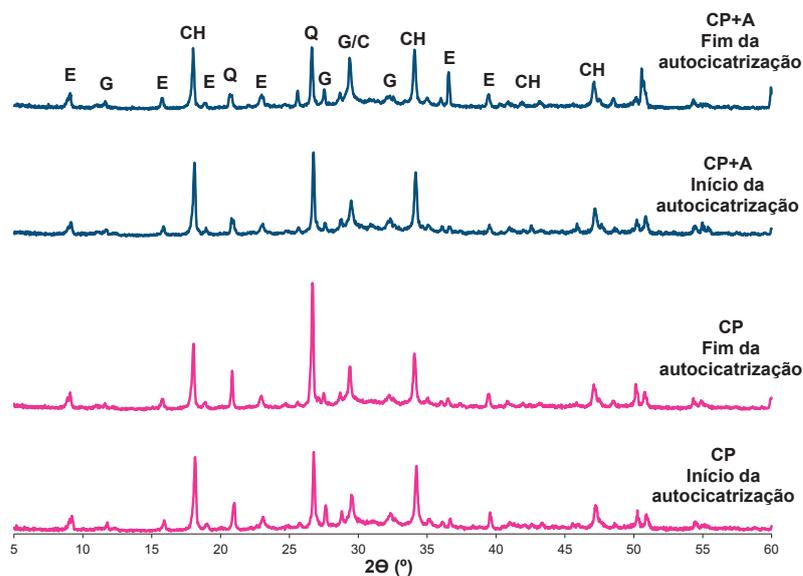
FIGURA 40 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

Já nas análises microestruturais, tem-se resultados que justificam a autocicatrização. Nas análises de DRX pode-se notar que o traço com adição cristalizante (CP+A) mostrou aumento nos picos de calcita ( $29,4^\circ$ ) ao final do período de autocicatrização, comprovando os resultados obtidos por meio de análises de MEV (Figura 38). Da mesma forma, nas análises térmicas (Figura 42) foi verificada maior perda de massa relacionada à formação de calcita após 34 semanas de autocicatrização ( $680^\circ\text{C}$ ). Comparando as análises térmicas após a autocicatrização com as realizadas durante o período de ataque (Figura 42), nota-se que o carbonato de cálcio que havia sido consumido durante o ataque de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  volta a ter aumento nos picos após a autocicatrização, sendo o principal responsável pelo fechamento das fissuras.

FIGURA 41 – DRX DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

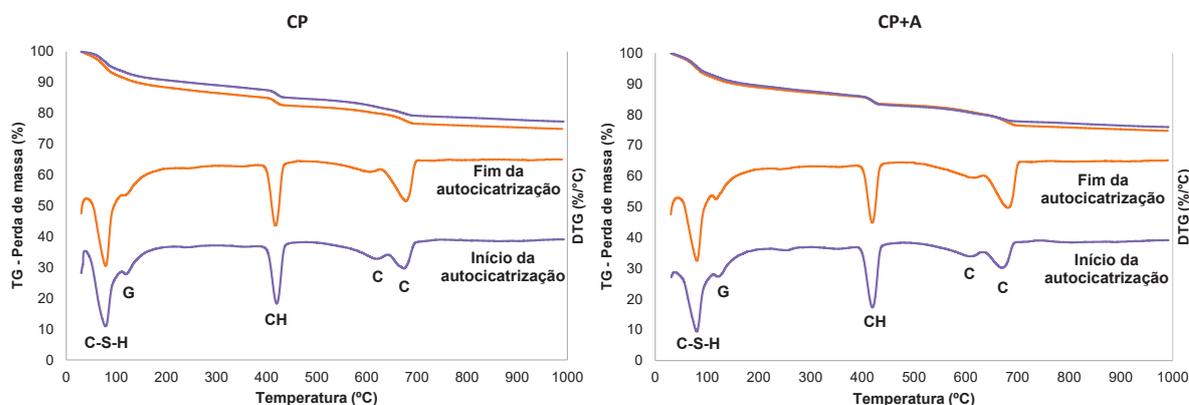


C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, E: etringita, G: gipsita, Q: quartzo.

Início da autocicatrização aos 100 dias e fim da autocicatrização aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 42 – TG/DTG DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita.

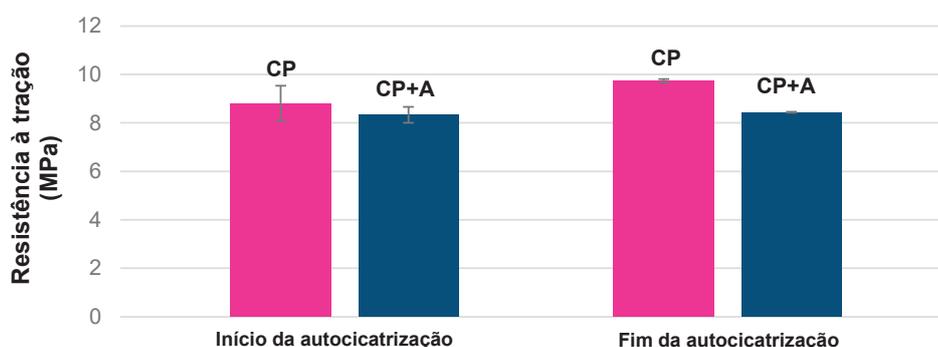
Início da autocicatrização aos 100 dias e fim da autocicatrização aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

A resistência do traço CP aumentou ao longo do tempo, tanto para resistência à tração quanto para resistência à compressão (Figuras 43 e 44). Já para o traço CP+A, verificou-se redução de resistência à compressão após 34 semanas de ciclos de autocicatrização. Esse comportamento pode ser decorrente da maior formação de gipsita como produto expansivo no traço CP+A, conforme observado nas análises de

DRX e TG/DTG (Figuras 41 e 42). Nesse caso, o desenvolvimento dos ciclos de molhagem e secagem podem ter instabilizado a gipsita, que reage facilmente na presença de água.

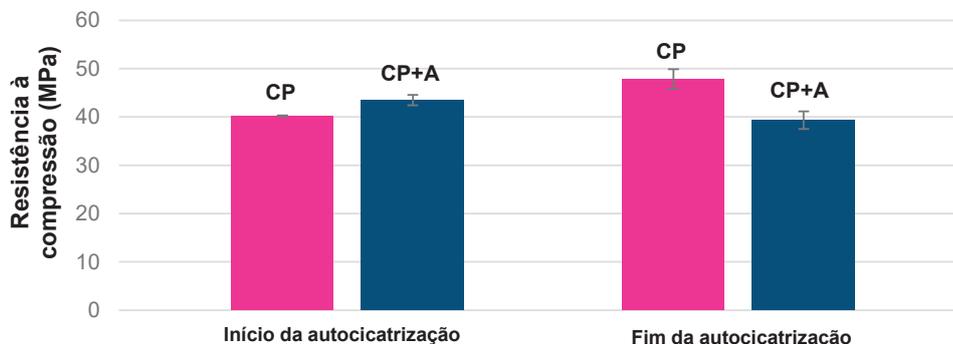
FIGURA 43 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da autocicatrização aos 100 dias e fim da autocicatrização aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 44 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da autocicatrização aos 100 dias e fim da autocicatrização aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

Apesar da ocorrência de autocicatrização de fissuras nos corpos de prova de cimento Portland, nota-se que o tempo de realização de ciclos de molhagem e secagem para promoção da autocicatrização foi além do observado em estudos com fissuração mecânica (ESTEVES; TRENTIN; MEDEIROS-JUNIOR, 2021; MUNHOZ *et al.*, 2021).

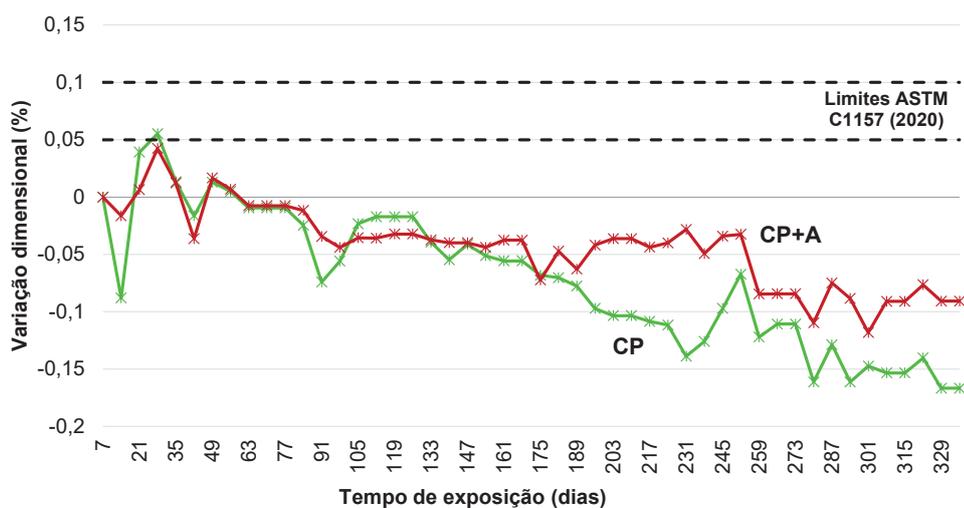
A despeito do encerramento do processo de ataque por sulfatos, grande quantidade de sulfatos permaneceu nos corpos de prova, e a formação de produtos expansivos continuou até que cessou a disponibilidade desse material. Essa hipótese

pode ser comprovada nas análises microestruturais de DRX e TG/DTG após o período de autocicatrização. Conforme Figuras 41 e 42, nota-se que os picos de produtos expansivos como etringita e gipsita permaneceram mesmo após o período de autocicatrização, o que indica a continuidade do processo expansivo. Dessa forma, foram necessárias 34 semanas de ciclos de molhagem e secagem para autocicatrização do cimento Portland e, mesmo assim, nas análises de MEV foi possível verificar que as fissuras não estavam completamente seladas. Isso mostra a complexidade da atuação da autocicatrização em casos de formação de fissuras devido a reações expansivas, diferentemente de fissuras decorrentes de esforços mecânicos.

Por se tratar de fissuração a partir de ataque por sulfatos, existia a possibilidade de que a formação de produtos no interior das fissuras poderia ter sido provocada pelo próprio processo de ataque, sendo resultantes, portanto, da reação expansiva. Conforme estudo de Park e Choi (2020), que analisaram a autocicatrização de pastas de cimento Portland com adições de escória de alto-forno, aditivo expansivo a base de sulfoaluminato de cálcio e adições cristalizantes como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mostrou-se efetivo no processo de autocicatrização, formando produtos hidratados como C-S-H e etringita. Para avaliar essa possibilidade, o material formado no interior das fissuras foi analisado por meio de análises de MEV com EDS, que indicou a formação de carbonato de cálcio, o que descarta essa possibilidade.

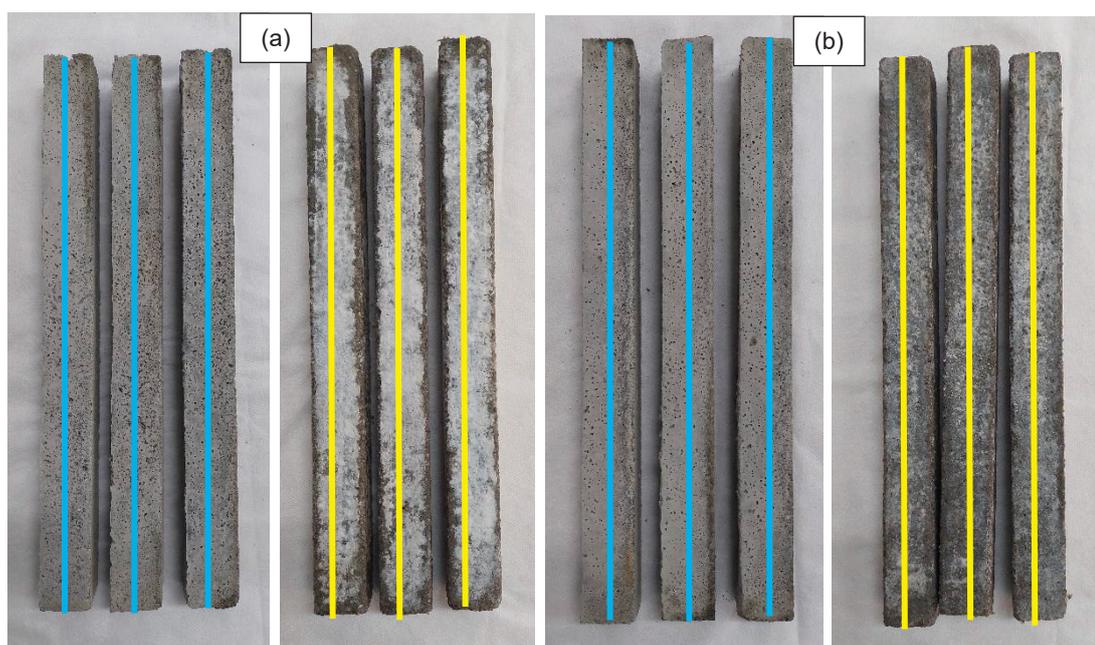
## 4.2 CIMENTO PORTLAND – SULFATO DE MAGNÉSIO

A Figura 45 apresenta os resultados de variação dimensional dos corpos de prova de cimento Portland em ataque por sulfato de magnésio.

FIGURA 45 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

FONTE: A autora (2024).

Apesar da tendência inicial de expansão, até a idade de 28 dias, decorrente do início do processo de ataque por sulfatos, quando as soluções de ataque são renovadas semanalmente, os corpos de prova de CP em ataque de sulfato de magnésio apresentaram retração ao longo dos 336 dias de ensaio. Da mesma forma, Pinto *et al.* (2020a) também verificaram retração dos corpos de prova de cimento Portland exposto à solução de sulfato de magnésio ao longo do tempo, próxima a 0,1%. A retração é decorrente do processo de encurvamento dos corpos de prova, que pode ser observado na Figura 46.

FIGURA 46 – ENCURVAMENTO DOS CORPOS DE PROVA DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

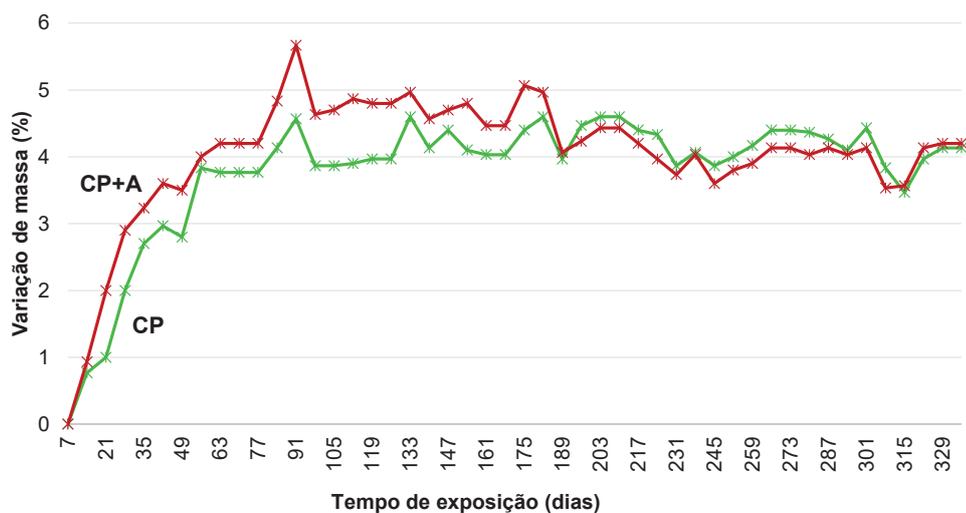
(a) CP – início e final do ataque; (b) CP+A – início e final do ataque.

Linha azul – início do ataque; Linha amarela – fim do ataque.

FONTE: A autora (2024).

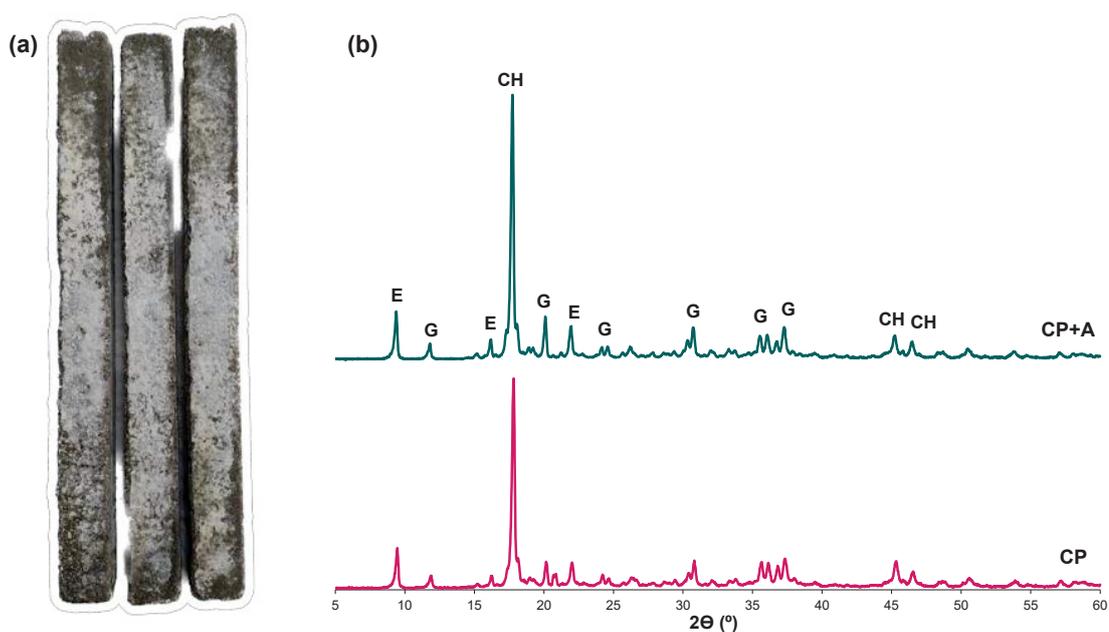
Com relação a influência da adição cristalizante na variação dimensional, não houve diferença significativa em relação ao traço CP, pelo menos até a idade de 200 dias de ensaio, quando a partir dessa data o traço com adição apresentou menor retração em comparação ao CP.

Com relação ao ensaio de variação de massa (Figura 47), foi evidenciado ganho de massa próximo a 5%, tanto para CP quanto para CP+A, sendo atribuído a formação de produtos expansivos e a formação de um gel branco na superfície dos corpos de prova (Figura 48, a). Como pode ser observado na Figura 48 (b), tratava-se da formação predominante de hidróxido de cálcio, que também saturou a solução de ataque. No estudo de Trentin *et al.* (2022) também foi verificada a formação predominante de hidróxido de cálcio na superfície das amostras de cimento Portland após um ano de exposição ao ataque de sulfato de magnésio. De acordo com os autores, a deposição de hidróxido de cálcio superficialmente deve-se à lixiviação do material.

FIGURA 47 – VARIÇÃO DE MASSA DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 48 – MATERIAL FORMADO NA SUPERFÍCIE DA ARGAMASSA



(a) detalhe do corpo de prova; (b) DRX.

CH: hidróxido de cálcio, E: etringita, G: gipsita

FONTE: A autora (2024).

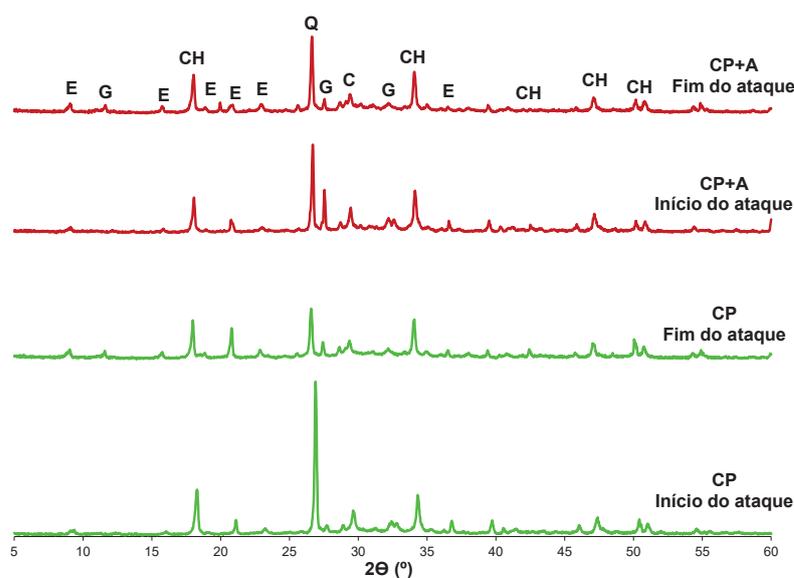
O aumento de massa em idades iniciais está associado à formação de produtos da reação entre os íons sulfato e fases hidratadas, como gipsita e etringita (Figuras 49 e 50), que são depositadas nos vazios disponíveis na matriz cimentícia. Esse comportamento está de acordo com o observado por Pinto *et al.* (2020a) para cimento Portland em ataque de sulfato de magnésio.

Além disso, a precipitação de material na superfície dos corpos de prova justifica os percentuais de aumento de massa obtidos nesse cimento; essa precipitação é decorrente da lixiviação de hidróxido de cálcio para a superfície dos corpos de prova. Além da deposição na superfície dos corpos de prova, também houve saturação da solução de ataque com hidróxido de cálcio.

A estabilidade do ensaio de variação de massa, que ocorre a partir dos 91 dias, pode estar relacionada à formação de hidróxido de cálcio na superfície dos corpos de prova de argamassa, o que dificulta a entrada de íons sulfato para a continuidade da reação expansiva. Além disso, a partir dessa idade, a renovação de solução agressiva, conforme a ASTM C1012 (2018), é mais espaçada e, dessa forma, menor quantidade de sulfato está presente para reagir com os íons de cálcio e formar produtos expansivos.

Nas Figuras 49 e 50 são apresentadas as análises de microestrutura da matriz cimentícia de CP em ataque de  $MgSO_4$ . Essas análises corroboram com os resultados de variação dimensional e de massa, pois foi constatada a formação de gipsita durante o ataque por sulfato de magnésio ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ), bem como a redução de perda de massa de calcita ( $630\text{ }^\circ\text{C}$  e  $680\text{ }^\circ\text{C}$ ), que indicam o consumo de calcita.

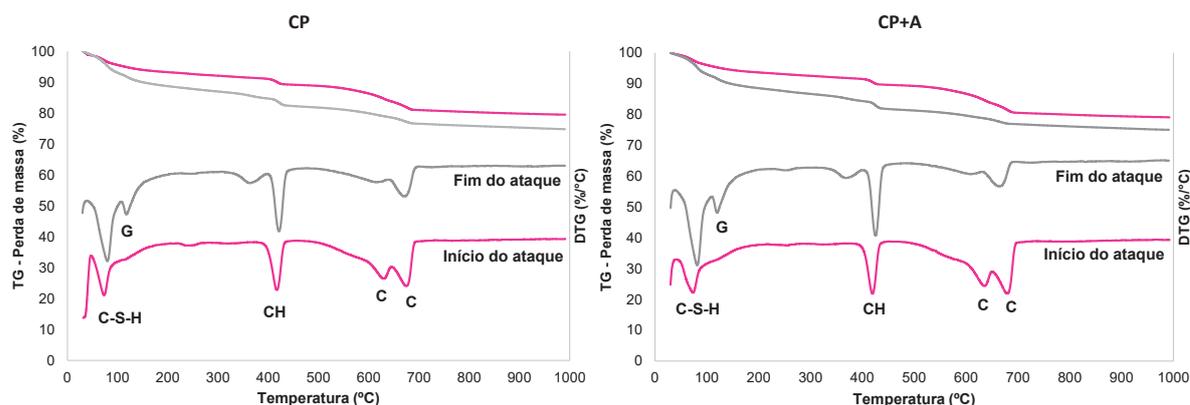
FIGURA 49 – DRX DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, E: etringita, G: gipsita, Q: quartzo.

Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 338 dias.

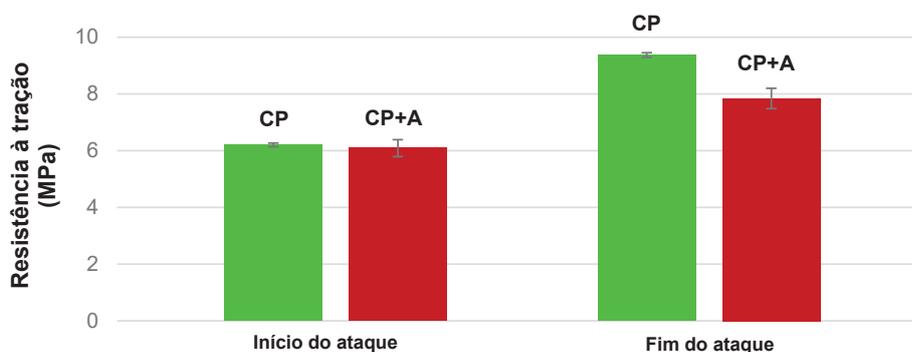
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 50 – TG/DTG DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

C: calcita, CH: hidróxido de cálcio, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita

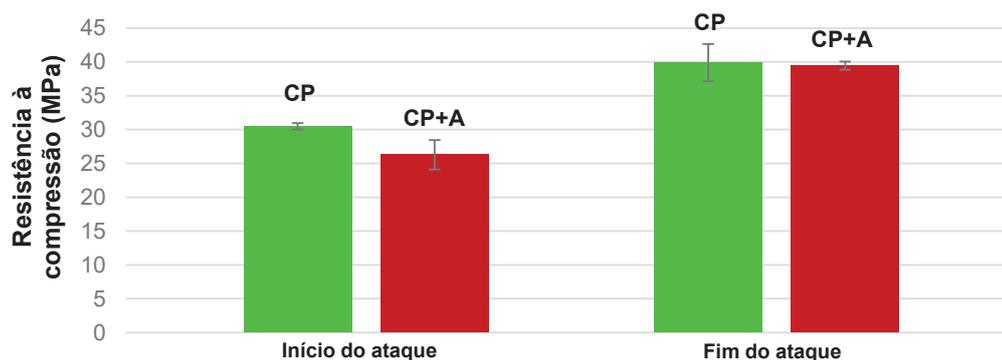
FONTE: A autora (2024).

Os resultados de resistência mecânica (Figuras 51 e 52) indicam a continuidade da hidratação do CP, já que o processo de ataque por sulfatos foi iniciado na idade de dois dias. Além disso, o aumento de resistência mecânica ao longo do tempo pode ser um indicativo da formação de produtos expansivos nos poros das argamassas, o que inicialmente densifica a matriz.

FIGURA 51 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 52 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

Início do ataque aos 2 dias e fim do ataque aos 338 dias.

FONTE: A autora (2024).

Com relação às análises de MEV com EDS, após 336 dias de ataque por sulfato de magnésio, não foi constada a presença de produtos expansivos como gipsita ou mesmo M-S-H, como pode ser visto na Figura 53 e Tabelas 21, 22 e 23, que mostram a composição química dos compostos encontrados. Isso mostra que a formação de hidróxido de cálcio na superfície reduziu significativamente a entrada do sulfato de magnésio nos corpos de prova, o que evitou a formação de produtos expansivos e a consequente degradação da matriz. A redução na velocidade no ataque de  $MgSO_4$  pela formação de hidróxido de cálcio na superfície dos corpos de prova também foi observada no estudo de Trentin *et al.* (2022).

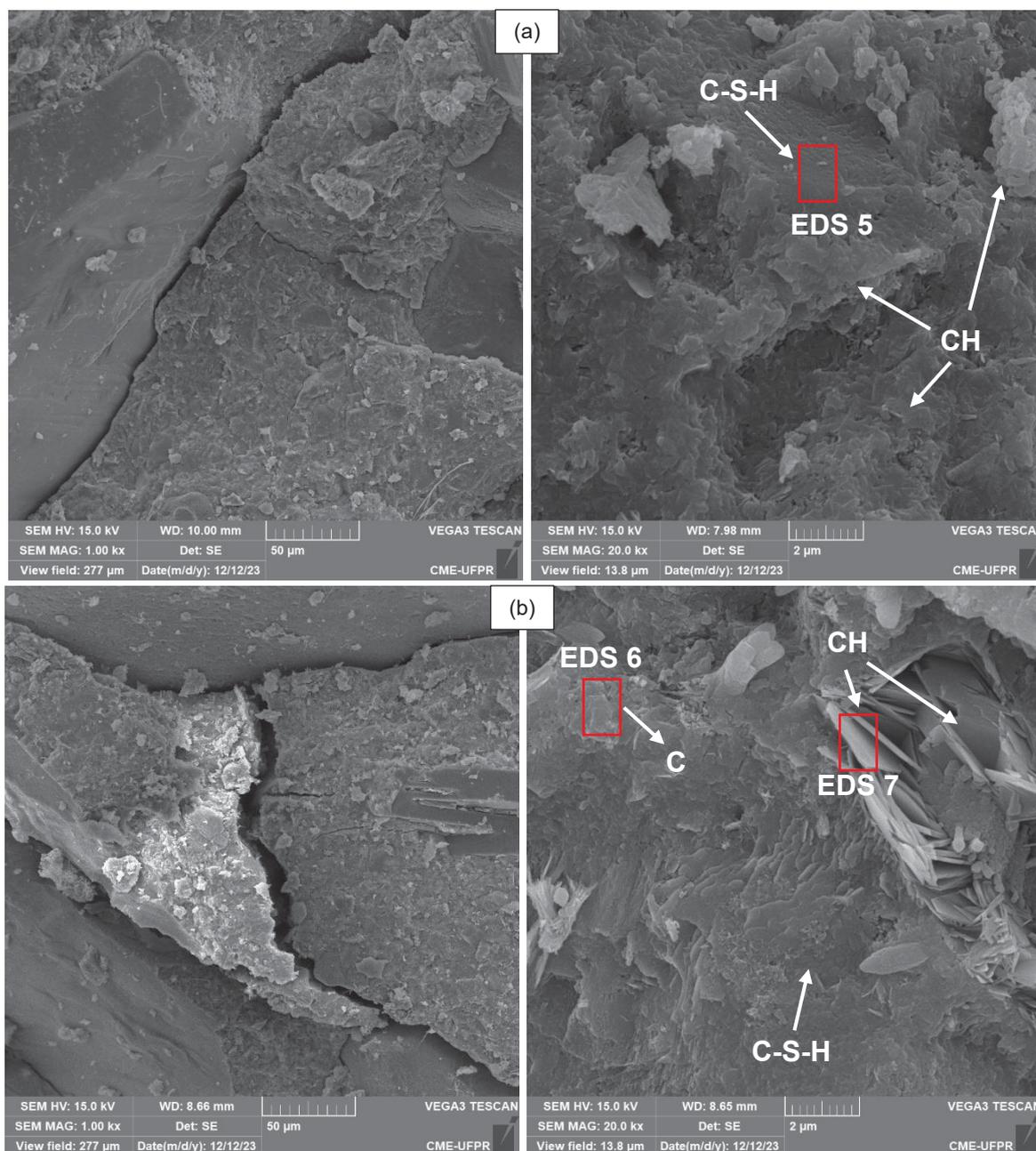
FIGURA 53 – MEV DE CP APÓS ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

TABELA 21 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 5)

| O     | Ca    | C    | Si   | Al   |
|-------|-------|------|------|------|
| 48,8% | 30,6% | 9,4% | 8,4% | 1,1% |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 22 – ANÁLISE EDS CARBONATO DE CÁLCIO (EDS 6)

| O     | Ca    | C     | Si   |
|-------|-------|-------|------|
| 46,9% | 33,6% | 15,3% | 2,6% |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 23 – ANÁLISE EDS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (EDS 7)

| Ca    | O     | Si   | C    | Al   | K   |
|-------|-------|------|------|------|-----|
| 53,0% | 34,0% | 6,1% | 2,8% | 1,4% | 1,1 |

FONTE: A autora (2024).

Além disso, não foi possível a visualização de fissuras no cimento Portland em solução de sulfato de magnésio, devido a formação de produtos brancos na superfície dos corpos de prova, conforme Figura 48 (a). Como toda a superfície das argamassas estavam encobertas com hidróxido de cálcio, nenhuma fissura pode ser visualizada, nem mesmo após 336 dias de exposição aos sulfatos. Após essa data, as superfícies das argamassas foram limpas e, ao invés da identificação de fissuras, o ataque foi caracterizado pela degradação da matriz cimentícia do tipo alveolar (poros abertos visíveis a olho nu). A porosidade superficial preenchida com hidróxido de cálcio pode ser observada na Figura 54. Dessa forma, os corpos de prova em ataque de sulfato de magnésio não passaram pelo processo de autocicatrização.

FIGURA 54 – BARRAS DE ARGAMASSA DE CP AO FINAL DO ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

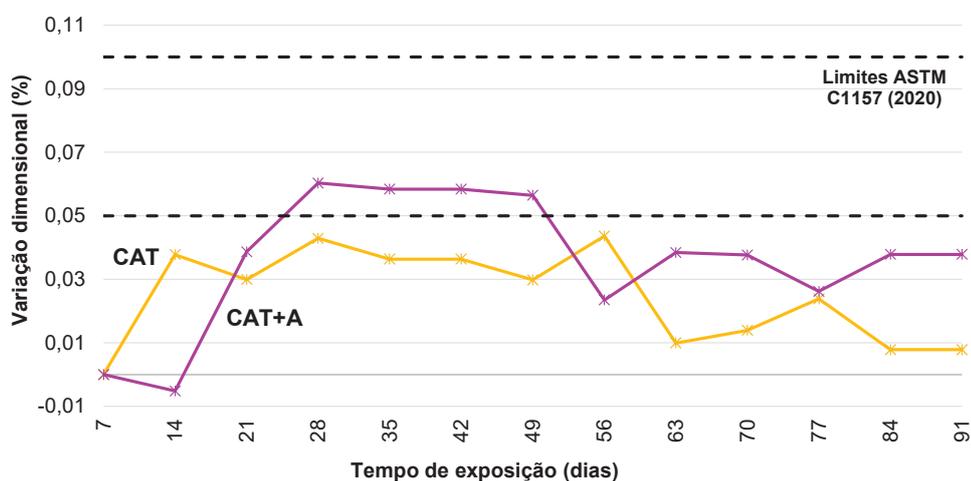
(a) CP; (b) CP+A.

FONTE: A autora (2024).

### 4.3 CIMENTO ÁLCALI ATIVADO – SULFATO DE MAGNÉSIO

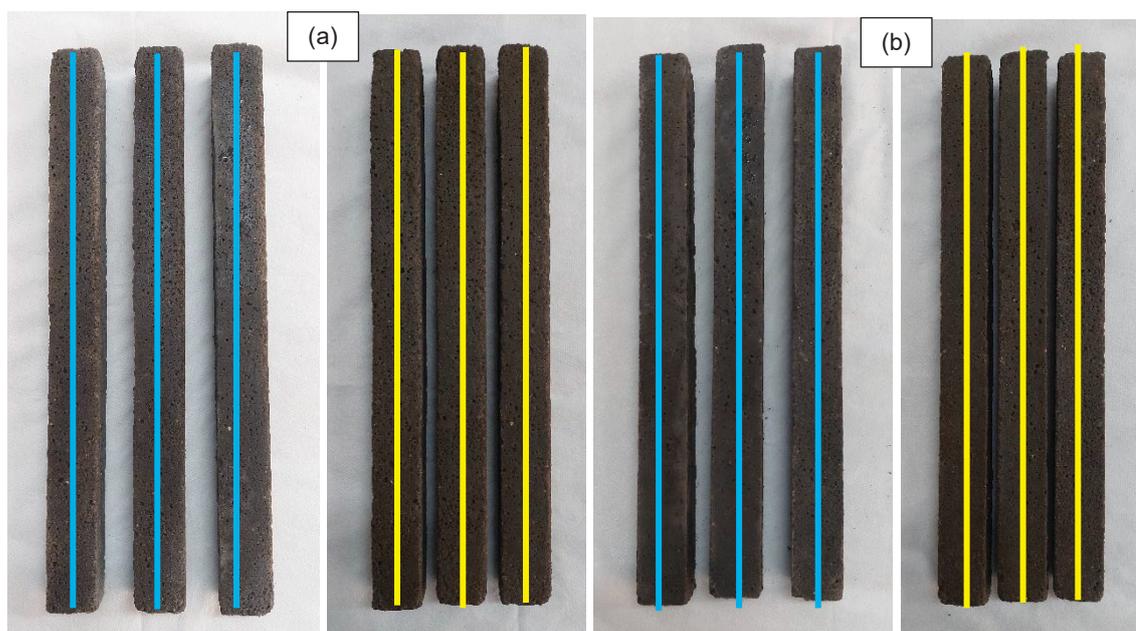
A Figura 55 apresenta o gráfico de variação dimensional durante o ataque por sulfato de magnésio em argamassas de cimento álcali ativado. Em ambos os traços ensaiados foi observada tendência inicial de expansão das amostras, com posterior estabilização. Esse comportamento deve-se à metodologia de ensaio. Como a ASTM C1012 (2018) prevê a troca de solução de sulfato semanalmente nas quatro primeiras semanas, tem-se expansão inicial, que tende à estabilização quando a solução de ataque não é renovada.

FIGURA 55 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



FONTE: A autora (2024).

Como pode ser verificado na Figura 56, as barras de argamassa de cimento álcali ativado não sofreram encurvamento durante o período de ataque por sulfato de magnésio, sendo que as linhas azuis representam os corpos de prova no momento de início do ataque por sulfatos e as linhas amarelas representam o final do processo de ataque.

FIGURA 56 – CORPOS DE PROVA DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

(a) CAT – início e final do ataque; (b) CAT+A – início e final do ataque.

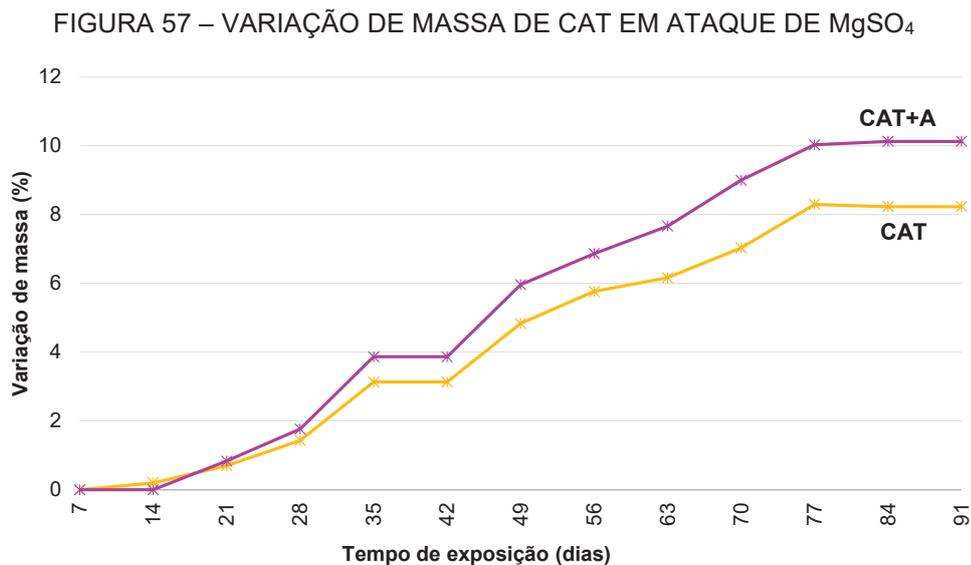
Linha azul – início do ataque; Linha amarela – fim do ataque.

FONTE: A autora (2024).

Diferentemente do CP, no CAT não houve formação de hidróxido de cálcio superficialmente (produto esbranquiçado). Isso é decorrente da composição química dos materiais utilizados na produção do cimento álcali ativado. Enquanto o cimento Portland tem formação predominante de C-S-H e CH, o cimento álcali ativado forma produtos como C-S-H e C-A-S-H. Portanto, a formação de hidróxido de cálcio na superfície é desfavorecida no caso do CAT.

Como pode ser observado na Figura 57, o aumento de massa variou entre 8 e 10% em 91 dias de ataque. O ensaio de variação de massa indica a expressiva formação de produtos expansivos em decorrência do ataque.

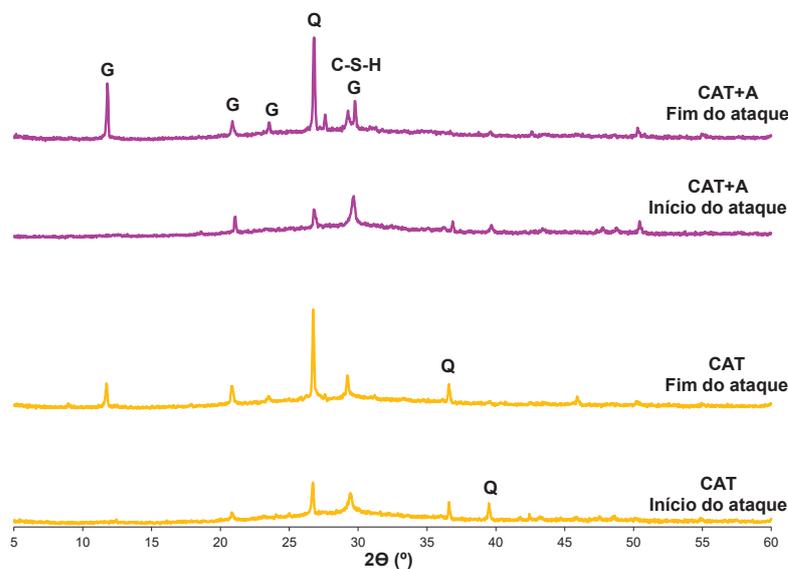
Assim como no ensaio de variação dimensional, no ensaio de variação de massa também pode ser vista a potencialização do ataque de sulfato de magnésio no traço com adição cristalizante. Por ser uma fonte adicional de cálcio à matriz cimentícia, a adição cristalizante fomentou o ataque por sulfato de magnésio.



FONTE: A autora (2024).

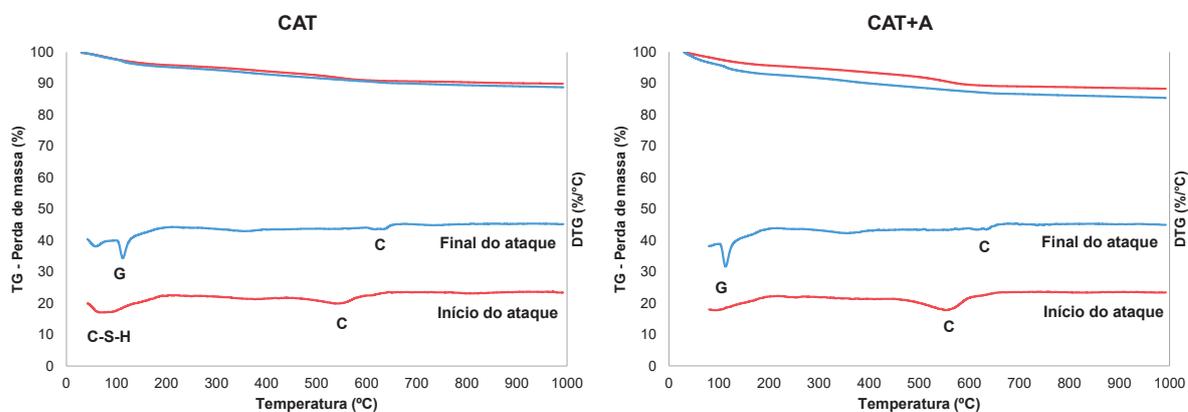
Os resultados de variação de massa seguiram a tendência observada por Beltrame *et al.* (2020), porém de forma mais expressiva. Os referidos autores observaram ganho de massa próximo a 3,5% em 120 dias de ataque. Entretanto, como os autores avaliaram o ataque por sulfato como diferente metodologia, os resultados apresentados nessa tese são condizentes ao esperado para esse tipo de cimento.

As análises de DRX e TG/DTG (Figuras 58 e 59) justificam os resultados de ganhos de massa. O expressivo ganho de massa das amostras é decorrente da intensa formação de gipsita ( $29,8^\circ$  na análise de DRX e perda de massa aos  $116^\circ C$ ), produto característico do ataque de sulfato de magnésio.

FIGURA 58 – DRX DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita, Q: quartzo.  
 Início do ataque aos 30 dias e fim do ataque aos 121 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 59 – TG/DTG DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

C: calcita, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita.

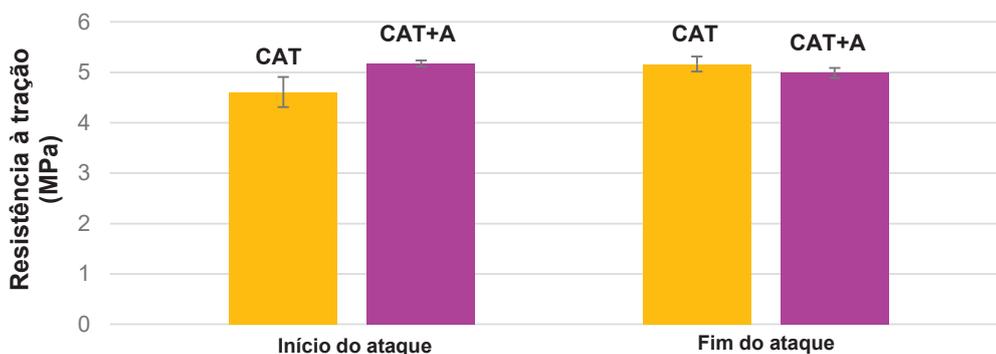
Início do ataque aos 30 dias e fim do ataque aos 121 dias.

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado nas Figuras 60 e 61, o traço CAT apresentou aumento de resistência ao longo do período de ataque por sulfatos. Isso deve-se ao processo de densificação das amostras, que é ocasionado pela formação de produtos expansivos (Figura 62), além da continuidade do processo de hidratação da escória e consequente ganho de resistência. Já o traço CAT+A apresentou resistência

estatisticamente igual no início e fim do processo de ataque, com resistência à tração de 5,2 e 5,0 MPa e resistência à compressão de 24,6 MPa e 26,5 MPa, para início e fim do ataque, respectivamente.

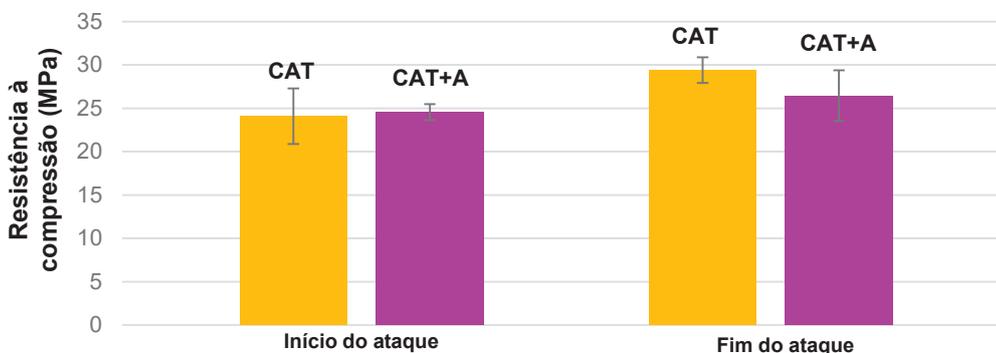
FIGURA 60 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



Início do ataque aos 30 dias e fim do ataque aos 121 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 61 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



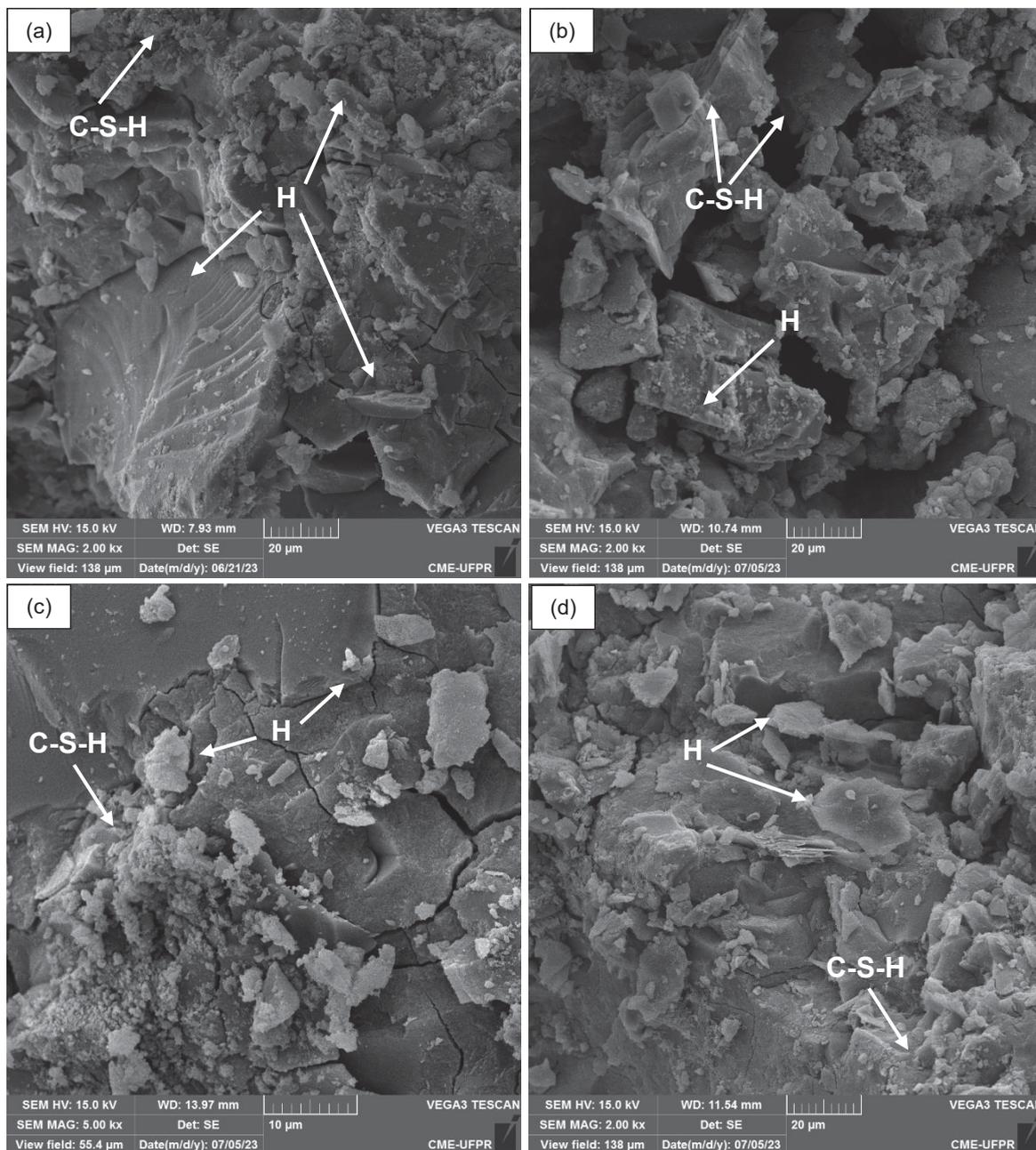
Início do ataque aos 30 dias e fim do ataque aos 121 dias.

FONTE: A autora (2024).

Os resultados de MEV (Figura 62) corroboram com os resultados anteriores de variação dimensional e de massa. Embora não tenham sido verificadas alterações na matriz pelas análises de MEV, as análises de EDS ao final do período de 91 dias de ataque por sulfatos apontaram a presença de magnésio (hidrotalcita -  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$ ) nos compostos hidratados. A depender da composição química do material utilizado na produção do CAT, a hidrotalcita pode ser um produto formado na própria hidratação do cimento álcali ativado (JUENGER *et al*, 2011). Nesse estudo, porém, o material não foi identificado nas análises microestruturais antes do início do

ataque por sulfatos, apenas após o ataque de  $\text{MgSO}_4$ , assim como verificado por Beltrame *et al.* (2020).

FIGURA 62 – MEV DE CAT EM ATAQUE DE  $\text{MgSO}_4$



(a) CAT – início do ataque; (b) CAT – fim do ataque; (c) CAT+A – início do ataque; (d) CAT+A – fim do ataque.

C-S-H: silicato de cálcio hidratado, H: hidrotalcita

FONTE: A autora (2024).

TABELA 24 – ANÁLISE EDS HIDROTALCITA

| O     | Si    | Ca    | Al   | C    | Mg   | Na   |
|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| 41,5% | 18,4% | 18,3% | 7,2% | 6,8% | 4,2% | 1,2% |

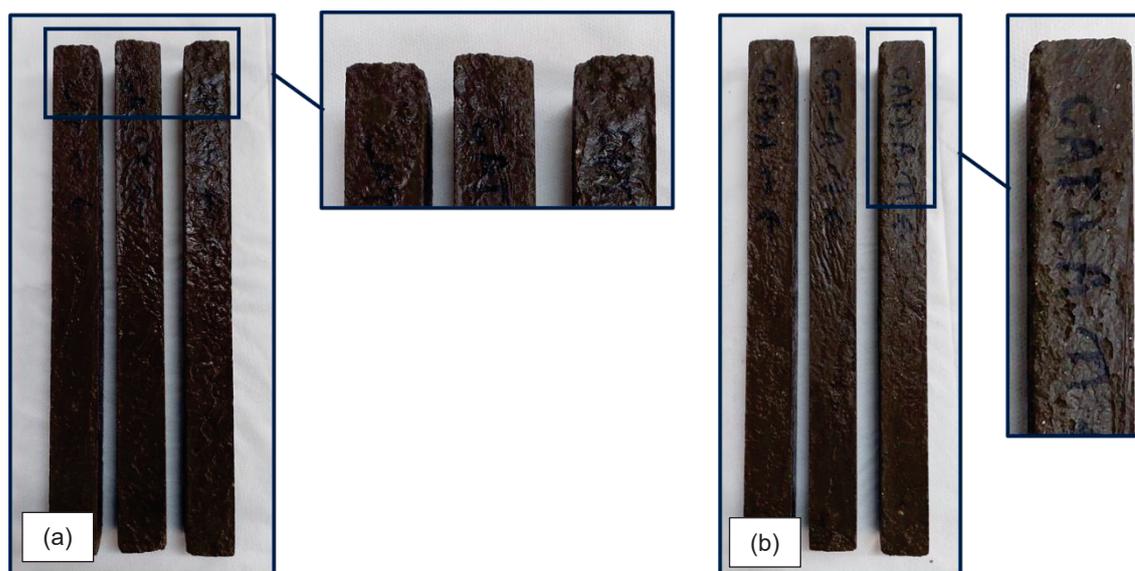
FONTE: A autora (2024).

TABELA 25 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO

| O     | Ca    | Si    | C     | Al   | Na  |
|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| 48,4% | 14,2% | 12,6% | 12,1% | 5,0% | 4,9 |

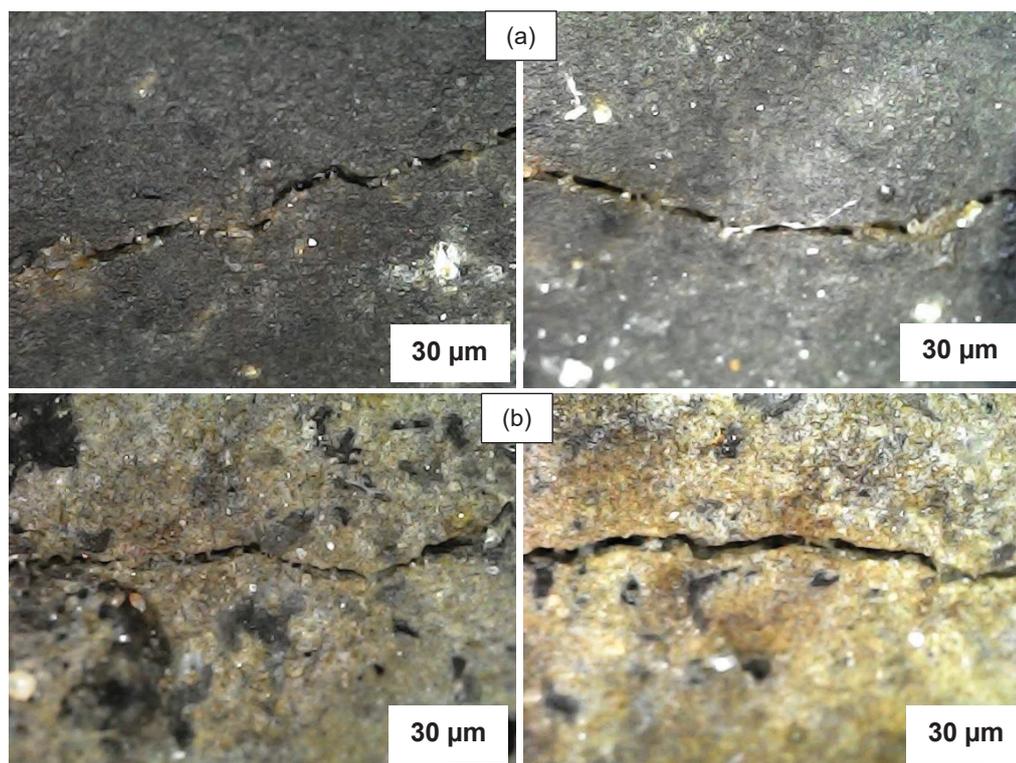
FONTE: A autora (2024).

No cimento álcali ativado em ataque de sulfato de magnésio foi observada degradação dos cantos e topos dos corpos de prova (Figura 63), locais em que foi observada também a formação de fissuras, conforme a Figura 64.

FIGURA 63 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CAT AO FINAL DO ATAQUE DE  $\text{MgSO}_4$ 

(a) CAT; (b) CAT+A.

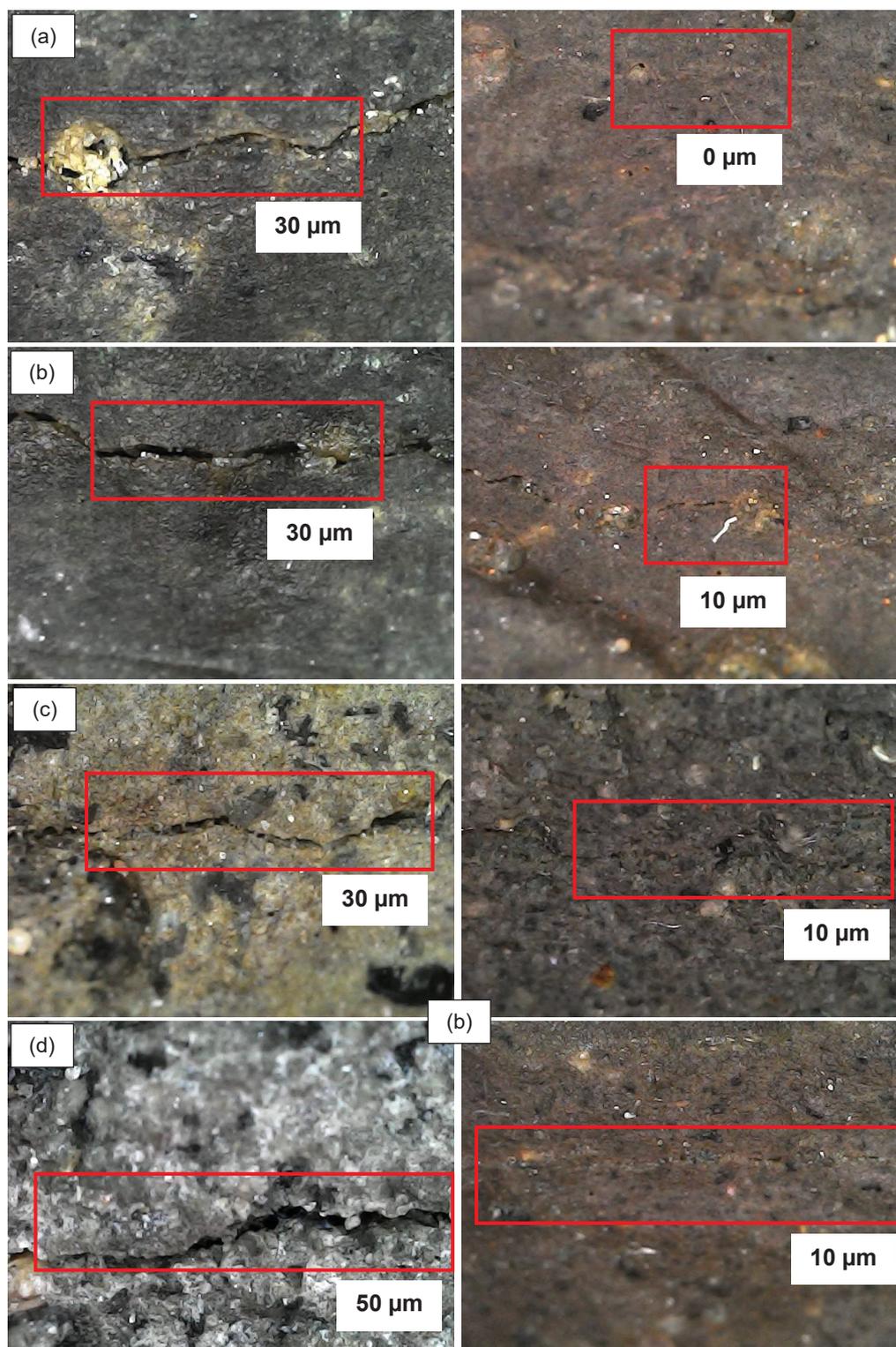
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 64 – BARRAS DE ARGAMASSAS DE CAT AO FINAL DO ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

(a) CP; (b) CP+A.

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado na Figura 64, a paralização do ataque por sulfatos aconteceu quando os corpos de prova apresentavam fissuras de aproximadamente  $30\ \mu\text{m}$ . Em seguida, foram iniciados os ciclos de autocicatrização, com duração de 30 semanas. A Figura 65 apresenta as imagens obtidas em microscópio da mesma fissura, antes (à esquerda) e após a autocicatrização (à direita).

FIGURA 65 – FISSURAS EM CAT EM ATAQUE DE  $MgSO_4$  ANTES E APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO

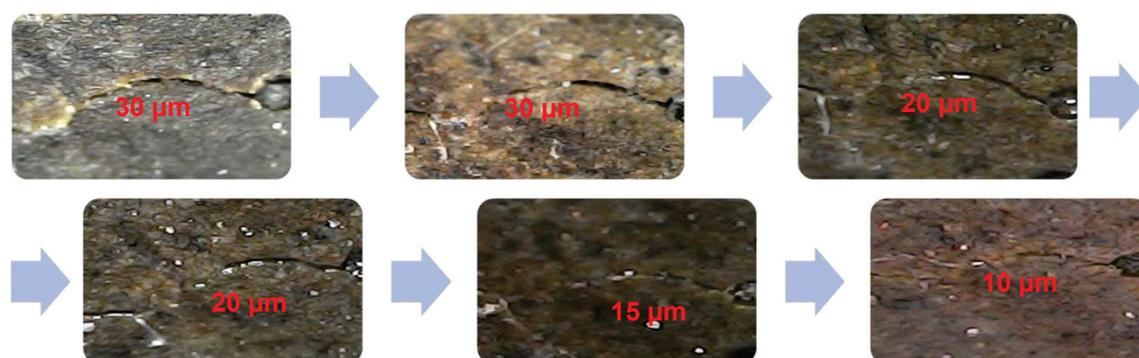
(a; b) CAT; (c; d) CAT+A.

Imagens na coluna da esquerda correspondem ao início da autocicatrização; imagens a direita correspondem ao final do período de autocicatrização.

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado na Figuras 66 e 67, que apresentam o processo de fechamento de fissuras ao longo do tempo, algumas fissuras não foram completamente seladas, mesmo com 30 semanas de ciclos de molhagem e secagem. Cada foto corresponde a um intervalo de aproximadamente 6 semanas de autocicatrização.

FIGURA 66 – FISSURAS EM CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

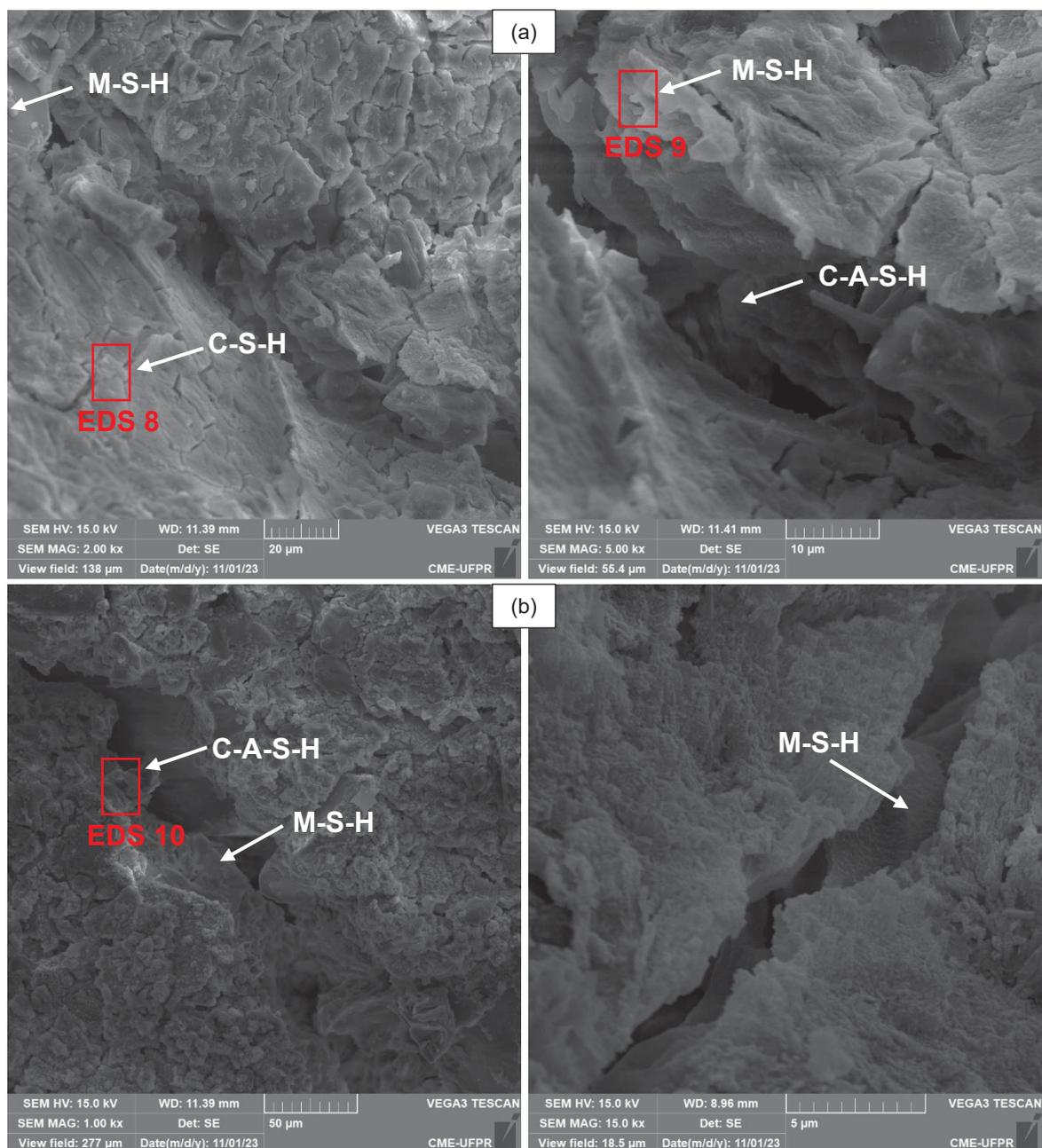
FIGURA 67 – FISSURAS EM CAT+A DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

Conforme as Figuras 65-67, foi verificada tendência de autocicatrização do cimento álcali ativado, com redução de aberturas de fissuras e, em alguns casos, completa autocicatrização. O produto formado durante a autocicatrização (dentro das fissuras) foi identificado no ensaio de MEV (Figura 68), por meio de análises de EDS, como C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado). Além disso, também foi verificada a formação de gel M-S-H (silicato de magnésio hidratado) nessa região (Tabelas 26-28), além da presença de magnésio nos produtos hidratados.

FIGURA 68 – MEV DE CAT APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO



(a) CAT; (b) CAT+A.

C-A-S-H: aluminossilicato de cálcio hidratado, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, M-S-H: silicato de magnésio hidratado

FONTE: A autora (2024).

TABELA 26 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 8)

| O     | Si    | Ca   | Mg   | Al   | S    |
|-------|-------|------|------|------|------|
| 56,1% | 28,4% | 7,6% | 3,3% | 2,8% | 1,1% |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 27 – ANÁLISE EDS SILICATO DE MAGNÉSIO HIDRATADO (EDS 9)

| <b>O</b> | <b>Si</b> | <b>Mg</b> | <b>Al</b> | <b>Ca</b> | <b>C</b> | <b>Fe</b> | <b>Mn</b> | <b>Ti</b> |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 33,3%    | 24,8%     | 15,3%     | 6,6%      | 6,6%      | 5,7%     | 3,1%      | 2,4%      | 1,1%      |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 28 – ANÁLISE EDS ALUMINOSSILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 10)

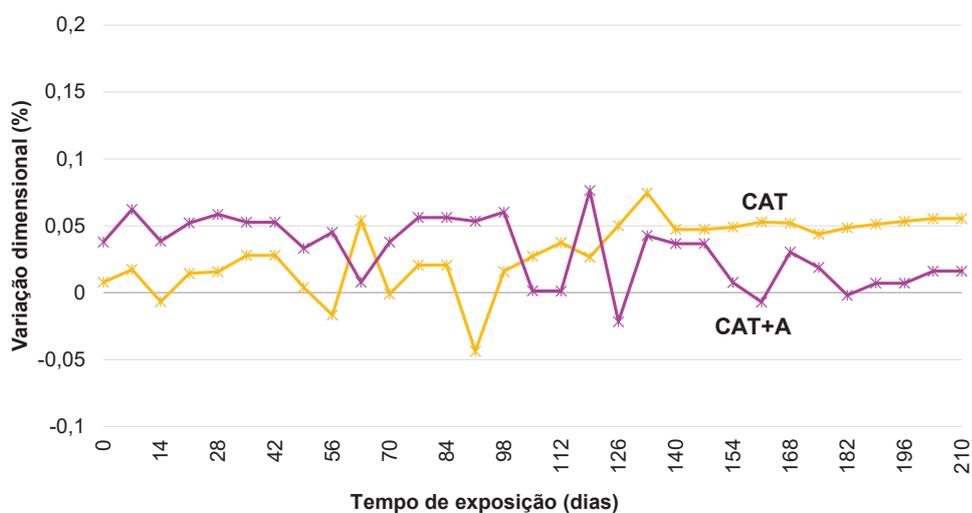
| <b>O</b> | <b>Ca</b> | <b>Si</b> | <b>Al</b> | <b>Mg</b> | <b>K</b> | <b>Mn</b> | <b>Ti</b> |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 34,1%    | 29,5%     | 20,8%     | 6,3%      | 5,1%      | 1,2%     | 1,2%      | 1,1%      |

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado nas análises de MEV e resultados de EDS, na região fissurada foi predominante a formação de aluminossilicato de cálcio hidratado e silicato de magnésio hidratado. Esse resultado difere do encontrado por *Nguyễn et al.* (2018) e Zhang, Suleiman e Nehdi (2020), que verificaram a formação de carbonato de cálcio como produto da autocicatrização. Dessa forma, os resultados indicam que a tendência de autocicatrização das fissuras em CAT pode estar ocorrendo em função da própria formação de compostos expansivos decorrente do ataque de  $MgSO_4$ .

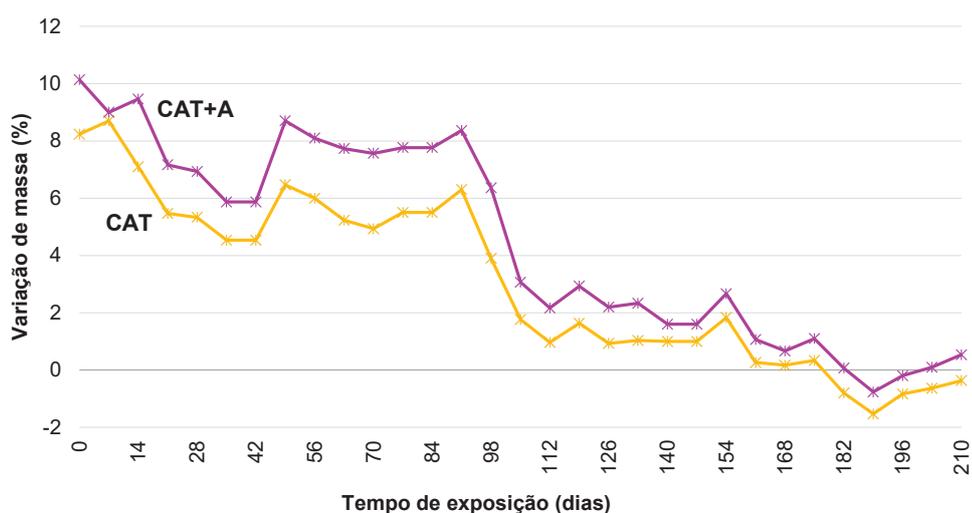
Com relação a variação dimensional durante os ciclos de autocicatrização, da mesma forma que visto no CP, houve tendência de estabilidade em grande parte do tempo (Figura 69). No ensaio de acompanhamento de variação de massa (Figura 70), devido a paralização de fornecimento de matéria-prima (sulfatos) para a formação de produtos expansivos, ocorreu menor formação de produtos e, além disso, foi verificada a quebra e degradação de cantos e topos dos corpos de prova, o que resultou na gradativa redução de massa das amostras.

FIGURA 69 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

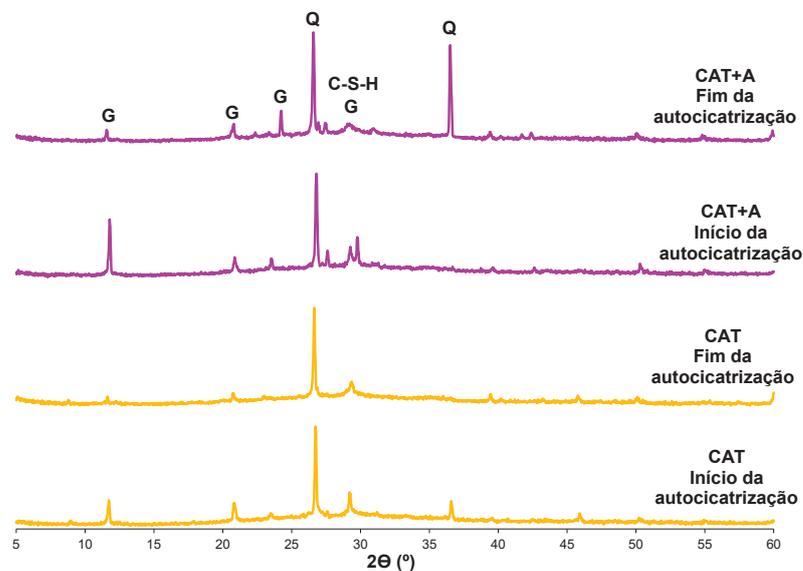
FIGURA 70 – VARIAÇÃO DE MASSA DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

As análises microestruturais de DRX e TG/DTG (Figuras 71 e 72) corroboram com as análises de MEV. Foi observada redução do pico de C-S-H ao longo dos ciclos de autocicatrização, que foi consumido para formação de M-S-H. Além disso, as análises microestruturais apontam a formação de gipsita como produto expansivo decorrente do ataque de  $MgSO_4$ , mesmo durante o período de autocicatrização.

FIGURA 71 – DRX DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

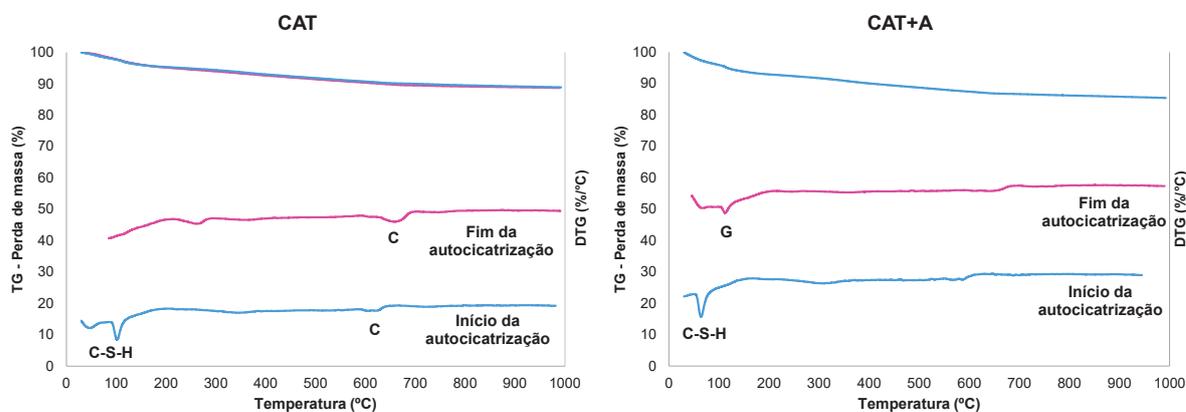


C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita, Q: quartzo.

Início da autocatrização aos 121 dias e fim da autocatrização aos 331 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 72 – TG/DTG DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



C: calcita, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, G: gipsita.

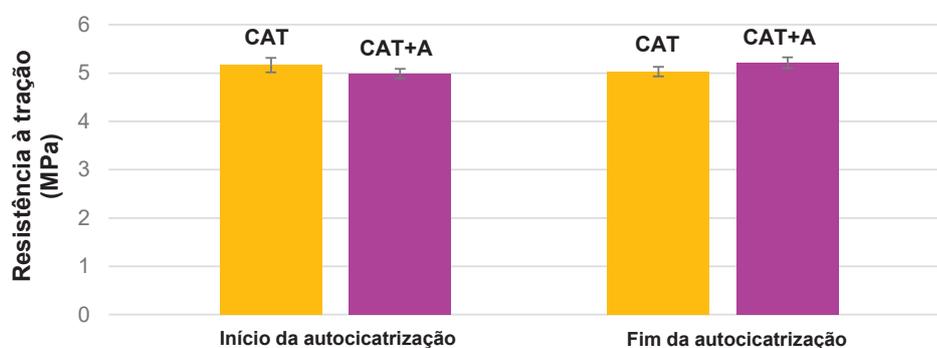
Início da autocatrização aos 121 dias e fim da autocatrização aos 331 dias.

FONTE: A autora (2024).

Os ensaios de resistência mecânica (Figuras 73 e 74) estão de acordo com os resultados obtidos nas análises microestruturais. Não houve alteração significativa na resistência à tração. Já para a resistência à compressão, o cimento CAT teve aumento de 11,6% ao final do período de autocatrização. O traço CAT+A, com maior quantidade de gipsita formada (Figuras 71 e 72), manteve resistência à compressão

estatisticamente igual à data de início da autocicatrização (26,5 MPa e 27,4 MPa, respectivamente).

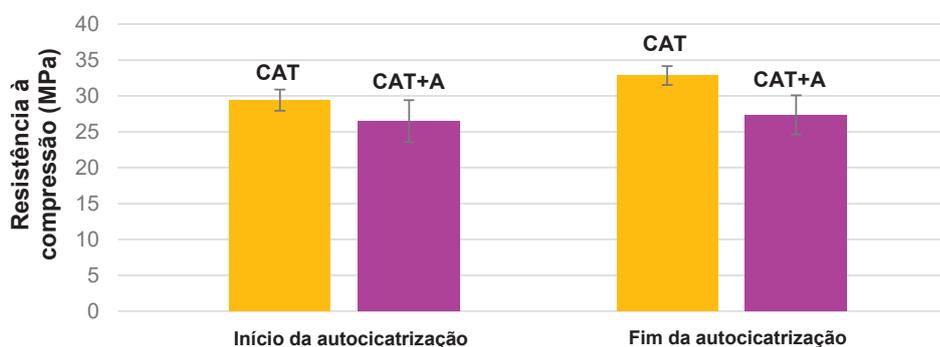
FIGURA 73 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da autocicatrização aos 121 dias e fim da autocicatrização aos 331 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 74 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da autocicatrização aos 121 dias e fim da autocicatrização aos 331 dias.

FONTE: A autora (2024).

No cimento álcali ativado verificou-se tendência de fechamento de fissuras, com redução de sua dimensão de abertura ao longo do tempo. Apesar disso, cerca de 30% das fissuras foram completamente seladas. Isso indica que mesmo as 30 semanas de autocicatrização não foram suficientes para o fechamento completo das fissuras. O tempo de autocicatrização não foi prolongado nesta tese devido ao prazo para encerramento do estudo e defesa.

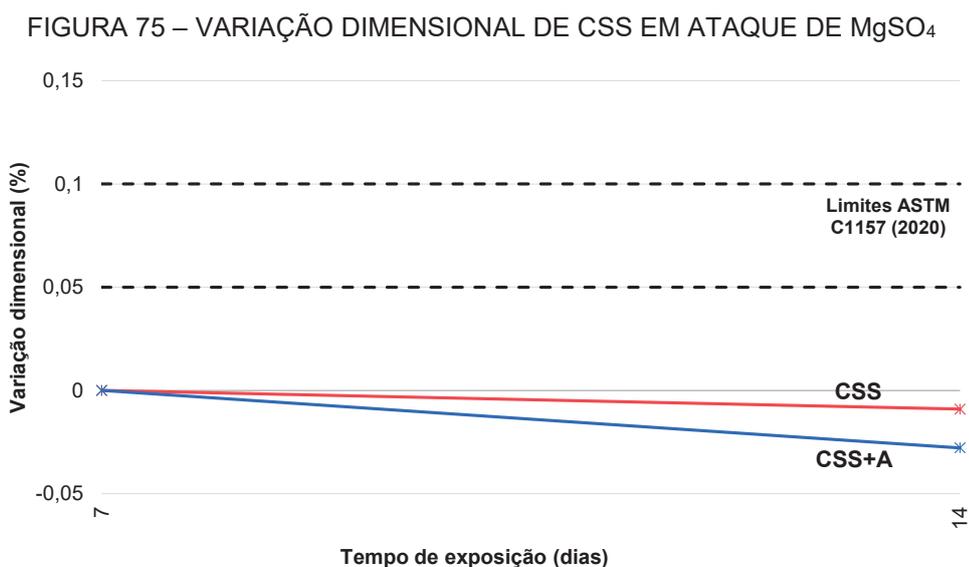
Nota-se, entretanto, que há grande quantidade de material contaminado com magnésio após os ciclos de autocicatrização. Isso indica que o próprio sulfato de magnésio formou produtos expansivos para preenchimento das fissuras.

A autocicatrização autógena melhorada com utilização de adição cristalizante tem por objetivo a formação de produtos estáveis para fechamento de fissuras, como carbonato de cálcio, por exemplo. Nesse estudo, entretanto, as fissuras foram preenchidas parcialmente por produto expansivo. Esse resultado mostra que a adição cristalizante pode ter fomentado o processo de ataque devido à maior quantidade de cálcio fornecida ao sistema.

Nesse caso, teve-se um resultado de fechamento de fissuras como se tivesse sido utilizada uma adição expansiva, a base de MgO, o que também é uma forma de autocicatrização. Conforme Qureshi, Kanellopoulos e Al-Tabbaa (2019) e Sherir, Hossain, Lachemi (2017), os minerais expansivos estimulam a formação de brucita e compostos hidratados de cálcio e alumínio combinados com magnésio, melhorando o desempenho da autocicatrização.

#### 4.4 CIMENTO SUPERSULFATADO – SULFATO DE MAGNÉSIO

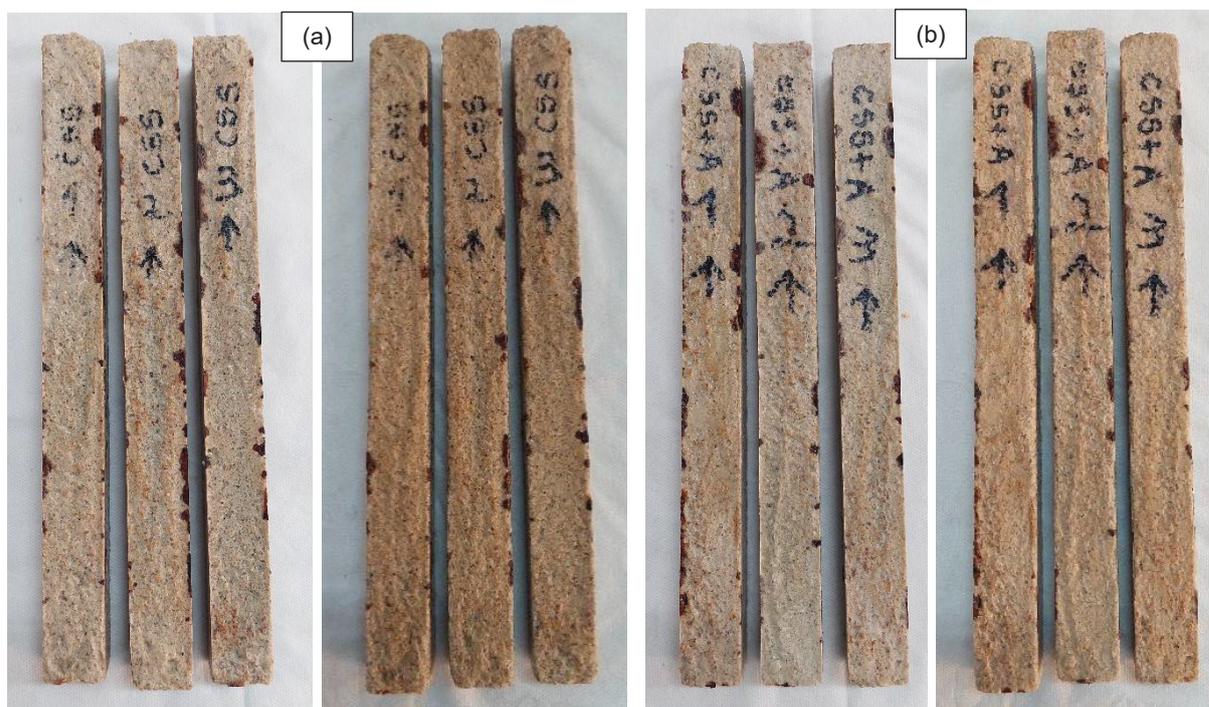
Na Figura 75 é apresentada a variação dimensional do cimento supersulfatado em ataque de sulfato de magnésio. Foi observada a tendência de retração durante o período de 14 dias de ensaio, idade em que foi verificada a formação de fissuras com abertura de 30  $\mu\text{m}$ , e portanto, o ataque foi paralisado.



FONTE: A autora (2024).

O comportamento do cimento supersulfatado destacou-se no ensaio de ataque por sulfato de magnésio, quando comparado com os cimentos CP e CAT; o CSS apresentou fissuração em apenas 14 dias de ensaio. Esse comportamento deve-se à fragilidade dos corpos de prova de CSS mesmo antes do início do ataque por sulfatos. Como pode ser observado na Figura 76, mesmo que tenham atingido resistência mecânica mínima para iniciar o ataque por sulfatos (20 MPa), os corpos de prova apresentavam elevada porosidade e tendência de “esfarelamento”. Esse comportamento pode estar relacionado à fragilidade do cimento supersulfatado em condição de ataque por sulfato de magnésio (GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 2003; JUENGER *et al.*, 2011; TRENTIN *et al.*, 2022).

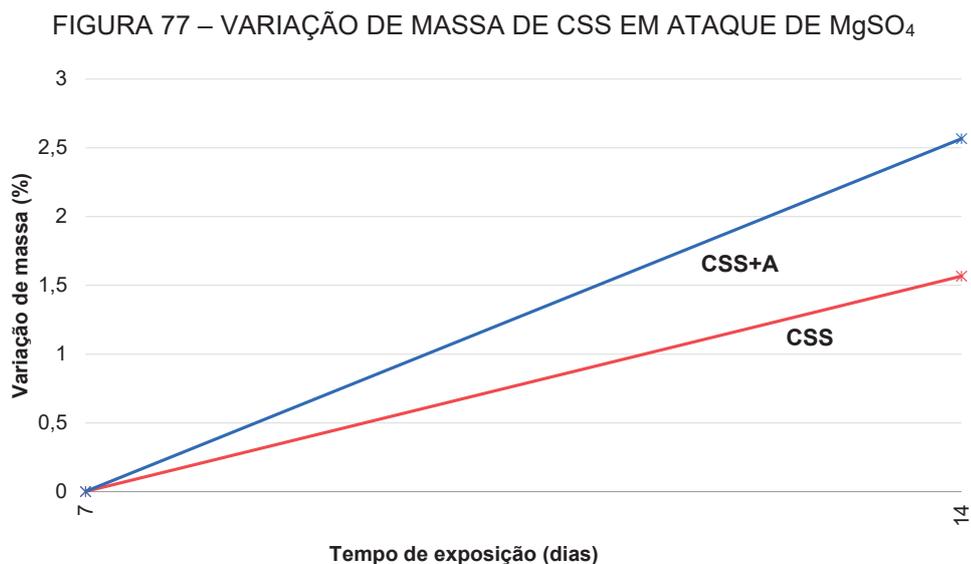
FIGURA 76 – CORPOS DE PROVA DE CSS EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



(a) CSS; (b) CSS+A.

FONTE: A autora (2024).

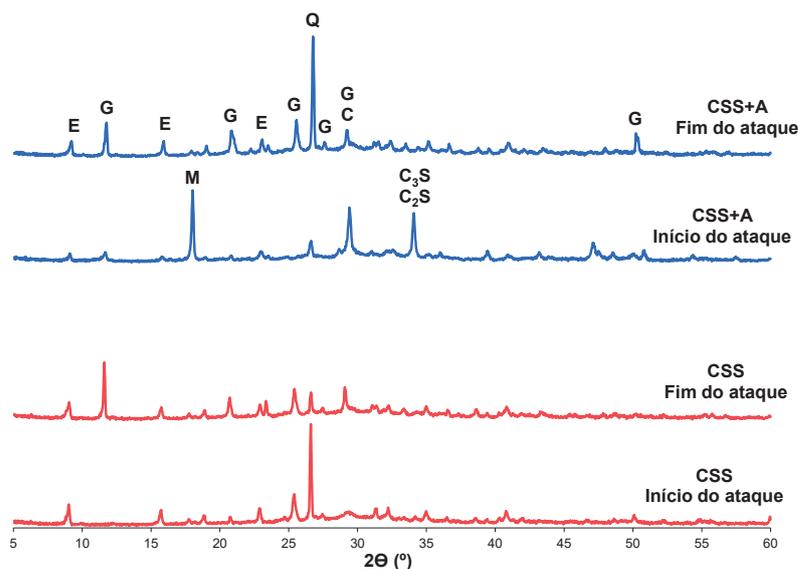
Com relação a variação de massa no cimento supersulfatado (Figura 77), tem-se comportamento semelhante para ambos os traços de argamassa, com ganho de massa já em idades iniciais de ataque, o que indica a formação de produtos expansivos decorrentes do ataque.



FONTE: A autora (2024).

O comportamento de variação dimensional e de massa é justificado nas análises de DRX e TG/DTG (Figuras 78 e 79), onde foi verificada aumento na intensidade de formação de gipsita ao longo do processo de ataque por sulfato de magnésio (picos aos  $12^\circ$ ,  $21^\circ$  e  $25,6^\circ$  no DRX e aos  $117^\circ\text{C}$  na análise térmica).

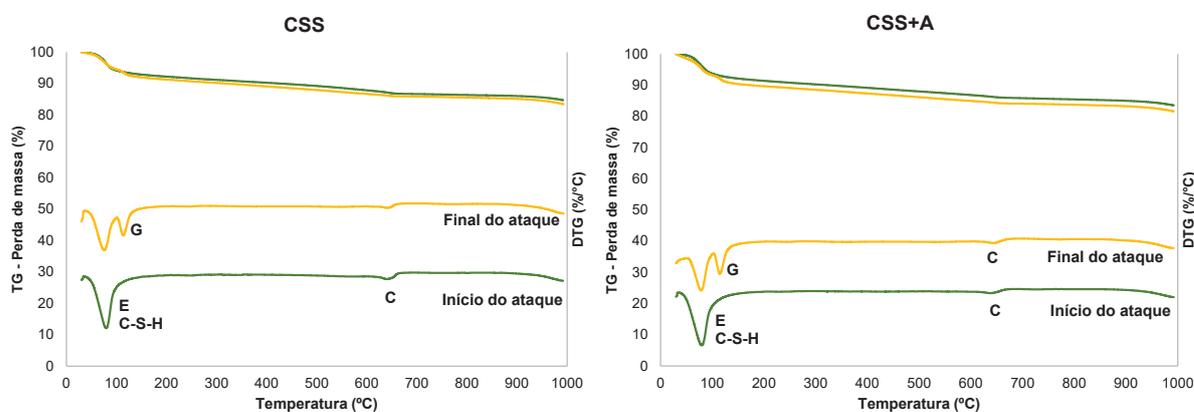
Além disso, no início do ataque de sulfato de magnésio ainda foi possível identificar compostos anidros da adição cristalizante no traço CSS+A, como montmorilonita e silicatos ( $C_2S$  e  $C_3S$ ), o que indica que parte dos compostos não reagiram durante o processo de hidratação do CSS, devido à incompatibilidade entre a adição cristalizante e a matriz de cimento supersulfatado. Esse comportamento difere dos cimentos Portland e álcali ativado, que não apresentaram presença de compostos anidros referentes à adição cristalizante antes do ataque.

FIGURA 78 – DRX DE CSS EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

C: calcita, C<sub>2</sub>S: silicato dicálcico, C<sub>3</sub>S: silicato tricálcico, E: etringita, G: gipsita, M: montmorilonita, Q: quartzo.

Início do ataque aos 34 dias e fim do ataque aos 48 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 79 – TG/DTG DE CSS EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

C: calcita, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, E: etringita, G: gipsita.

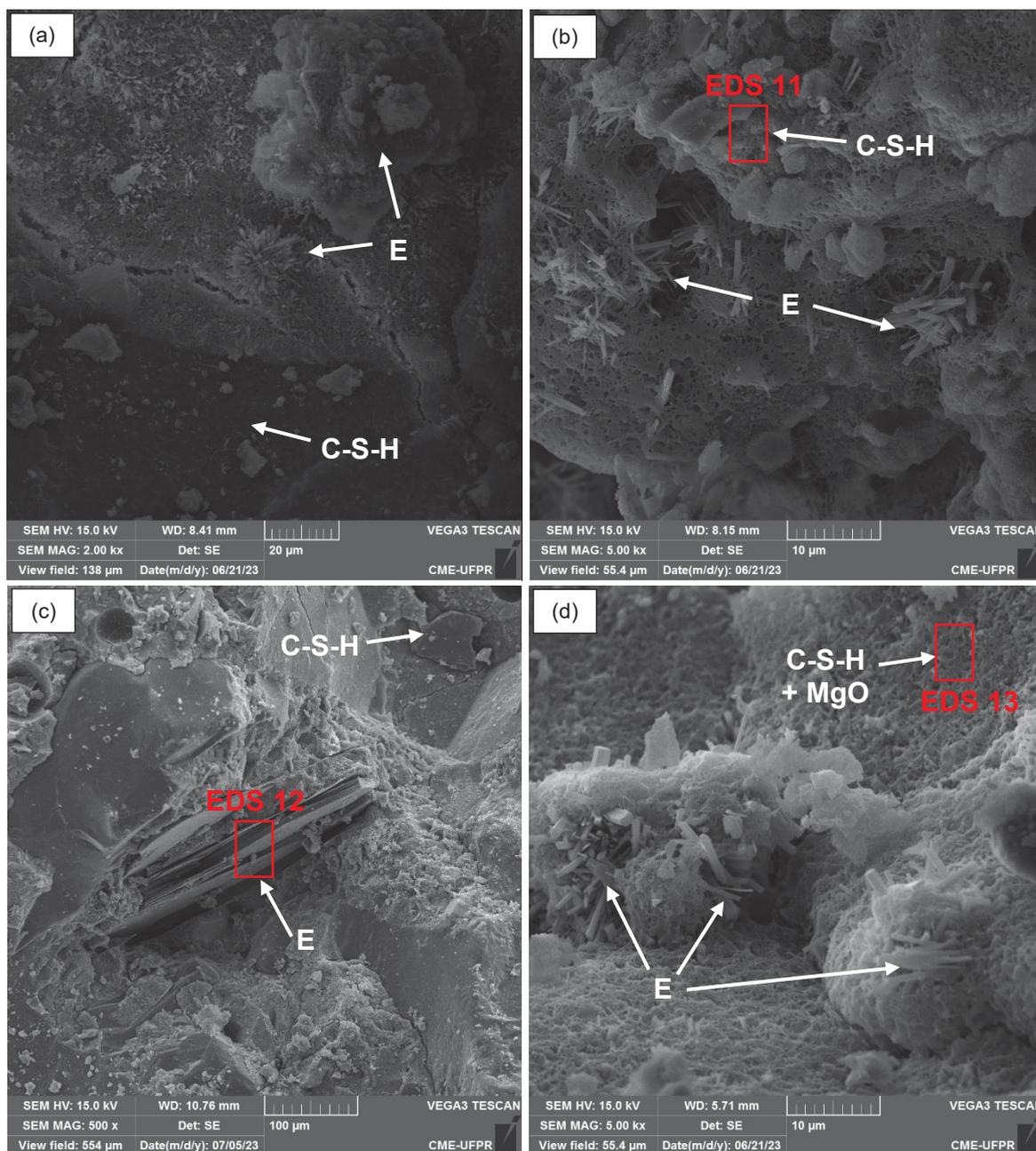
Início do ataque aos 34 dias e fim do ataque aos 48 dias.

FONTE: A autora (2024).

A agressividade do ataque por sulfato de magnésio também pode ser evidenciada nas imagens de MEV (Figura 80) e nas análises de EDS (Tabelas 29-31). Após 14 dias de ataque, foi possível observar as alterações na estrutura da etringita inicialmente formada. Além disso, por meio de análises de EDS, foi identificada a presença de magnésio na composição de C-S-H. A presença de MgO na composição

do C-S-H indica a reação de descalcificação do C-S-H e sua conversão em M-S-H (DRIMALAS, 2007). Esse resultado mostra a agressividade do ataque de  $MgSO_4$  à matriz que CSS, que apresentou indícios do início da formação de M-S-H após apenas 14 dias de ataque.

FIGURA 80 – MEV DE CSS EM ATAQUE DE  $MgSO_4$



(a) CSS – início do ataque; (b) CSS – fim do ataque; (c) CSS+A – início do ataque; (d) CSS+A – fim do ataque.

C-S-H: silicato de cálcio hidratado, E: etringita

FONTE: A autora (2024).

TABELA 29 – ANÁLISE EDS SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO (EDS 11)

| O     | Ca    | Si    | C    | S    |
|-------|-------|-------|------|------|
| 53,2% | 24,8% | 13,7% | 5,1% | 1,6% |

FONTE: A autora (2024).

TABELA 30 – ANÁLISE EDS ETRINGITA (EDS 12)

| Ca    | O     | S     | Al   | Si   | C    |
|-------|-------|-------|------|------|------|
| 44,5% | 29,6% | 16,1% | 5,3% | 2,8% | 1,7% |

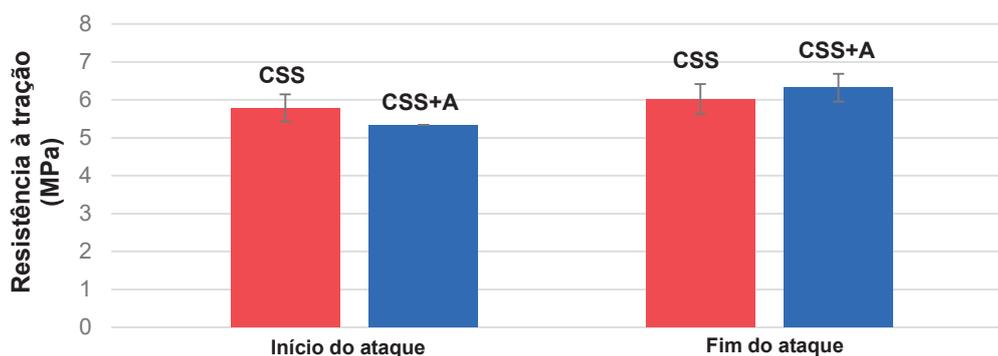
FONTE: A autora (2024).

TABELA 31 – ANÁLISE EDS DE SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO COM PRESENÇA DE MgO (EDS 13)

| O     | Ca    | Si    | Al   | Mg   | C    | S   |
|-------|-------|-------|------|------|------|-----|
| 42,3% | 26,8% | 16,6% | 4,5% | 3,6% | 3,5% | 1,1 |

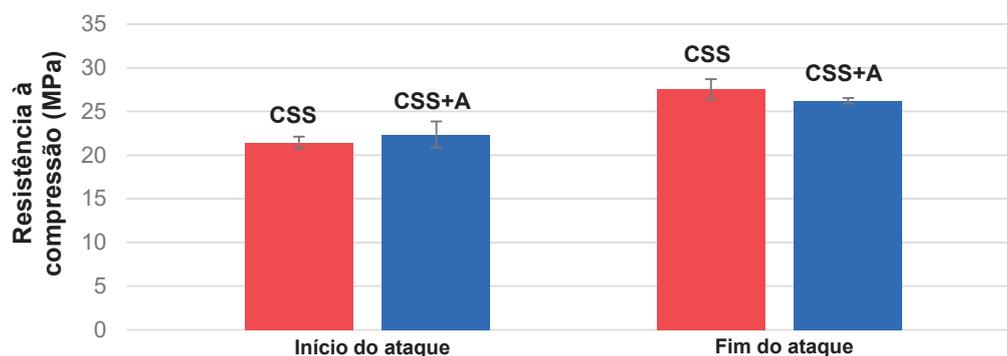
FONTE: A autora (2024).

As análises apresentadas corroboram com o ensaio de resistência mecânica. O aumento de massa e na intensidade dos picos de produtos como a gipsita justificam o ganho de resistência mecânica desse traço de argamassa após 14 dias de ataque. A formação de produtos expansivos inicialmente gera aumento de resistência mecânica em função da densificação da matriz cimentícia (Figuras 81 e 82). Comportamento semelhante foi verificado no estudo de Pinto *et al.* (2020b).

FIGURA 81 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS EM ATAQUE DE MgSO<sub>4</sub>

Início do ataque aos 34 dias e fim do ataque aos 48 dias.

FONTE: A autora (2024).

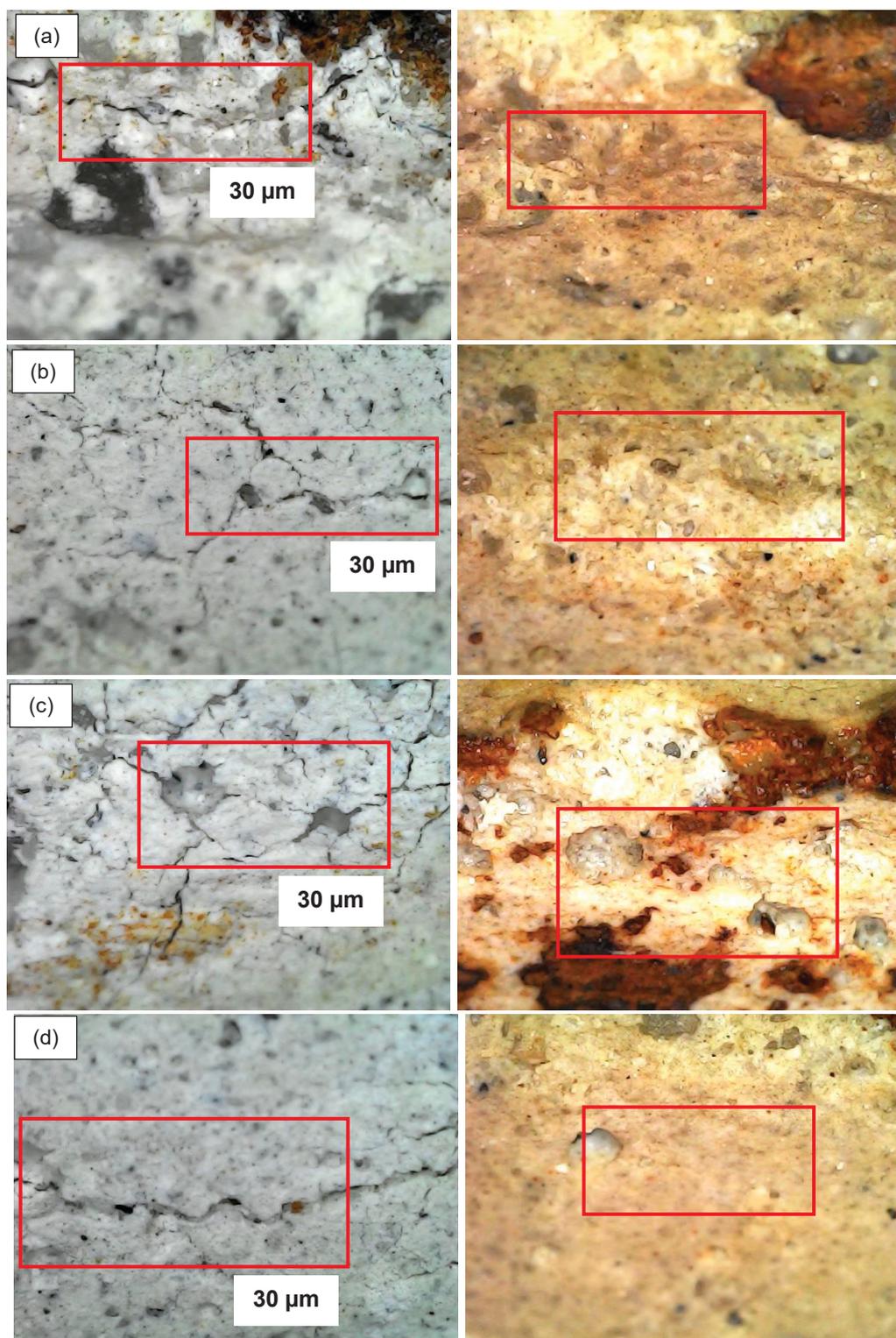
FIGURA 82 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS EM ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

Início do ataque aos 34 dias e fim do ataque aos 48 dias.

FONTE: A autora (2024).

A capacidade de autocicatrização do cimento supersulfatado ainda é uma lacuna no campo da ciência. Dessa forma, foram utilizadas análises de MEV com EDS para identificação de possíveis materiais de autocicatrização formados.

Entretanto, como pode ser observado na Figura 83, nas imagens de microscópio foi observada a degradação da superfície dos corpos de prova, com degradação e quebra das fissuras que vinham sendo monitoradas. O local das fissuras ao final do período de autocicatrização, indicadas à direita, mostram que as fissuras superficiais degradaram.

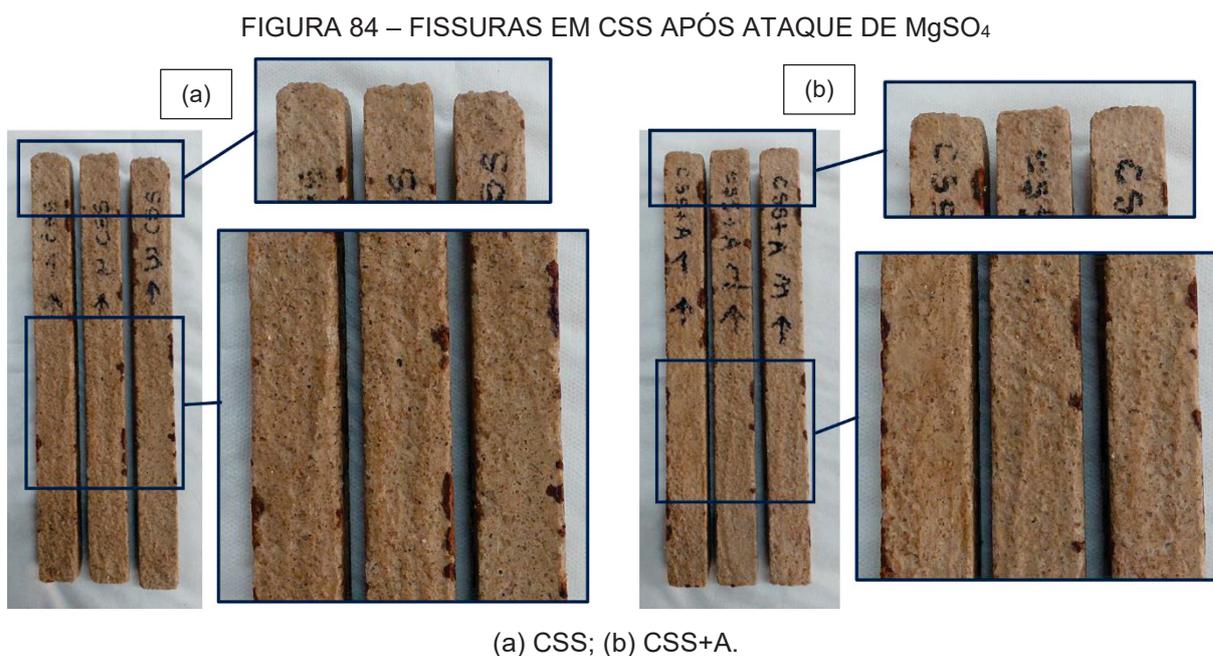
FIGURA 83 – FISSURAS EM CSS APÓS ATAQUE DE  $MgSO_4$ 

(a; b) CSS; (c; d) CSS+A.

Imagens na coluna da esquerda correspondem ao início da autocicatrização; imagens a direita correspondem ao final do período de autocicatrização.

FONTE: A autora (2024).

Embora as imagens da Figura 83 aparentem que as fissuras foram seladas, trata-se da quebra das fissuras decorrente da degradação dos corpos de prova. Como pode ser visto na Figura 84, muitas fissuras degradaram-se durante o período de autocicatrização, o que impossibilitou seu monitoramento preciso durante esse período. A degradação do CSS em condição de ataque por sulfato de magnésio deve-se à maior permeabilidade da matriz cimentícia, além da composição de CSS estabelecida. Dessa forma, os sulfatos se acumularam na superfície e interior dos corpos de prova de argamassa, e continuaram a reagir durante o período de autocicatrização, o que levou à progressão do ataque. Além disso, a agressividade do ataque de  $MgSO_4$  ao CSS já havia sido verificada durante o ensaio, já que as argamassas apresentaram fissuras de 30  $\mu m$  com apenas 14 dias de ataque, mesmo na ausência de expansão.

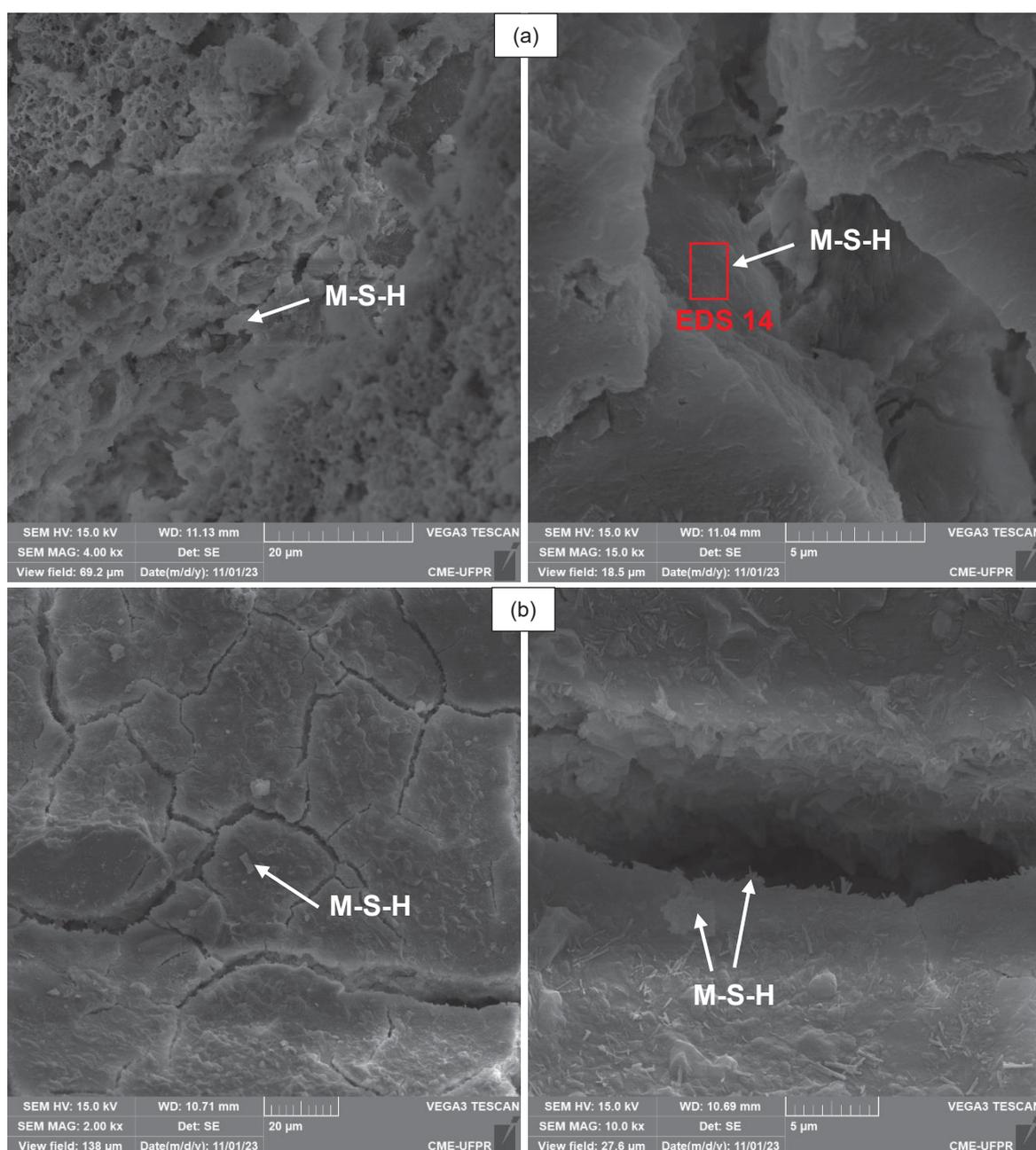


FONTE: A autora (2024).

Na análise de MEV do cimento supersulfatado, a agressividade do ataque de sulfato de magnésio foi identificada pela formação de M-S-H em substituição a estrutura do gel C-S-H, tanto na superfície da matriz quanto no interior das fissuras (Figura 85). Nota-se que após 14 dias de ataque, quando iniciado o processo de autocicatrização, as argamassas ainda não haviam apresentado conversão de C-S-H em M-S-H, o que comprova a hipótese de que o ataque continuou se desenvolvendo durante o período de autocicatrização. Esses comportamentos reforçam mais uma

vez a complexidade da análise da autocicatrização em fissuras reais formadas devido a reações químicas de interação entre os agentes agressivos (nesse caso os sulfatos) e os compósitos hidratados dos cimentos. Contudo, embora mais complexos, essas tendências se aproximam da realidade que ocorre nos materiais de construção expostos aos ambientes naturais.

FIGURA 85 – MEV DE CSS APÓS AUTOCICATRIZAÇÃO



(a) CSS; (b) CSS+A

M-S-H: silicato de magnésio hidratado

FONTE: A autora (2024).

TABELA 32 – ANÁLISE EDS SILICATO DE MAGNÉSIO HIDRATADO (EDS 13)

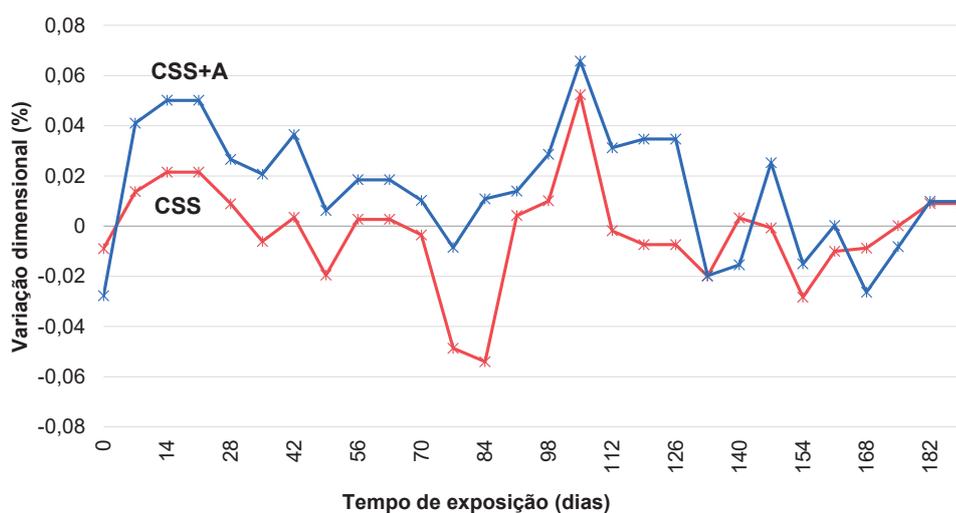
| O     | Mg    | Si    | C    | Ca   | Al   |
|-------|-------|-------|------|------|------|
| 53,8% | 13,7% | 13,6% | 8,2% | 5,7% | 3,9% |

FONTE: A autora (2024).

Nas imagens de MEV também é possível observar que no traço de CSS com adição cristalizante (CSS+A) foram verificadas fissuras de maior dimensão. Além disso, não foi identificada formação de material para preenchimento da fissura. A não ocorrência de autocicatrização autógena melhorada na presença da adição cristalizante pode ter relação com a composição química desse material. Por ser a base de óxido de cálcio, a adição cristalizante pode ter reagido com os sulfatos presentes na matriz cimentícia, derivados do ataque que ainda estava no início (apenas 14 dias), fomentando a formação de produtos expansivos, ao invés de produtos para a autocicatrização.

Com relação a variação dimensional durante o período de autocicatrização (Figura 86), verificou-se baixas variações, inferiores a 0,1%. A estabilidade de variação dimensional está relacionada à interrupção do fornecimento de sulfatos para o ataque, que, por consequência, torna-se mais lento.

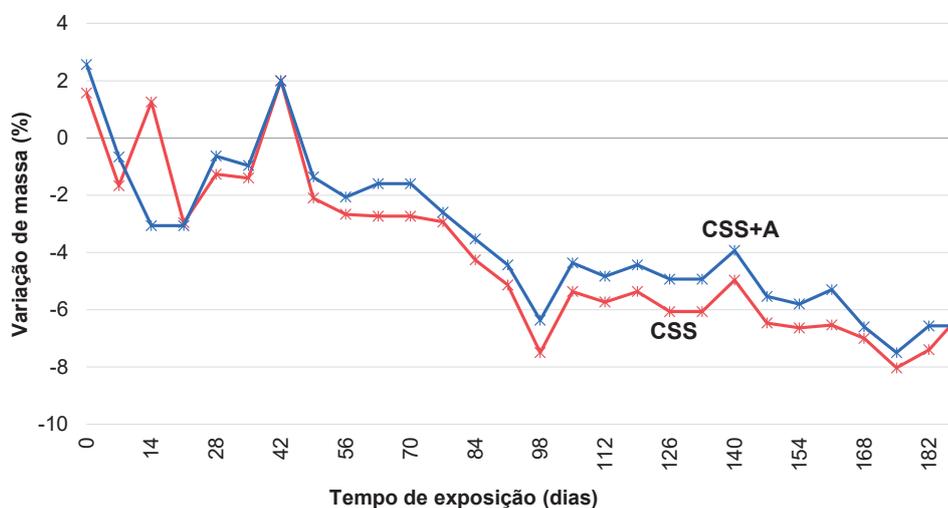
FIGURA 86 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

Com relação ao ensaio de variação de massa (Figura 87) durante a autocicatrização, foi observada significativa redução de massa ao longo do tempo, próxima a 8%. Esse comportamento deve-se a degradação dos corpos de prova de argamassa, como observado nas imagens obtidas com microscópio (Figura 83). Esses resultados, juntamente com a degradação das amostras, indicam a grande sensibilidade do CSS ao ataque de  $MgSO_4$ . Mesmo após a paralização do ataque, os corpos de prova seguiram o processo de degradação, dificultando qualquer tipo de autocicatrização.

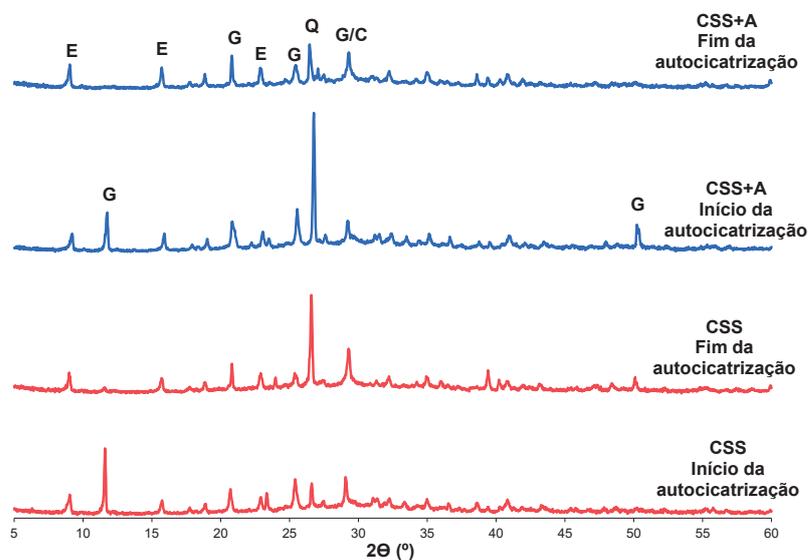
FIGURA 87 – VARIÇÃO DE MASSA DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

As Figuras 88 e 89 apresentam as análises microestruturais do cimento supersulfatado durante o período de autocicatrização. As análises de DRX e TG/DTG indicaram a redução de produtos expansivos ao longo das 27 semanas de ciclos de autocicatrização, especialmente a gipsita. Além disso, as análises térmicas evidenciaram formação de carbonato de cálcio. Apesar disso, as análises de EDS evidenciaram que os compostos a base de cálcio estavam sendo substituídos pelo magnésio proveniente do ataque remanescente, causando a degradação dos corpos de prova.

FIGURA 88 – DRX DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

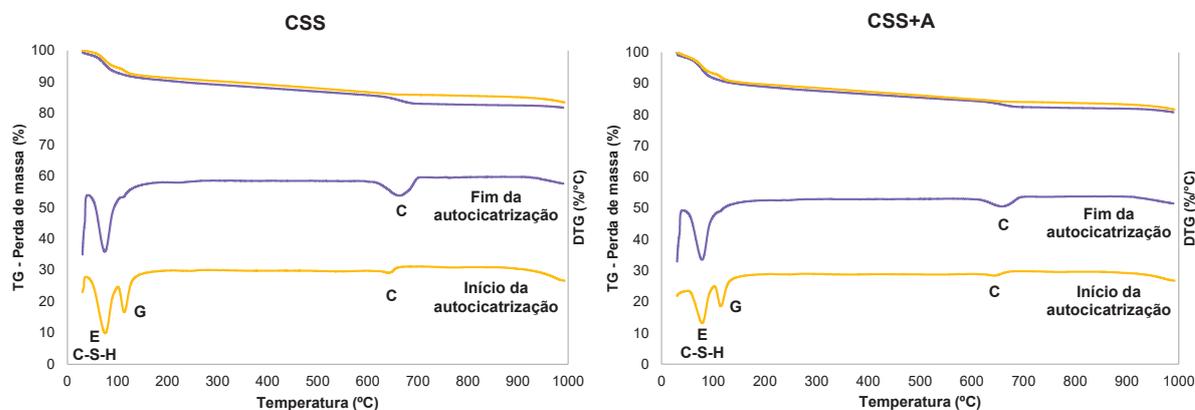


C: calcita, E: etringita, G: gipsita, Q: quartzo.

Início da autocicatrização aos 48 dias e fim da autocicatrização aos 237 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 89 – TG/DTG DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



C: calcita, C-S-H: silicato de cálcio hidratado, E: etringita, G: gipsita.

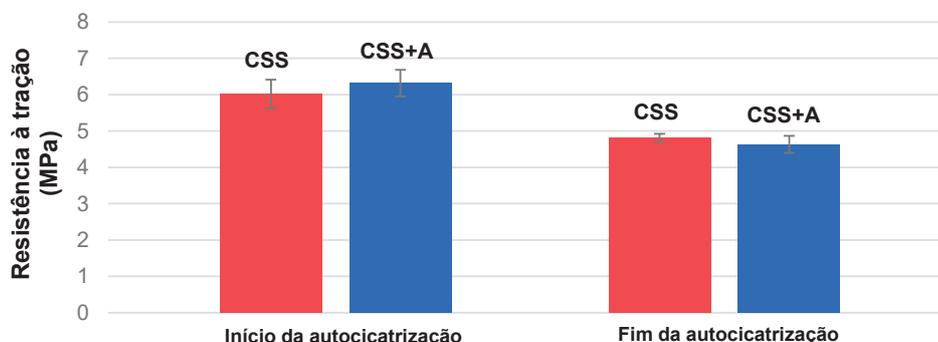
Início da autocicatrização aos 48 dias e fim da autocicatrização aos 237 dias.

FONTE: A autora (2024).

Com relação às propriedades mecânicas, Figuras 90 e 91, foi observada redução da resistência à tração ao longo dos ciclos de autocicatrização, tanto para CSS quanto para CSS+A, o que indica que maior é a tendência de fissuração das amostras, já que a fissuração está diretamente relacionada à propriedade de

resistência à tração. Apesar disso, ocorreu aumento de resistência à compressão de 15,7% para CSS e 14,6% para CSS+A.

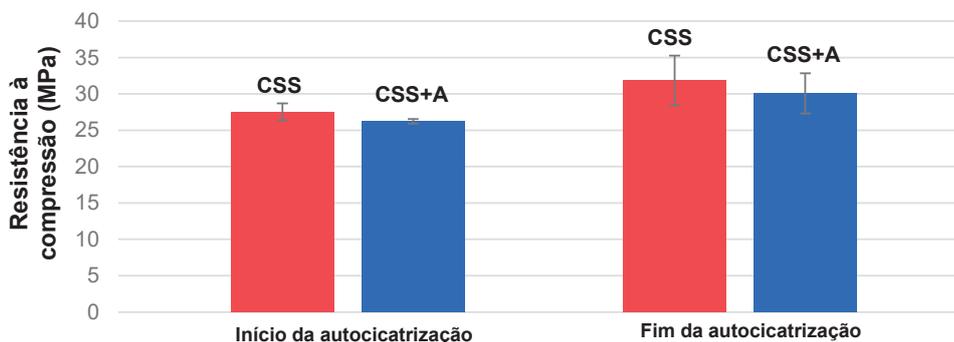
FIGURA 90 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da aut cicatrização aos 48 dias e fim da aut cicatrização aos 237 dias.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 91 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



Início da aut cicatrização aos 48 dias e fim da aut cicatrização aos 237 dias.

FONTE: A autora (2024).

O aumento de resistência à compressão, indicado na Figura 91, foi devido à formação de produtos expansivos, como o silicato de magnésio hidratado, identificado nas análises de MEV com EDS (Figura 85 e Tabela 32), que pode ter elevado a resistência mecânica. Inicialmente a formação de produtos densifica o material cimentício. Porém, a longo prazo, a formação de M-S-H causa a completa degradação da matriz (DRIMALAS, 2007).

No cimento supersulfatado foi verificada degradação dos corpos de prova, tanto durante o ataque por sulfatos, quanto posteriormente, durante o período de aut cicatrização. Dessa forma, apesar da pequena formação de carbonato de cálcio,

a degradação da matriz em contato com solução agressiva de sulfato de magnésio foi predominante.

#### 4.5 RESUMO DOS RESULTADOS

A Tabela 33 apresenta um resumo dos resultados de ataque por sulfatos e autocicatrização de cimentos Portland, álcali ativado e supersulfatado.

TABELA 33 – RESUMO DOS RESULTADOS

|   | Argamassa                        |              |  |      |  |                |  |                |
|---|----------------------------------|--------------|--|------|--|----------------|--|----------------|
|   | CP                               | CP+A         | CP   | CP+A | CAT  | CAT+A          | CSS  | CSS+A          |
| <b>Solução agressiva</b>                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |              | MgSO <sub>4</sub>  |      | MgSO <sub>4</sub>                                |                | MgSO <sub>4</sub>  |                |
| <b>Varição dimensional</b>                            | retração                         |              | retração   |      | estabilidade                                     |                | retração   |                |
| <b>Varição de massa</b>                               | aumento                          |              | aumento  |      | aumento  | aumento, maior | aumento  | aumento, maior |
| <b>Análise visual</b>                                 | encurvamento dos corpos de prova |              | encurvamento e deposição de CH na superfície dos corpos de prova |      | degradação de cantos e topos dos corpos de prova |                | degradação e esfarelamento dos corpos de prova, inclusive das fissuras |                |
| <b>Produtos expansivos formados</b>                   | etringita e gipsita              |              | etringita e gipsita  |      | gipsita  |                | etringita e gipsita  |                |
| <b>Tempo de ataque para fissuração</b>                | 98 dias                          |              | -  |      | 91 dias  |                | 14 dias  |                |
| <b>Resistência à tração durante ataque</b>            | aumento                          |              | aumento  |      | aumento  | estabilidade   | estabilidade   | aumento        |
| <b>Resistência à compressão durante ataque</b>        | aumento                          |              | aumento  |      | aumento  | estabilidade   | aumento  |                |
| <b>Tempo de autocicatrização</b>                      | 34 semanas                       |              | -  |      | 30 semanas                                       |                | 27 semanas   |                |
| <b>Ocorrência de autocicatrização</b>                 | sim                              | sim, maior   | -  |      | parcial  | parcial, maior | não  |                |
| <b>Resistência à tração durante autocicatrização</b>  | aumento                          | estabilidade | -  |      | estabilidade                                     |                | redução  |                |
| <b>Resistência à compressão após autocicatrização</b> | aumento                          | redução      | -  |      | aumento  | estabilidade   | aumento  |                |
| <b>Produtos autocicatrizantes</b>                     | CaCO <sub>3</sub>                |              | -  |      | C-A-S-H, M-S-H                                   |                | -  |                |

FONTE: A autora (2024).

## 5 CONCLUSÕES

A partir da avaliação da autocicatrização autógena melhorada no fechamento de fissuras provenientes do ataque por sulfatos em cimentos Portland, supersulfatado e álcali ativado, tem-se as seguintes conclusões:

Quanto ao método de fissuração, por meio da utilização de ataque por sulfatos, foram fissuradas as argamassas de cimento Portland em ataque de sulfato de sódio e argamassas de cimentos álcali-ativado e supersulfatado em ataque de sulfato de magnésio. As argamassas de cimento Portland em ataque de sulfato de magnésio não apresentaram fissuração. Esse comportamento é decorrente da formação de uma película superficial de hidróxido de cálcio, que não só impediu a visualização da superfície dos corpos de prova como também reduziu a velocidade do ataque, já que dificultou a entrada de íons sulfato na matriz cimentícia.

Quanto a autocicatrização de fissuras, foram obtidos resultados positivos para os cimentos Portland e álcali-ativado, com fechamento total e parcial de fissuras, respectivamente. Mesmo assim, ressalta-se que nesse estudo foram necessários longos períodos de ciclos de molhagem e secagem para a autocicatrização das fissuras (34 semanas para CP e 30 semanas para CAT). Esse longo período de autocicatrização é atribuído ao processo de abertura de fissuras, que foi efetuado por meio de ataque por sulfatos. Como trata-se de um mecanismo ativo de abertura de fissuras, os sulfatos continuaram reagindo mesmo após a paralização do ataque, o que prolongou o tempo necessário para a autocicatrização dos materiais. Embora nem todas as fissuras tenham sido totalmente seladas, em decorrência do término de prazo para realização desse estudo, os ensaios foram finalizados.

Com relação ao cimento supersulfatado, entretanto, não foi possível identificar autocicatrização do material, devido à agressividade do ataque, que degradou inclusive as fissuras presentes na superfície dos corpos de prova (fissuras essas formadas com apenas 14 dias de ataque). Ressalta-se que todas as argamassas (CP, CAT e CSS) tiveram resistência mínima de 20 MPa antes de iniciar o ataque por sulfatos, conforme estabelece a norma ASTM C1012 (2018).

Com relação a atuação da adição cristalizante na promoção da autocicatrização autógena melhorada de cimentos Portland, álcali ativado e supersulfatado, observou-se comportamentos diferentes em cada tipo de cimento.

No cimento Portland foram verificadas fissuras de menor dimensão com utilização de adição cristalizante no traço de argamassa. No cimento álcali ativado a adição cristalizante fomentou o processo de formação de produtos expansivos decorrentes do ataque de  $\text{MgSO}_4$ , haja vista que trata-se de uma fonte adicional de cálcio à matriz cimentícia e o cálcio é base para a geração de produtos expansivos decorrentes do ataque por sulfatos. Nesse caso, a formação de produtos expansivos contribuiu para o fechamento das fissuras. No CSS a adição cristalizante fomentou o processo de ataque, gerando fissuras de maiores dimensões.

Com relação aos produtos de autocicatrização formados, também verificou-se que o material apresentou comportamento variável conforme o tipo de cimento. Para o cimento Portland, que tem disponibilidade de hidróxido de cálcio, ocorreu a formação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), evidenciada tanto por análises microestruturais como em análises de MEV com EDS. Já no caso do cimento álcali ativado, houve formação adicional de aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e gel M-S-H para preenchimento das fissuras. No CSS não foram identificados produtos de autocicatrização de fissuras.

Dessa forma, no cimento Portland fissurado por ataque de sulfato de sódio, verificou-se que os produtos formados para preenchimento de fissuras são provenientes da própria autocicatrização autógena do material. Já nos cimentos CAT e CSS verificou-se a formação de produtos expansivos durante o processo de autocicatrização; no caso do CAT, o próprio produto expansivo contribuiu para o processo de autocicatrização.

Essa diferenciação deve-se tanto ao tipo de cimento analisado quanto aos sulfatos utilizados no ataque. Por ser mais solúvel, o sulfato de magnésio, utilizado para a fissuração de CAT e CSS, é mais agressivo à matriz cimentícia, quando comparado ao sulfato de sódio.

Assim, conclui-se que a autocicatrização autógena de cimento Portland fissurado a partir de um mecanismo ativo de abertura de fissuras, como é o caso do ataque por sulfato de sódio, foi satisfatória. Já para cimentos alternativos, como CAT e CSS, a agressividade do ataque se sobressaiu à capacidade de autocicatrização dos cimentos nas condições testadas nesta tese.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; DE BELIE, N. **Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments**. Dordrecht, The Netherlands:: Springer, 2013.

ALTMANN, F.; MECHTCHERINE, V. Durability design strategies for new cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 114-125, 2013.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). **ACI Committee 212**: Report on Chemical Admixtures for Concrete, Farmington Hills, 2010.

\_\_\_\_\_. **ACI Committee 522**: Report on Pervious Concrete, Michigan, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C109**: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (using 50mm Cube Specimens). United States, 2020.

\_\_\_\_\_. **ASTM C150 / C150M**: Standard Specification for Portland Cement. United States, 2021.

\_\_\_\_\_. **ASTM C348**: Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars. United States, 2021.

\_\_\_\_\_. **ASTM C1012**: Standard Test Method for Length change of Hydraulic – Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. United States, 2018.

AHN, T. H.; KISHI, T. Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 8, n. 2, p. 171-186, 2010.

ANDREW, R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928–2018. **Earth System Science Data**, v. 11, n. 4, p. 1675-1710, 2019.

ASPIOTIS, K.; SOTIRIADIS, K.; NTASKA, A.; MÁCOVÁ, P.; BADOGIANNIS, E.; TSIVILIS, S. Durability assessment of self-healing in ordinary Portland cement concrete containing chemical additives. **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 124754, 2021.

ASSI, L. N.; CARTER, K.; DEEVER, E.; ZIEHL, P. Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121477, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 49**: Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas. Rio de Janeiro, 2001.

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

\_\_\_\_\_. **NBR 5739:** Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 7214:** Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 12653:** Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

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

\_\_\_\_\_. **NBR 13278:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 13279:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na compressão e à flexão. Rio de Janeiro, 2005.

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

\_\_\_\_\_. **NBR 14656:** Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. **NBR 16697:** Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 16916:** Agregado miúdo – Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2021.

\_\_\_\_\_. **NBR 16972:** Agregados – Determinação da massa unitária e do índice de vazios. Rio de Janeiro, 2021.

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

BAYATI, M.; SAADABADI, L. A. Efficiency of bacteria based self-healing method in alkali-activated slag (AAS) mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 42, p. 102492, 2021.

BELTRAME, N. A. M.; DA LUZ, C. A.; PERARDT, M.; HOOTON, R. D. Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: Resistance to attack by sodium and magnesium sulfates. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117710, 2020.

BESHR, B. S. S.; MOHAIMEN, I. A.; AZLINE, M. N.; AZIZI, S. N.; NABILAH, A. B.; AZNIETA, A. F. N. Feasibility assessment on self-healing ability of cementitious composites with MgO. **Journal of Building Engineering**, v. 34, p. 101914, 2021.

BICZOK, I.; BLASOVSKY, N. **Concrete corrosion and concrete protection**. 1964.

BONDAR, D.; NANUKUTTAN, S. External sulphate attack on alkali-activated slag and slag/fly ash concrete. **Buildings**, v. 12, n. 2, p. 94, 2022.

BORÇATO, A. G. **Autocicatrização em geopolímero à base de metacaulim por meio de incorporação de adições cristalizantes e expansivas**. 2023. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

BREKAILO, F.; PEREIRA, E.; PEREIRA, E.; FARIAS, M. M.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Red ceramic and concrete waste as replacement of Portland cement: Microstructure aspect of eco-mortar in external sulfate attack. **Cleaner Materials**, v. 3, p. 100034, 2022.

BRITISH STANDARD (BS). **BS 4027**: Specification for sulfate-resisting Portland cement. London, 1996.

\_\_\_\_\_. **BS 8007**: Code of Practice for Design of Concrete Structures for Retaining Aqueous Liquids. London, 1987.

CADORE, D. E.; ANGULSKI DA LUZ, C.; MEDEIROS, M. H. F. An investigation of the carbonation of alkaline activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 117-125, 2019.

CAPPELLESSO, V. G.; SILVA, D. D.; ARNDT, J. A.; PETRY, N. D. S.; MASUERO, A. B.; MOLIN, D. C. C. D. Self-healing phenomenon evaluation in cementitious matrix with different water/cement ratios and crack opening age. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 13, p. 144-151, 2019.

CHOI, E.; MOHAMMADZADEH, B.; KIM, D.; JEON, J. S. A new experimental investigation into the effects of reinforcing mortar beams with superelastic SMA fibers on controlling and closing cracks. **Composites Part B: Engineering**, v. 137, p. 140-152, 2018.

CHOI, J. I.; NGUYỄN, H. H.; PARK, S. E.; RANADE, R.; LEE, B. Y. Effects of fiber hybridization on mechanical properties and autogenous healing of alkali-activated slag-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 310, p. 125280, 2021.

CUENCA, E.; FERRARA, L. Self-healing capacity of fiber reinforced cementitious composites. State of the art and perspectives. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 21, n. 7, p. 2777-2789, 2017.

CUENCA, E.; LO MONTE, F.; MORO, M.; SCHIONA, A.; FERRARA, L. Effects of autogenous and stimulated self-healing on durability and mechanical performance of

UHPFRC: Validation of tailored test method through multi-performance healing-induced recovery indices. **Sustainability**, v. 13, n. 20, p. 11386, 2021.

DAI, X.; AYDIN, S.; YARDIMCI, M. Y.; LESAGE, K.; DE SCHUTTER, G. Rheology and microstructure of alkali-activated slag cements produced with silica fume activator. **Cement and Concrete Composites**, v. 125, p. 104303, 2022.

DANISH, A.; MOSABERPANAH, M. A.; SALIM, M. U. Past and present techniques of self-healing in cementitious materials: A critical review on efficiency of implemented treatments. **Journal of Materials Research and Technology**, 2020.

DEAN, John A. **Lange's handbook of chemistry**. 1999.

DE BELIE, N., GRUYAERT, E., AL-TABBAA, A., ANTONACI, P., BAERA, C., BAJARE, D., ... LITINA, C. A review of self-healing concrete for damage management of structures. **Advanced materials interfaces**, v. 5, n. 17, p. 1800074, 2018.

DE BRITO, J.; KURDA, R. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials. **Journal of Cleaner Production**, p. 123558, 2020.

DE ROOIJ, M.; TITTELBOOM, K. V.; DE BELIE, N.; SCHLANGEN, E. (Ed.). **Self-healing phenomena in cement-Based materials: state-of-the-art report of RILEM technical committee 221-SHC: self-Healing phenomena in cement-Based materials**. Springer Science & Business Media, 2013.

DE SOUZA OLIVEIRA, A.; GOMES, O. D. F. M.; FERRARA, L.; FAIRBAIRN, E. D. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D. An overview of a twofold effect of crystalline admixtures in cement-based materials: From permeability-reducers to self-healing stimulators. **Journal of Building Engineering**, v. 41, p. 102400, 2021.

DIAZ CASELLES, L.; HOT, J., CASSAGNABÈRE, F.; CYR, M. External sulfate attack: comparison of several alternative binders. **Materials and structures**, v. 54, p. 1-23, 2021.

DRIMALAS, T. **Laboratory and field evaluations of external sulfate attack**. 2007. 187 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) - The University of Texas at Austin, Austin, 2007.

ELAHI, M. M. A.; HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; ZAIN, M. F. M.; SHEARER, C. A review on alkali-activated binders: Materials composition and fresh properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119788, 2020.

ELAHI, M. M. A.; SHEARER, C. R.; REZA, A. N. R.; SAHA, A. K.; KHAN, M. N. N.; HOSSAIN, M. M.; SARKER, P. K. Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): A review. **Construction and Building Materials**, v. 281, p. 122628, 2021.

EL-NEWIHY, A.; AZARSA, P.; GUPTA, R.; BIPARVA, A. Effect of polypropylene fibers on self-healing and dynamic modulus of elasticity recovery of fiber reinforced concrete. **Fibers**, v. 6, n. 1, p. 9, 2018.

EN 15743, Supersulfated cement - Composition, specifications and conformity criteria. **European Committee for Standardization**, 2010.

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

ESTEVEZ, I. C. A.; TRENTIN, P. O.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of Fly Ash Contents in Autogenous Self-Healing of Conventional Concretes Analyzed Using Different Test Tools. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 33, n. 7, p. 04021157, 2021.

FENG, J.; SU, Y.; QIAN, C. Coupled effect of PP fiber, PVA fiber and bacteria on self-healing efficiency of early-age cracks in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 228, p. 116810, 2019.

FERRARA, L.; KRELANI, V.; MORETTI, F. On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 8, p. 084002, 2016.

FUKUYAMA, H.; SUWADA, H. Experimental response of HPFRCC dampers for structural control. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 1, n. 3, p. 317-326, 2003.

GAO, D.; CHE, Q.; MENG, Y.; YANG, L.; XIE, X. Properties evolution of calcium sulfoaluminate cement blended with ground granulated blast furnace slag suffered from sulfate attack. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 17, p. 1642-1651, 2022.

GJØRV, O. E. **Projeto da durabilidade de estruturas de concreto em ambientes de severa agressividade**. São Paulo: oficina de textos, 2015.

GRACIOLI, B.; DA LUZ, C. A.; BEUTLER, C. S.; PEREIRA FILHO, J. I.; FRARE, A.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M.; HOOTON, R. D. Influence of the calcination temperature of phosphogypsum on the performance of supersulfated cements. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 119961, 2020.

GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. Resistance of supersulfated cement to strong sulfate solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 181-190, 2003.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; FIGI, R.; KO, S. C.; ADLER, M.; MÄDER, U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 983-992, 2008.

HAHA, M. Ben et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of  $Al_2O_3$ . **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 74-83, 2012.

HALL, C.; HOFF, W. D. **Water transport in brick, stone and concrete**. CRC Press, 2021.

HAMMAD, N.; ELNEMR, A.; SHAABAN, I. G. State-of-the-art report: the self-healing capability of alkali-activated slag (AAS) concrete. **Materials**, v. 16, n. 12, p. 4394, 2023.

HUANG, H.; YE, G.; DAMIDOT, D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials. **Cement and concrete research**, v. 60, p. 68-82, 2014.

HUANG, H.; YE, G.; QIAN, C.; SCHLANGEN, E. Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. **Materials & Design**, v. 92, p. 499-511, 2016.

HUANG, Q.; ZHU, X.; XIONG, G.; ZHANG, M.; DENG, J.; ZHAO, M.; ZHAO, L. Will the magnesium sulfate attack of cement mortars always be inhibited by incorporating nanosilica? **Construction and Building Materials**, v. 305, p. 124695, 2021.

IKUMI, T.; SEGURA, I. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures. A review. **Cement and Concrete Research**, v. 121, p. 91-105, 2019.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Disponível em: <https://www.ipt.br/areianormal>. Acesso em: 13 de abril de 2022.

JAWORSKA-WĘDZIŃSKA, M.; JASIŃSKA, I. Durability of mortars with fly ash subject to freezing and thawing cycles and sulfate attack. **Materials**, v. 15, n. 1, p. 220, 2021.

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

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232-1243, 2011.

JUN, W.; BAOYING, Y.; YUXIN, G. **Hydration Characteristics of Super Sulphated Cement with Different Fineness**. 2014.

KANAAN, D.; SOLIMAN, A. M.; SAFHI, A. E. M. External Sulfate Attack of Ambient-Cured One-Part Alkali-Activated Self-Consolidating Concrete. **Sustainability**, v. 15, n. 5, p. 4127, 2023.

KANELLOPOULOS, A.; QURESHI, T. S.; AL-TABBAA, A. Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 780-791, 2015.

KHITAB, A.; ANWAR, W.; UL-ABDIN, Z.; TAYYAB, S.; IBRAHIM, O. A. Applications of self healing nano concretes. In: **Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials**. Elsevier, 2020. p. 501-524.

KOMLJENOVIC, M.; BAŠČAREVIĆ, Z.; MARJANOVIĆ, N.; NIKOLIĆ, V. External sulfate attack on alkali-activated slag. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 31-39, 2013.

LANGARO, E. A.; COSTA DE MORAES, M.; BUTH, I. S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; PEREIRA FILHO, J. I.; MATOSKI, A. Use of slag (GBFS) generated in charcoal blast furnace as raw material in alkali-activated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 3, p. 1223-1231, 2020.

LEE, H. X. D.; WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Effect of alkalinity and calcium concentration of pore solution on the swelling and ionic exchange of superabsorbent polymers in cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 88, p. 150-164, 2018.

LEE, N. K.; KOH, K. T.; KIM, M. O.; AN, G. H.; RYU, G. S. Physicochemical changes caused by reactive MgO in alkali-activated fly ash/slag blends under accelerated carbonation. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12490-12496, 2017.

LI, V. C. On engineered cementitious composites (ECC). **Journal of advanced concrete technology**, v. 1, n. 3, p. 215-230, 2003.

LI, C., WU, M., CHEN, Q., JIANG, Z. Chemical and mineralogical alterations of concrete subjected to chemical attacks in complex underground tunnel environments during 20-36 years. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 139-159, 2018.

LI, X.; QIN, D.; HU, Y.; AHMAD, W.; AHMAD, A.; ASLAM, F.; JOYKLAD, P. A systematic review of waste materials in cement-based composites for construction applications. **Journal of Building Engineering**, p. 103447, 2022.

LIU, S.; OUYANG, J.; REN, J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 243, p. 118226, 2020.

LIU, S.; WANG, L.; GAO, Y.; YU, B.; TANG, W. Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 37-42, 2015.

LIU, Z. **Study of the basic mechanisms of sulfate attack on cementitious materials**. PhD, University of Ghent and Central South University, 2010.

LUHAR, S.; LUHAR, I.; SHAIKH, F. U. A. Review on performance evaluation of autonomous healing of geopolymer composites. **Infrastructures**, v. 6, n. 7, p. 94, 2021.

MADDALENA, R.; TAHA, H.; GARDNER, D. Self-healing potential of supplementary cementitious materials in cement mortars: sorptivity and pore structure. **Developments in the Built Environment**, p. 100044, 2021.

MAES, M.; DE BELIE, N. Influence of chlorides on magnesium sulphate attack for mortars with Portland cement and slag based binders. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 630-642, 2017.

MAES, M.; SNOECK, D.; DE BELIE, N. Chloride penetration in cracked mortar and the influence of autogenous crack healing. **Construction and building materials**, v. 115, p. 114-124, 2016.

MASOUDI, R.; HOOTON, R. D. Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 193-203, 2019.

MASOUDI, R.; HOOTON, R. D. Influence of alkali lactates on hydration of supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117844, 2020.

MATSCHEI, T.; BELLMANN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, p. 167-178, 2005.

MO, L.; DENG, M.; WANG, A. Effects of MgO-based expansive additive on compensating the shrinkage of cement paste under non-wet curing conditions. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 377-383, 2012.

MONTEIRO, P. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. McGraw-Hill Publishing, 2006.

MOREIRA, T. N. D. C.; KRELANI, V.; FERREIRA, S. R.; FERRARA, L.; TOLEDO FILHO, R. D. Self-healing of slag-cement ultra-high performance steel fiber reinforced concrete (UHPFRC) containing sisal fibers as healing conveyor. **Journal of Building Engineering**, p. 104638, 2022.

MOSTOFINEJAD, D.; NOSOUHIAN, F.; NAZARI-MONFARED, H. Influence of magnesium sulphate concentration on durability of concrete containing micro-silica, slag and limestone powder using durability index. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 107-120, 2016.

MÜLLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. **Cement and concrete research**, v. 52, p. 208-215, 2013.

MUNHOZ, G. S.; DOBROVOLSKI, M. E.; PEREIRA, E.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of improved autogenous mortar self-healing in the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 117, p. 103905, 2021.

NASIM, M.; DEWANGAN, U. K.; DEO, S. V. Effect of crystalline admixture, fly ash, and PVA fiber on self-healing capacity of concrete. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

NEDELJKOVIĆ, M.; LI, Z.; YE, G. Setting, strength, and autogenous shrinkage of alkali-activated fly ash and slag pastes: Effect of slag content. **Materials**, v. 11, n. 11, p. 2121, 2018.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NGUYỄN, H. H.; CHOI, J. I.; SONG, K. I.; SONG, J. K.; HUH, J.; LEE, B. Y. Self-healing properties of cement-based and alkali-activated slag-based fiber-reinforced composites. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 801-811, 2018.

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

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305-1314, 2008.

PARK, B.; CHOI, Y. C. Effect of healing products on the self-healing performance of cementitious materials with crystalline admixtures. **Construction and Building Materials**, p. 121389, 2020.

PINTO, S. R.; GRADIN, F. L.; TORRES, F. N.; CAMPOS, G. H.; TRENTIN, P. O.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Behavior of mortars exposed to attack by sodium and magnesium sulfate. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2020a.

PINTO, S. R.; DA LUZ, C. A.; MUNHOZ, G. S.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 136, p. 106172, 2020b.

PLAZA, Pedro *et al.* Science and technology educational quality scaling in Spain. In: **2020 IEEE Frontiers in Education Conference (FIE)**. IEEE, 2020. p. 1-8.

PROVIS, John L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.

PUERTAS, F.; GUTIERREZ, R. D.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DELVASTO, S.; MALDONADO, J. Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack. **Materiales de Construcción**, v. 52, n. 267, p. 55-71, 2002.

QURESHI, T.; KANELLOPOULOS, A.; AL-TABBAA, A. Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-II: Impact of age and the role of optimised expansive minerals in healing performance. **Construction and Building Materials**, v. 194, p. 266-275, 2019.

RAGHAV, M.; PARK, T.; YANG, H. M.; LEE, S. Y.; KARTHICK, S.; LEE, H. S. Review of the effects of supplementary cementitious materials and chemical additives on the physical, mechanical and durability properties of hydraulic concrete. **Materials**, v. 14, n. 23, p. 7270, 2021.

RAKHIMOVA, N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements - A review. **Construction and Building Materials**, v. 325, p. 126742, 2022.

RASHAD, A. M.; BAI, Y.; BASHEER, P. A. M.; MILESTONE, N. B.; COLLIER, N. C. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. **Cement and concrete composites**, v. 37, p. 20-29, 2013.

RAUF, M.; KHALIQ, W.; KHUSHNOOD, R. A.; AHMED, I. Comparative performance of different bacteria immobilized in natural fibers for self-healing in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119578, 2020.

REDDY, C. M. K.; RAMESH, B.; MACRIN, D. Effect of crystalline admixtures, polymers and fibers on self healing concrete-a review. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

REDDY, T. C. S.; RAVITHEJA, A. Macro mechanical properties of self healing concrete with crystalline admixture under different environments. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 10, n. 1, p. 23-32, 2019.

ROIG-FLORES, M.; MOSCATO, S.; SERNA, P.; FERRARA, L. Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 1-11, 2015.

ROSENQVIST, M., BERTRON, A., FRIDH, K., HASSANZADEH, M. Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water: Chemical and mineralogical characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 110-120, 2017.

RUBERT, S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; VARELA, M. V. F.; PEREIRA FILHO, J. I.; HOOTON, R. D. Hydration mechanisms of supersulfated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, p. 971-980, 2018.

SAHMARAN, M.; YILDIRIM, G.; ERDEM, T. K. Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 89-101, 2013.

SALEH, S. B. B.; MOHAIMEN, I. A.; AZLINE, M. N.; AZIZI, S. N.; NABILAH, A. B.; AZNIETA, A. F. N. Feasibility assessment on self-healing ability of cementitious composites with MgO. **Journal of Building Engineering**, p. 101914, 2020.

SARKAR, M.; MAITI, M.; MALIK, M. A.; XU, S. Evaluation of the crack-healing performance and durability of bacteria integrated alkali-activated fly ash composites. **Journal of Building Engineering**, v. 54, p. 104642, 2022.

SEUFERT, S.; HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 936-941, 2009.

SHI, Z.; SHI, C.; WAN, S.; ZHANG, Z. Effects of alkali dosage and silicate modulus on alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 104-115, 2018.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em: <http://snic.org.br/numeros-industria.php>. Acesso em: 18 de dezembro de 2023.

SKALNY, J. D.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulphate attack on concrete**. Spon press, New York, 2002.

SHEN, D., LIU, C., LI, C., ZHAO, X., JIANG, G. Influence of Barchip fiber length on early-age behavior and cracking resistance of concrete internally cured with super absorbent polymers. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 219-231, 2019.

SHERIR, M. A. A.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. The influence of MgO-type expansive agent incorporated in self-healing system of Engineered cementitious Composites. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 164-185, 2017.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. Effect of exposure conditions on self healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating various cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 217-224, 2013.

SISOMPHON, K.; COPUROGLU, O.; KOENDERS, E. A. B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 4, p. 566-574, 2012.

SNOECK, D; DE BELIE, N. From straw in bricks to modern use of microfibers in cementitious composites for improved autogenous healing—A review. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 774-787, 2015.

ŠTUKOVNIK, P.; BOKAN-BOSILJKOV, V.; MARINŠEK, M. ACR in dolomitic aggregate concrete for an autogenous self-healing process. **Materiali in tehnologije**, v. 54, n. 3, p. 379-384, 2020.

SULEIMAN, A. R.; NELSON, A. J.; NEHDI, M. L. Visualization and quantification of crack self-healing in cement-based materials incorporating different minerals. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 49-58, 2019.

SUN, D.; HUANG, C.; CAO, Z.; WU, K.; ZHANG, L. Reliability assessment of concrete under external sulfate attack. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00690, 2021.

SUN, H.; QIAN, J.; PENG, S.; XIONG, M.; FAN, C.; FAN, Y. Utilization of circulating fluidized bed combustion ash to prepare supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 318, p. 125861, 2022b.

SUN, Z.; NIE, S.; ZHOU, J.; LI, H.; CHEN, Z.; XU, M.; MU, R.; WANG, Y. Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 333, p. 130094, 2022a.

TAKAGI, E. M.; LIMA, M. G.; HELENE, P.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Self-healing of self-compacting concretes made with blast furnace slag cements activated by crystalline admixture. **International Journal of Materials and Product Technology**, v. 56, n. 1-2, p. 169-186, 2018.

TALAEIKHOZANI, A.; ABD MAJID, M. Z. A review of self-healing concrete research development. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2014.

TANG, S. W.; YAO, Y.; ANDRADE, C.; LI, Z. J. Recent durability studies on concrete structure. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 143-154, 2015.

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, n. 4, p. 305-313, 2003.

TOMCZAK, K.; JAKUBOWSKI, J.; KOTWICA, Ł. Enhanced autogenous self-healing of cement-based composites with mechanically activated fluidized-bed combustion fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 300, p. 124028, 2021.

TRENTIN, P. O. **Comportamento do cimento supersulfatado (CSS) exposto ao ataque por sulfatos de origem externa**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TRENTIN, P. O.; ANGULSKI DA LUZ, C.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Efeito da autocicatrização no fechamento de fissuras decorrentes do ataque por sulfato em cimento Portland, supersulfatado e álcali ativado. **Ambiente Construído**, v. 24, p. e133138, 2024.

TRENTIN, P.O.; MAGRO, I. C.; SOUZA, L. R. M. N.; BONINI, J. S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; HOOTON, R. D. Influence of content and source of calcium sulfate on supersulfated cement exposed to sodium and magnesium sulfate attack at later ages. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 35, n. 1, p. 04022364, 2023.

TRENTIN, P. O.; PERARDT, M.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Ettringite instability analysis in the hydration process of the supersulfated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-12, 2021.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. A critical review on test methods for evaluating the resistance of concrete against sulfate attack. In: **International RILEM TC211-PAE final conference on Concrete in Aggressive Aqueous Environments: performance, testing and modeling**. Rilem Publications, 2009. p. 298-306.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N.; VAN LOO, D.; JACOBS, P. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agente. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 497-505, 2011.

VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Self-healing in cementitious materials - A review. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2182-2217, 2013.

VARELA, M. V. F.; TRENTIN, P. O.; BONINI, J. S.; LUZ, C. A. D.; ROCHA, J. C. D. Estudo da gipsita e fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio no cimento supersulfatado (CSS) frente ao ataque por sulfato. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2021.

WAGNER, M.; DECKER, M.; KUNTHER, W.; MACHNER, A.; BEDDOE, R. E.; HEISIG, A.; HEINZ, D. Gypsum formation mechanisms and their contribution to crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during early external sulfate attack at low sulfate concentrations. **Cement and Concrete Research**, v. 168, p. 107138, 2023.

WANG, R.; DING, Z.; ZHANG, Y.; XU, Y. Self-healing of high-performance engineered cementitious materials with crystalline admixture in the seawater environment. **Journal of Building Engineering**, v. 63, p. 105472, 2023.

WANG, X. F.; YANG, Z. H.; FANG, C.; HAN, N. X.; ZHU, G. M.; TANG, J. N.; XING, F. Evaluation of the mechanical performance recovery of self-healing cementitious materials—its methods and future development: A review. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 400-421, 2019.

WU, M.; JOHANNESON, B.; GEIKER, M. A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 571-583, 2012.

WU, Q.; XUE, Q.; YU, Z. Research status of super sulfate cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126228, 2021.

XI, B.; AL-OBAIDI, S.; FERRARA, L. Effect of different environments on the self-healing performance of Ultra High-Performance Concrete—A systematic literature review. **Construction and Building Materials**, v. 374, p. 130946, 2023.

XUE, C. Cracking and autogenous self-healing on the performance of fiber-reinforced MgO-cement composites in seawater and NaCl solutions. **Construction and Building Materials**, v. 326, p. 126870, 2022.

XUE, C.; LI, W.; LUO, Z.; WANG, K.; CASTEL, A. Effect of chloride ingress on self-healing recovery of smart cementitious composite incorporating crystalline admixture

and MgO expansive agent. **Cement and Concrete Research**, v. 139, p. 106252, 2021.

YE, H.; CHEN, Z.; HUANG, L. Mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag: The role of activator composition. **Cement and Concrete Research**, v. 125, p. 105868, 2019.

YILDIRIM, G.; KHIAVI, A. H.; YEŞILMEN, S.; ŞAHMARAN, M. Self-healing performance of aged cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 87, p. 172-186, 2018.

ZHANG, G.; WU, C.; HOU, D.; YANG, J.; SUN, D.; ZHANG, X. Effect of environmental pH values on phase composition and microstructure of Portland cement paste under sulfate attack. **Composites Part B: Engineering**, v. 216, p. 108862, 2021a.

ZHANG, J.; SHI, C.; ZHANG, Z.; HU, X. Reaction mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag/fly ash cements. **Construction and Building Materials**, v. 318, p. 126052, 2022a.

ZHANG, L. V.; MARANI, A.; NEHDI, M. L. Chemistry-informed machine learning prediction of compressive strength for alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 316, p. 126103, 2022.

ZHANG, L. V.; NEHDI, M. L.; SULEIMAN, A. R.; ALLAF, M. M.; GAN, M.; MARANI, A.; TUYAN, M. Crack self-healing in bio-green concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 227, p. 109397, 2021b.

ZHANG, L. V.; SULEIMAN, A. R.; ALLAF, M. M.; MARANI, A.; TUYAN, M.; NEHDI, M. L. Crack self-healing in alkali-activated slag composites incorporating immobilized bacteria. **Construction and Building Materials**, v. 326, p. 126842, 2022b.

ZHANG, L. V.; SULEIMAN, A. R.; NEHDI, M. L. Self-healing in fiber-reinforced alkali-activated slag composites incorporating different additives. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120059, 2020.

ZHANG, L. V.; SULEIMAN, A. R.; NEHDI, M. L. Crack self-healing in NaOH-activated slag-based composites incorporating calcium hydroxide. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 4, p. 04021012, 2021.

ZHANG, P.; WANG, K.; LI, Q.; WANG, J.; LING, Y. Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders-A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120896, 2020a.

ZHANG, W.; ZHENG, Q.; ASHOUR, A.; HAN, B. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review. **Composites Part B**, v. 189, p. 107892, 2020b.

ZHANG, Y.; WANG, R.; DING, Z. Influence of crystalline admixtures and their synergetic combinations with other constituents on autonomous healing in cracked concrete — A Review. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 440, 2022.

ZHONG, C.; HUANG, B. Deterioration Process of Cementitious Material Properties under Internal Sulphate Attack. **Applied Sciences**, v. 13, n. 6, p. 3982, 2023.

ZHOU, Y.; PENG, Z.; CHEN, L.; HUANG, J.; MA, T. The influence of two types of alkali activators on the microstructure and performance of supersulfated cement concrete: mitigating the strength and carbonation resistance. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, p. 103947, 2021.

ZIEGLER, F.; MASUERO, A. B.; PAGNUSSAT, D. T.; MOLIN, D. C. C. D. Evaluation of Internal and Superficial Self-Healing of Cracks in Concrete with Crystalline Admixtures. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 4947, 2020.

## ANEXO 1 – ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para caracterização da composição química dos materiais foram realizadas análises químicas semiquantitativas totais por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), com pó prensado. As análises foram realizadas no iLAMIR (Instituto Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), na Universidade Federal do Paraná, com Espectrômetro PANalytical Axios Max.

Nas Tabelas A.1 a A.5 são apresentadas as composições químicas dos materiais utilizados nessa tese.

TABELA A.1 – FRX DO CP V-ARI

| <b>Elementos</b>               | <b>Teores (%)</b> |
|--------------------------------|-------------------|
| CaO                            | 65,0              |
| SiO <sub>2</sub>               | 14,9              |
| SO <sub>3</sub>                | 5,1               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,3               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,0               |
| MgO                            | 1,6               |
| K <sub>2</sub> O               | 0,9               |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,4               |
| SrO                            | 0,3               |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,3               |
| Cl                             | 0,2               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,2               |
| MnO                            | 0,1               |
| ZnO                            | < 0,1             |
| Perda ao fogo                  | 4,77              |

TABELA A.2 – FRX DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PARA CAT

| <b>Elementos</b>               | <b>Varição percentual</b> |
|--------------------------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 40,5                      |
| CaO                            | 31,6                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,3                      |
| MgO                            | 7,5                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,8                       |
| MnO                            | 1,2                       |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,0                       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,9                       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,2                       |
| SrO                            | 0,1                       |
| SO <sub>3</sub>                | 0,1                       |
| BaO                            | 0,1                       |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,1                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | < 0,1                     |
| Perda ao fogo                  | 0,7                       |

TABELA A.3 – FRX DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PARA CSS

| <b>Elementos</b>               | <b>Varição percentual</b> |
|--------------------------------|---------------------------|
| CaO                            | 42,3                      |
| SiO <sub>2</sub>               | 39,0                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,7                       |
| MgO                            | 5,5                       |
| MnO                            | 1,5                       |
| SO <sub>3</sub>                | 0,9                       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,6                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,6                       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,5                       |
| SrO                            | 0,2                       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,1                       |
| BaO                            | 0,1                       |
| ZrO <sub>2</sub>               | < 0,1                     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | < 0,1                     |

TABELA A.4 – FRX DO SULFATO DE CÁLCIO

| <b>Elementos</b>               | <b>Teores (%)</b> |
|--------------------------------|-------------------|
| SO <sub>3</sub>                | 55,0              |
| CaO                            | 43,2              |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,3               |
| MgO                            | 0,1               |
| SrO                            | 0,1               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1               |
| K <sub>2</sub> O               | < 0,1             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | < 0,1             |
| Perda ao fogo                  | 0,97              |

TABELA A.5 – FRX DA ADIÇÃO CRISTALIZANTE

| <b>Elementos</b>               | <b>Teores (%)</b> |
|--------------------------------|-------------------|
| CaO                            | 40,3              |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,2              |
| MgO                            | 5,4               |
| Na <sub>2</sub> O              | 3,0               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,8               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9               |
| K <sub>2</sub> O               | 1,5               |
| SO <sub>3</sub>                | 0,9               |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,2               |
| BaO                            | 0,1               |
| MnO                            | 0,1               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,1               |
| Perda ao fogo                  | 28,63             |

## ANEXO 2 – COMPOSIÇÃO DO CIMENTO SUPERSULFATADO

A resistência mecânica em idades iniciais é determinante para a resistência ao ataque por sulfatos do cimento supersulfatado. Conforme a norma ASTM C1012 (2018), deve-se atingir a resistência à compressão mínima de 20 MPa para iniciar o ensaio de ataque por sulfatos. Dessa forma, o objetivo dos testes com cimento supersulfatado foi atingir resistência à compressão de 20 MPa, o mais rapidamente possível.

Para tanto, foram moldadas argamassas com cimento supersulfatado de acordo com a ASTM C348 (2021), cujo traço é constituído de uma parte de cimento, 2,75 partes de areia normal e relação  $a/c$  0,485, sendo utilizadas amostras em triplicata. As argamassas passaram por diferentes processos de cura e suas resistências à compressão foram determinadas nas idades de 7 e 28 dias. A Tabela A.6 apresenta as proporções utilizadas em cada composição de CSS e o procedimento de cura da argamassa adotado.

A Tabela A.7, por sua vez, apresenta os valores de consistência das argamassas, determinado em estado fresco, e a resistência à compressão média, determinada nas idades de 7 e 28 dias. Para melhor análise e comparação dos resultados, os gráficos de resistência mecânica são apresentados nas Figuras A.1 e A.7.

TABELA A.6 – COMPOSIÇÕES DE CSS

| Nome do traço | Traço                             | Procedência da escória | Tempo de moagem da escória (horas) | Escória (%) | Sulfato de cálcio (%) | Ativador  | Ativador (%) | Adição | Adição (%) | Cura                           |
|---------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------|-----------|--------------|--------|------------|--------------------------------|
| 1             | 80:15:5 - CPV - saturada          | BR                     | 3                                  | 80          | 15                    | CPV       | 5            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 2             | 83:15:2 - CPV - saturada          | BR                     | 3                                  | 83          | 15                    | CPV       | 2            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 3             | 80:15:5 - CPV - saturada          | BR                     | 3                                  | 80          | 15                    | CPIV      | 5            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 4             | 83:15:2 - CPV - saturada          | BR                     | 3                                  | 83          | 15                    | CPIV      | 2            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 5             | 80:15:5 - alum. - saturada        | BR                     | 3                                  | 80          | 15                    | aluminoso | 5            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 6             | 83:15:2 - alum. - saturada        | BR                     | 3                                  | 83          | 15                    | aluminoso | 2            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 7             | 80:15:5 - EUA - alum. - saturada  | EUA                    | 3                                  | 80          | 15                    | aluminoso | 5            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 8             | 83:15:2 - EUA - alum. - saturada  | EUA                    | 3                                  | 83          | 15                    | aluminoso | 2            | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 9             | 85:15:0,2 - EUA - KOH - saturada  | EUA                    | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,2          | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 10            | 85:15:0,5 - EUA - KOH - saturada  | EUA                    | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,5          | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 11            | 85:15:0,2 - KOH - saturada        | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,2          | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 12            | 85:15:0,5 - KOH - saturada        | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,5          | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 13            | 85:15:0,8 - KOH - saturada        | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,8          | -      | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 14            | 85:15:0,5 - KOH - térmica / úmida | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH       | 0,5          | -      | -          | térmica (24h) e úmida          |

| Nome do traço | Traço                               | Procedência da escória | Tempo de moagem da escória (horas) | Escória (%) | Sulfato de cálcio (%) | Ativador | Ativador (%) | Adição     | Adição (%) | Cura                           |
|---------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------|----------|--------------|------------|------------|--------------------------------|
| 15            | 85:15:0,5 - KOH - úmida             | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH      | 0,5          | -          | -          | úmida                          |
| 16            | 80:15:5:0,5 - F - KOH - úmida       | BR                     | 3                                  | 85          | 15                    | KOH      | 0,5          | filler     | 5          | úmida                          |
| 17            | 90:10:0,5 - KOH - úmida             | BR                     | 3                                  | 90          | 10                    | KOH      | 0,5          | -          | -          | úmida                          |
| 18            | 85,5:9,5:5 -CPV - úmida             | BR                     | 3                                  | 85,5        | 9,5                   | CPV      | 5            | -          | -          | úmida                          |
| 19            | 85:15:0,5 - KOH - úmida             | BR                     | 5                                  | 85          | 15                    | KOH      | 0,5          | -          | -          | úmida                          |
| 20            | 80:15:5:0,5 - MK - KOH - úmida      | BR                     | 5                                  | 80          | 15                    | KOH      | 0,5          | metacaulim | 5          | úmida                          |
| 21            | 85,5:9,5:5 - CPV - úmida            | BR                     | 5                                  | 85,5        | 9,5                   | CPV      | 5            | -          | -          | úmida                          |
| 22            | 80,75:9,5:5:4,75 - MK - CPV - úmida | BR                     | 5                                  | 80,75       | 9,5                   | CPV      | 5            | metacaulim | 4,75       | úmida                          |
| 23            | 85:15:0,5 - KOH - saturada          | BR                     | 5                                  | 85          | 15                    | KOH      | 0,5          | -          | -          | solução de KOH                 |
| 24            | 85:15:0,5 - KOH - saturada          | BR                     | 5                                  | 85          | 15                    | KOH      | 0,5          | -          | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 25            | 85,5:9,5:5 - CPV - saturada         | BR                     | 5                                  | 85,5        | 9,5                   | CPV      | 5            | -          | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |
| 26            | 80:15:5 - CPV - saturada            | BR                     | 5                                  | 80          | 15                    | CPV      | 5            | -          | -          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> |

FONTE: A autora (2024).

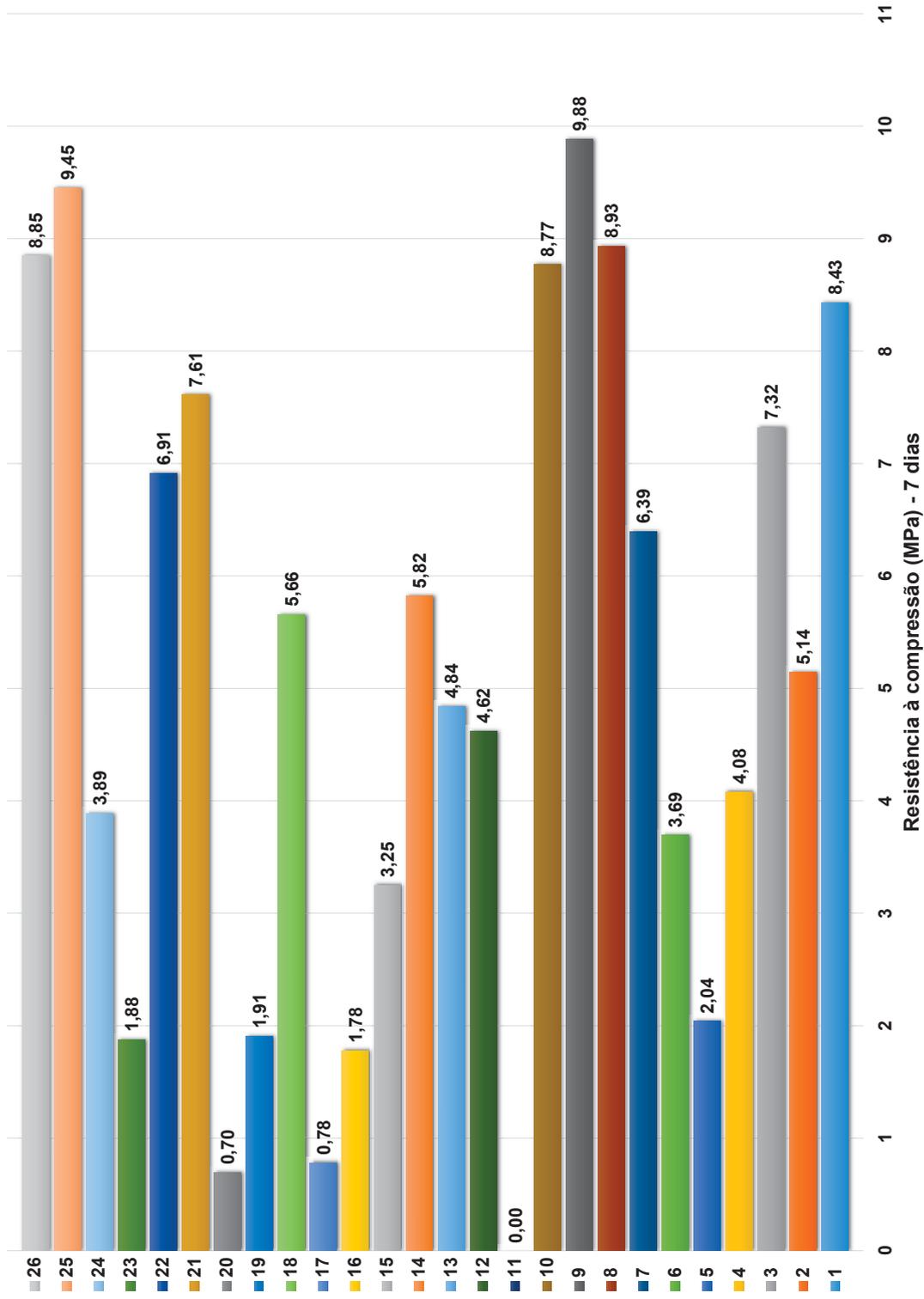
TABELA A.7 – CONSISTÊNCIA E RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS ARGAMASSAS DE CSS

| Nome do traço | Traço                             | Cura                           | Consistência (cm) | Resistência à compressão média (MPa) |         |
|---------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------|
|               |                                   |                                |                   | 7 dias                               | 28 dias |
| 1             | 80:15:5 - CPV - saturada          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,5              | 8,43                                 | 11,09   |
| 2             | 83:15:2 - CPV - saturada          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 27,0              | 5,14                                 | 12,17   |
| 3             | 80:15:5 - CPIX - saturada         | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,0              | 7,32                                 | 10,30   |
| 4             | 83:15:2 - CPIX - saturada         | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 28,5              | 4,08                                 | 15,10   |
| 5             | 80:15:5 - alum. - saturada        | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 20,5              | 2,04                                 | 6,61    |
| 6             | 83:15:2 - alum. - saturada        | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 21,0              | 3,69                                 | 5,75    |
| 7             | 80:15:5 - EUA - alum. - saturada  | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 18,0              | 6,39                                 | 12,24   |
| 8             | 83:15:2 - EUA - alum. - saturada  | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 17,0              | 8,93                                 | 11,24   |
| 9             | 85:15:0,2 - EUA - KOH - saturada  | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 18,0              | 9,88                                 | 10,54   |
| 10            | 85:15:0,5 - EUA - KOH - saturada  | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 18,0              | 8,77                                 | 10,24   |
| 11            | 85:15:0,2 - KOH - saturada        | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,0              | -                                    | 16,53   |
| 12            | 85:15:0,5 - KOH - saturada        | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,0              | 4,62                                 | 28,87   |
| 13            | 85:15:0,8 - KOH - saturada        | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,0              | 4,84                                 | 25,40   |
| 14            | 85:15:0,5 - KOH - térmica / úmida | térmica (24h) e úmida          | 25,5              | 5,82                                 | 22,08   |
| 15            | 85:15:0,5 - KOH - úmida           | úmida                          | 25,5              | 3,25                                 | 20,41   |
| 16            | 80:15:5:0,5 - F - KOH - úmida     | úmida                          | 19,0              | 1,78                                 | 12,13   |
| 17            | 90:10:0,5 - KOH - úmida           | úmida                          | 19,0              | 0,78                                 | 9,93    |
| 18            | 85:5:9:5:5 - CPV - úmida          | úmida                          | 20,5              | 5,66                                 | 8,57    |

| Nome do traço | Traço                               | Cura                           | Consistência (cm) | Resistência à compressão média (MPa) |        |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------------|--------|
|               |                                     |                                |                   | 7 dias                               | 7 dias |
| 19            | 85:15:0,5 - KOH - úmida             | úmida                          | 21,0              | 1,91                                 | 25,86  |
| 20            | 80:15:5:0,5 - MK - KOH - úmida      | úmida                          | 22,0              | 0,70                                 | 9,99   |
| 21            | 85,5:9,5:5 - CPV - úmida            | úmida                          | 24,0              | 7,61                                 | 10,89  |
| 22            | 80,75:9,5:5:4,75 - MK - CPV - úmida | úmida                          | 23,0              | 6,91                                 | 12,09  |
| 23            | 85:15:0,5 - KOH - saturada KOH      | solução de KOH                 | 22,0              | 1,88                                 | 16,47  |
| 24            | 85:15:0,5 - KOH - saturada          | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 22,0              | 3,89                                 | 31,15  |
| 25            | 85,5:9,5:5 - CPV - saturada         | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 26,0              | 9,45                                 | 13,74  |
| 26            | 80:15:5 - CPV - saturada            | solução de Ca(OH) <sub>2</sub> | 22,0              | 8,85                                 | 14,06  |

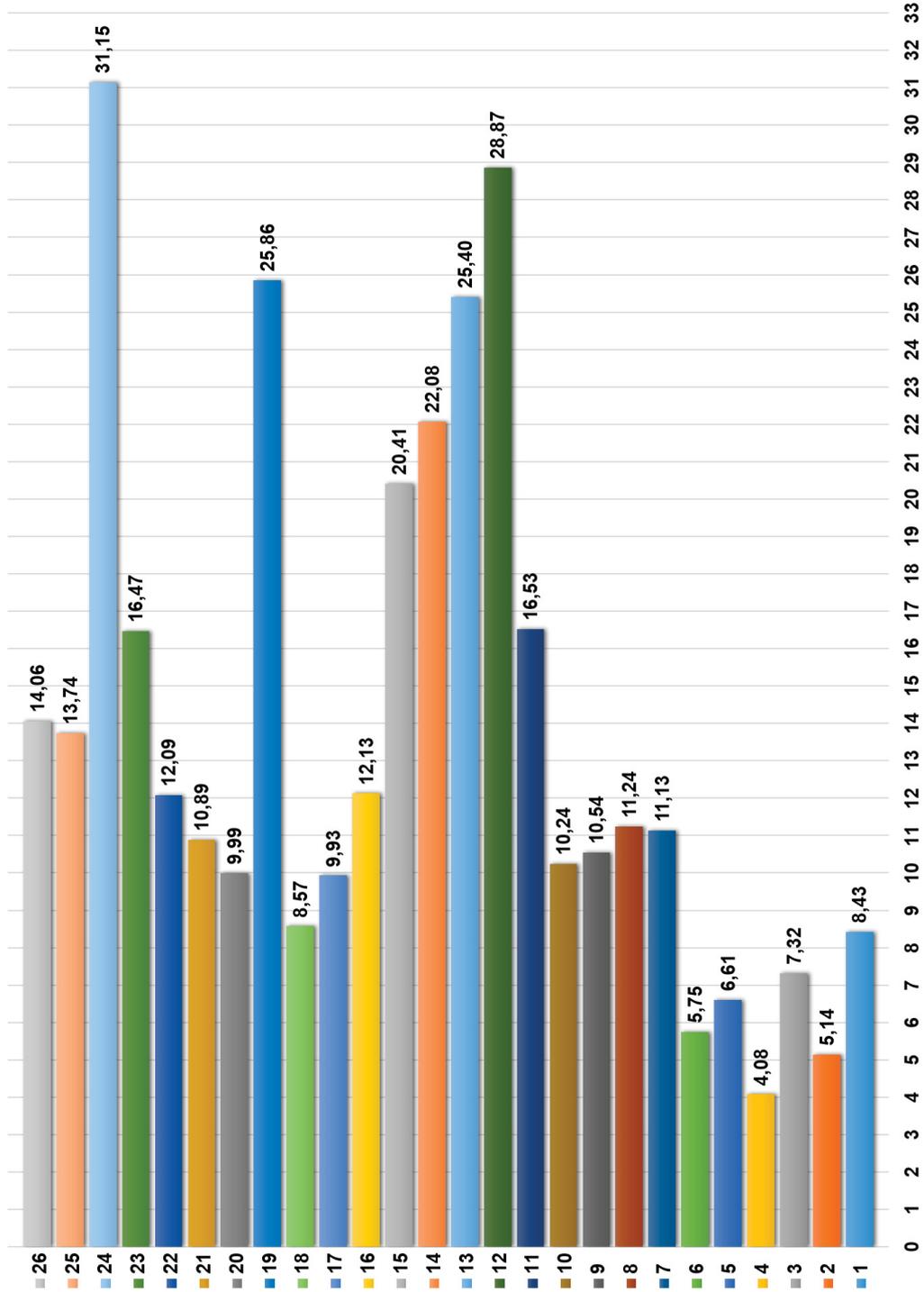
FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.1 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS ARGAMASSAS DE CSS AOS 7 DIAS



FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.2 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS ARGAMASSAS DE CSS AOS 28 DIAS



Resistência à compressão (MPa) - 28 dias

FONTE: A autora (2024).

Como pode ser observado na Figura A.1, os maiores valores de resistência mecânica na idade de 7 dias foram observados nas composições “85:15:0,2 - EUA - KOH - saturada”, “85,5:9,5:5 - CPV - saturada” e “83:15:2 - EUA - alum. - saturada”, traços 9, 25 e 8, respectivamente. No entanto, as composições de CSS produzidas com escória proveniente dos Estados Unidos, não tiveram o mesmo desempenho aos 28 dias (Figura A.2), quando apresentaram resistência mecânica levemente superior ao observado aos 7 dias.

Aos 28 dias (Figura A.2), os traços de argamassa com maior resistência mecânica foram “85:15:0,5 - KOH - saturada”, sendo o traço 12 para escória moída por três horas e traço 24 para escória moída por cinco horas. Nesse caso, foi verificado que, conforme aumenta o tempo de moagem, maior é a resistência mecânica atingida. Além disso, observa-se que os processos de cura úmida e cura térmica em substituição à cura submersa não se mostrou eficiente.

Dessa forma, na sequência deste estudo, a composição do cimento supersulfatado adotada foi “85:15:0,5 - KOH - saturada”, que corresponde a 85% de escória, 15% de sulfato de cálcio e 0,5% de KOH, como ativador alcalino. Nesse caso, foi adotado o período de 5 horas como tempo de moagem da escória.

### ANEXO 3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

As Tabelas A.8 a A.21 apresentam a análise estatística dos dados de resistência mecânica (tração e compressão) dos três tipos de cimento analisados. As Figuras A.3 a A.16 mostram a interação entre os traços e idades analisadas.

TABELA A.8 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE SULFATO DE SÓDIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F  | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 11,73701           | 11,73701         | 64,03608 | 0,00132 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 0,17111            | 0,17111          | 0,93357  | 0,38865 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,06301            | 0,06301          | 0,34379  | 0,58914 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 11,97114           | 3,99038          | 21,77115 | 0,00612 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,73315            | 0,18329          | --       | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 12,70429           | --               | --       | --      |

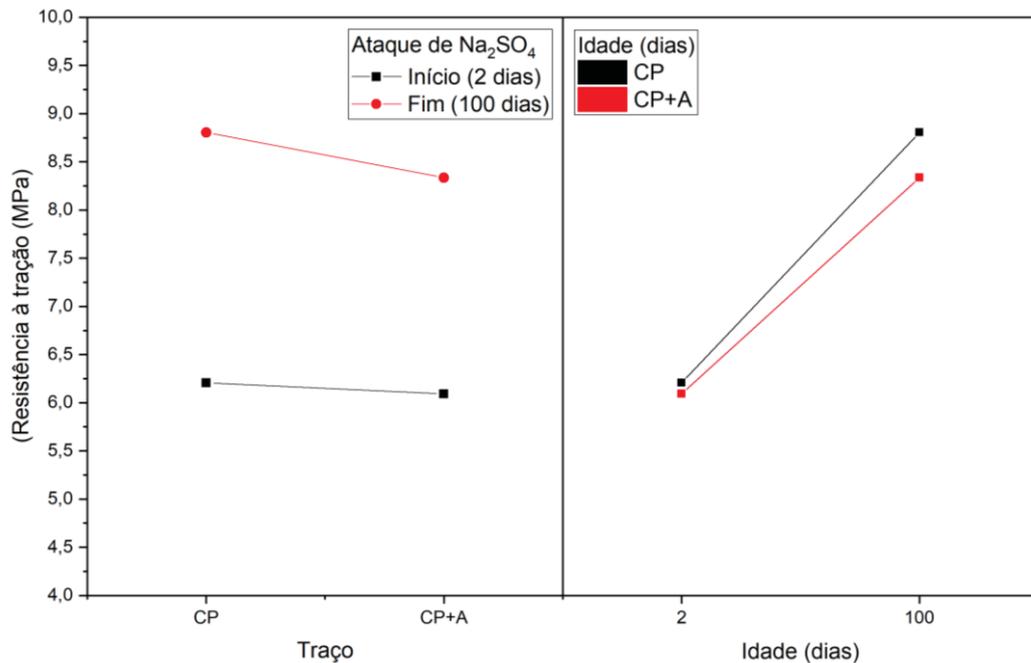
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.3 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.9 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE SULFATO DE SÓDIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F   | Valor P    |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-----------|------------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 622,12157          | 622,12157        | 344,0264  | 4,47814E-9 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 0,75603            | 0,75603          | 0,41808   | 0,53246    |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 47,6268            | 47,6268          | 26,3371   | 4,42905E-4 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 734,66286          | 244,88762        | 135,42016 | 2,14425E-8 |
| <b>Erro</b>            | 10                 | 18,08354           | 1,80835          | --        | --         |
| <b>Total corrigido</b> | 13                 | 752,7464           | --               | --        | --         |

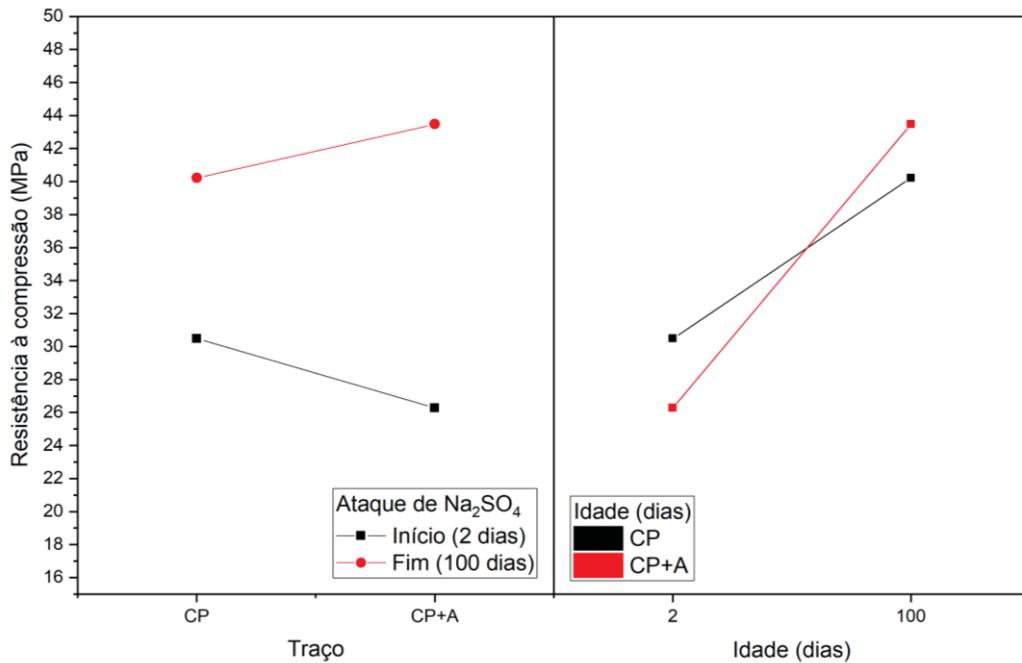
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.4 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.10 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 0,5408             | 0,5408           | 3,34809 | 0,14126 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 1,56645            | 1,56645          | 9,69788 | 0,03573 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,34445            | 0,34445          | 2,13249 | 0,21799 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 2,4517             | 0,81723          | 5,05949 | 0,07565 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,6461             | 0,16153          | --      | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 3,0978             | --               | --      | --      |

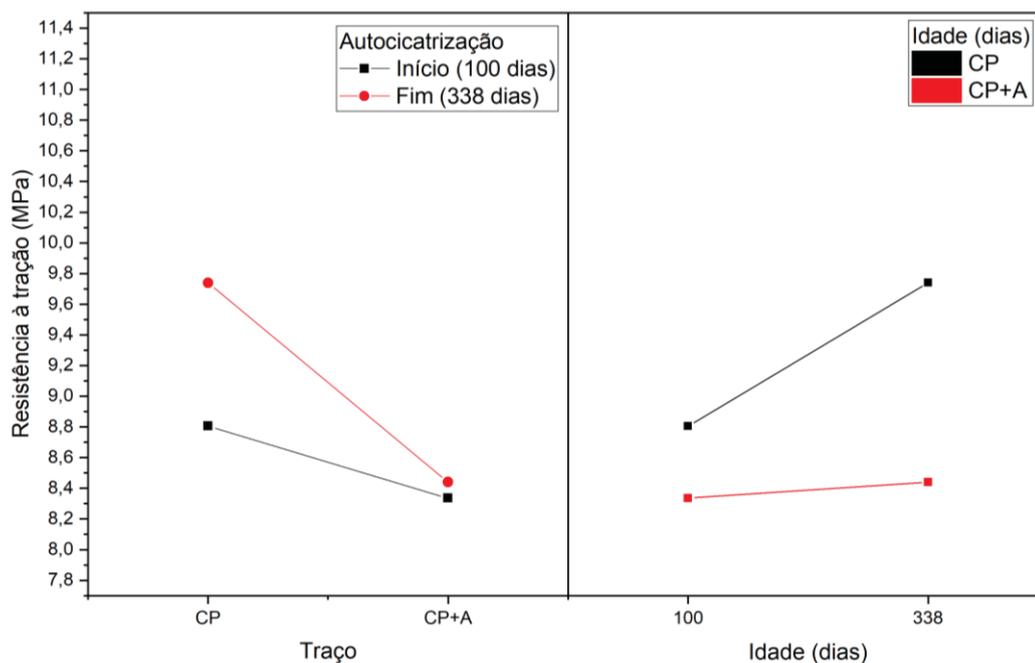
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.5 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.11 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F  | Valor P    |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|------------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 10,89818           | 10,89818         | 4,72884  | 0,05236    |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 24,93264           | 24,93264         | 10,81856 | 0,00722    |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 124,51296          | 124,51296        | 54,0276  | 1,44764E-5 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 155,48418          | 51,82806         | 22,48879 | 5,37065E-5 |
| <b>Erro</b>            | 11                 | 25,35079           | 2,30462          | --       | --         |
| <b>Total corrigido</b> | 14                 | 180,83497          | --               | --       | --         |

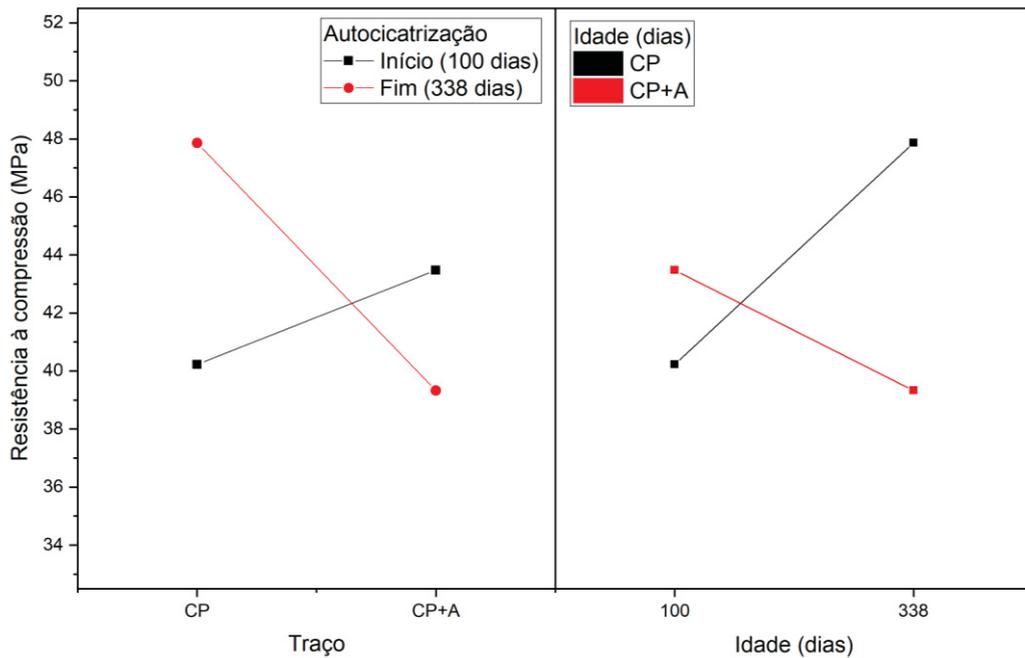
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.6 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.12 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F   | Valor P    |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-----------|------------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 12,12781           | 12,12781         | 212,44252 | 1,28873E-4 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 1,35301            | 1,35301          | 23,70068  | 0,00823    |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 1,00111            | 1,00111          | 17,53646  | 0,01383    |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 14,48194           | 4,82731          | 84,55989  | 4,49471E-4 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,22835            | 0,05709          | --        | --         |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 14,71029           | --               | --        | --         |

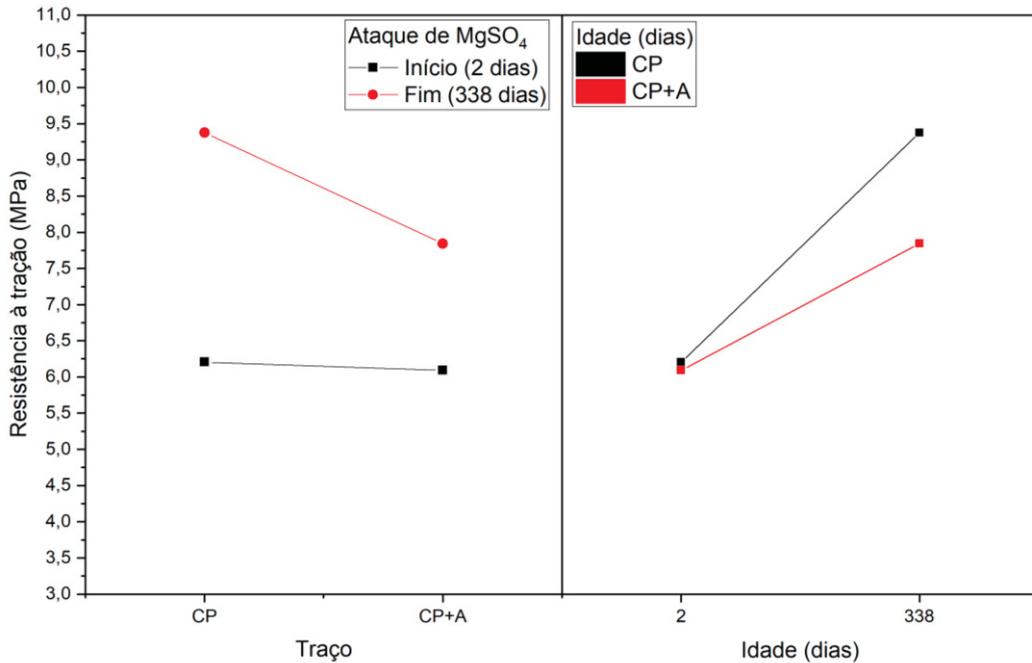
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.7 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CP EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.13 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F   | Valor P    |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-----------|------------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 471,60986          | 471,60986        | 134,39288 | 1,65746E-7 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 19,93063           | 19,93063         | 5,67956   | 0,0363     |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 12,9577            | 12,9577          | 3,69251   | 0,08093    |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 533,07809          | 177,6927         | 50,63642  | 9,99416E-7 |
| <b>Erro</b>            | 11                 | 38,60107           | 3,50919          | --        | --         |
| <b>Total corrigido</b> | 14                 | 571,67916          | --               | --        | --         |

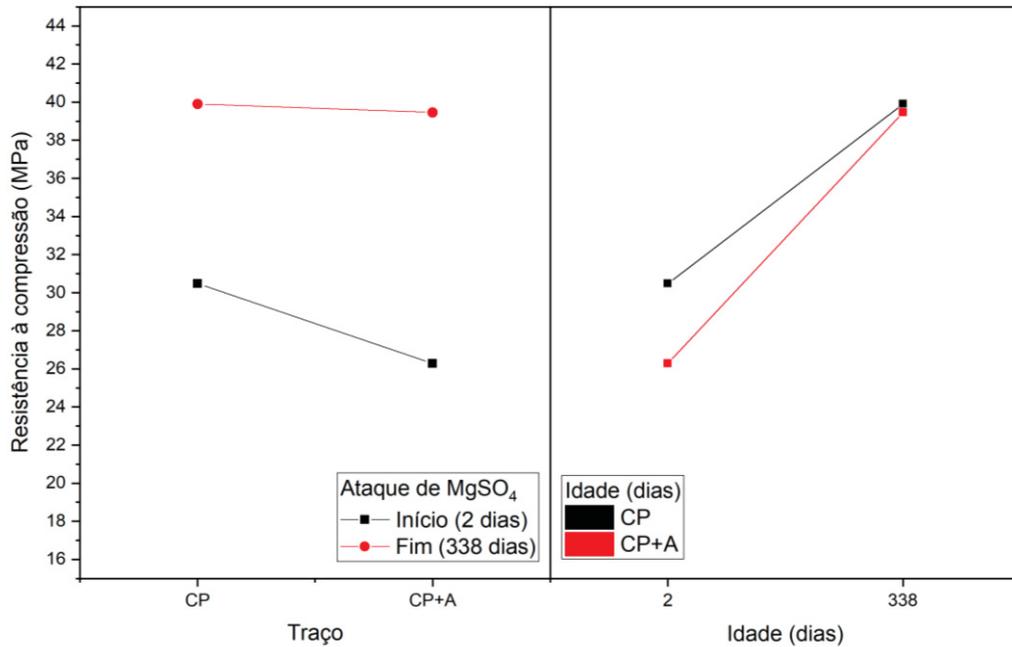
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.8 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CP EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.14 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 0,06845            | 0,06845          | 2,20629 | 0,21163 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 0,07605            | 0,07605          | 2,45125 | 0,19249 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,2738             | 0,2738           | 8,82514 | 0,04112 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 0,4183             | 0,13943          | 4,49423 | 0,09031 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,1241             | 0,03102          | --      | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 0,5424             | --               | --      | --      |

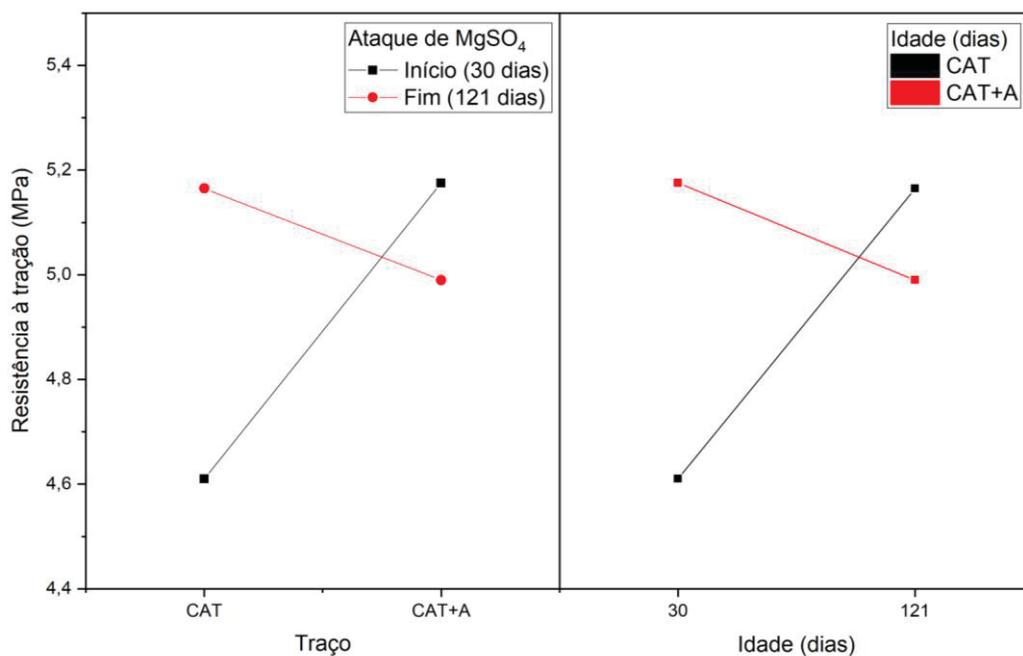
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.9 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.15 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 52,1284            | 52,1284          | 9,54033 | 0,00938 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 6,02702            | 6,02702          | 1,10304 | 0,31429 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 11,7649            | 11,7649          | 2,15316 | 0,16799 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 69,92032           | 23,30677         | 4,26551 | 0,02878 |
| <b>Erro</b>            | 12                 | 65,56805           | 5,464            | --      | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 15                 | 135,48837          | --               | --      | --      |

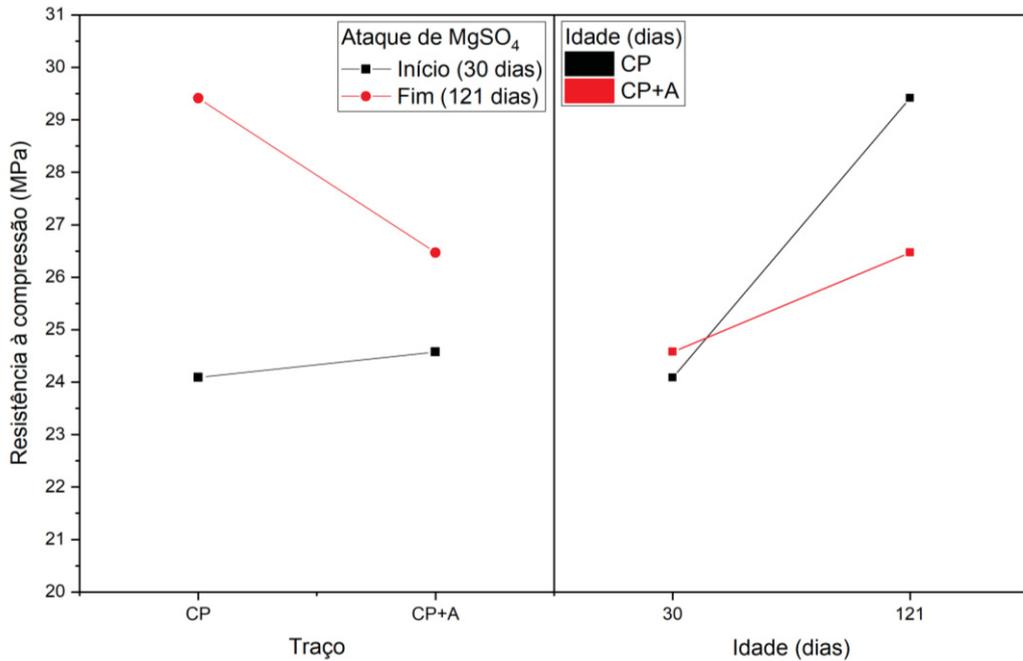
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.10 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.16 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F    | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 0,00361            | 0,00361          | 0,26538    | 0,63361 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 1,25E-5            | 1,25E-5          | 9,18274E-4 | 0,97728 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,06301            | 0,06301          | 4,62902    | 0,09782 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 0,06664            | 0,02221          | 1,63177    | 0,31638 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,05445            | 0,01361          | --         | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 0,12109            | --               | --         | --      |

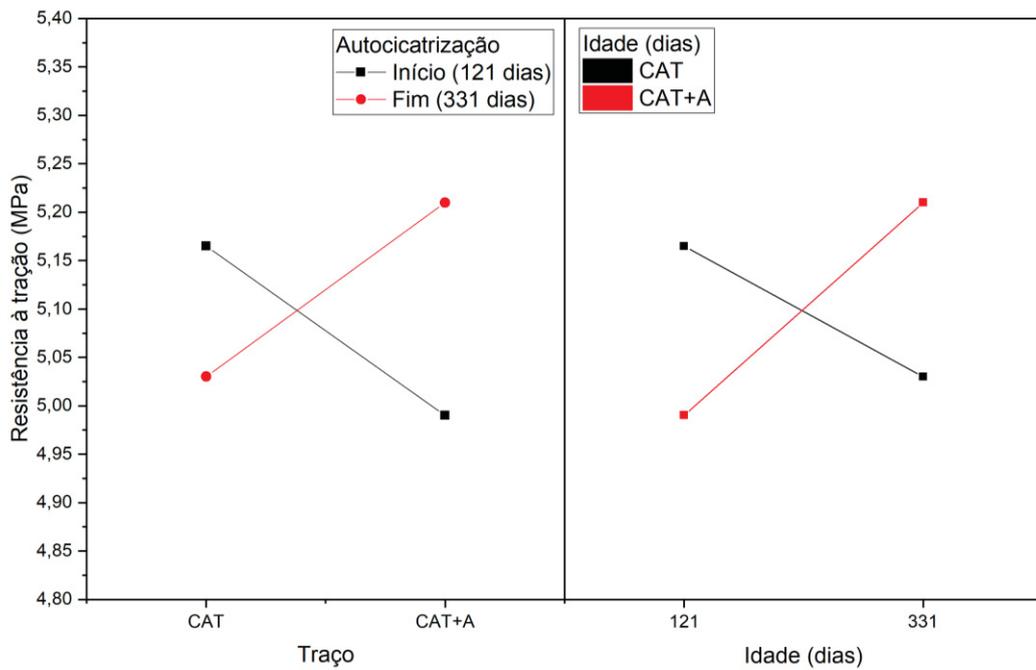
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.11 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.17 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 19,46316           | 19,46316         | 4,14601 | 0,06264 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 74,62779           | 74,62779         | 15,8971 | 0,00155 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 6,76445            | 6,76445          | 1,44095 | 0,2514  |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 109,50174          | 36,50058         | 7,7753  | 0,00317 |
| <b>Erro</b>            | 13                 | 61,02755           | 4,69443          | --      | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 16                 | 170,52929          | --               | --      | --      |

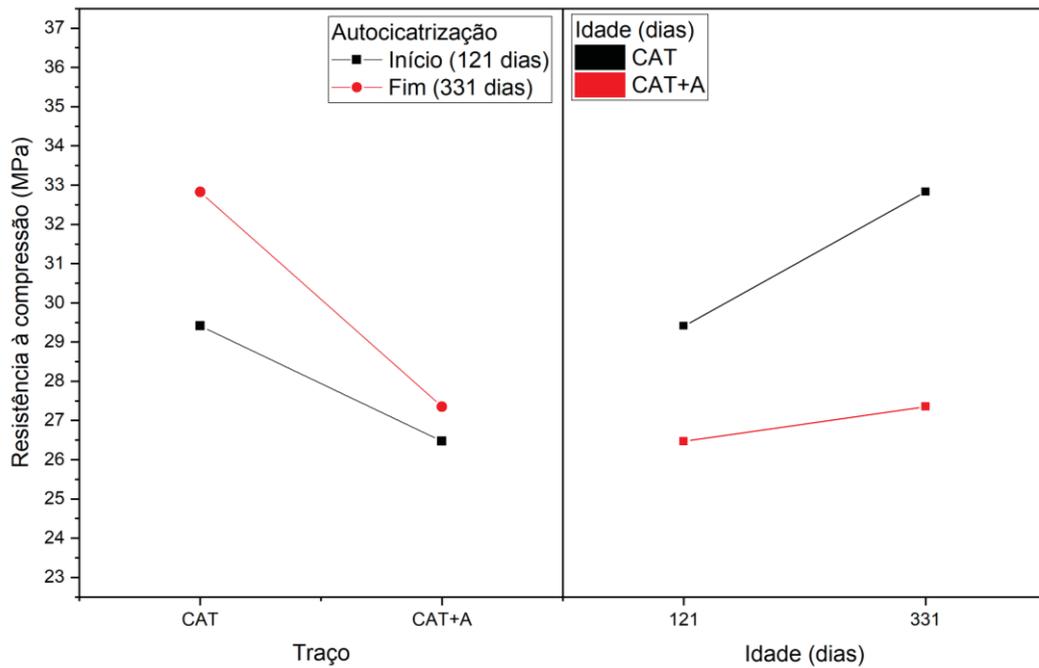
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.12 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CAT DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.18 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 0,73811            | 0,73811          | 6,9955  | 0,05729 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 0,01051            | 0,01051          | 0,09963 | 0,76805 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,27751            | 0,27751          | 2,63014 | 0,18017 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 1,02614            | 0,34205          | 3,24176 | 0,14282 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,42205            | 0,10551          | --      | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 1,44819            | --               | --      | --      |

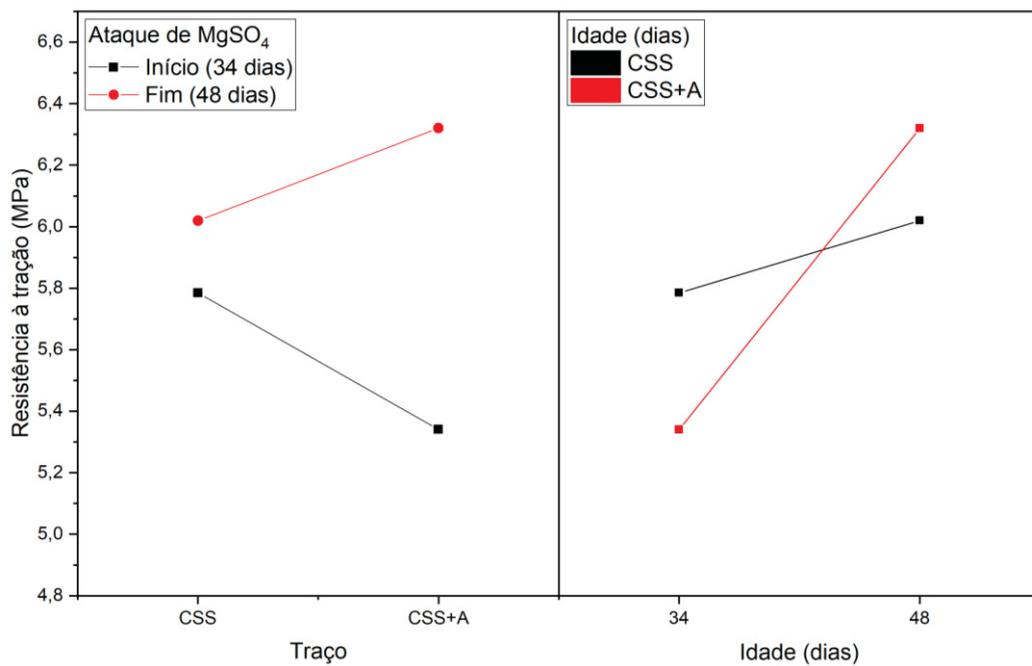
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.13 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.19 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS EM ATAQUE DE SULFATO DE MAGNÉSIO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F  | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 4,4786             | 4,4786           | 4,33635  | 0,06394 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 17,2865            | 17,2865          | 16,73744 | 0,00218 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 3,16251            | 3,16251          | 3,06207  | 0,1107  |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 23,98913           | 7,99638          | 7,74239  | 0,00578 |
| <b>Erro</b>            | 10                 | 10,32804           | 1,0328           | --       | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 13                 | 34,31717           | --               | --       | --      |

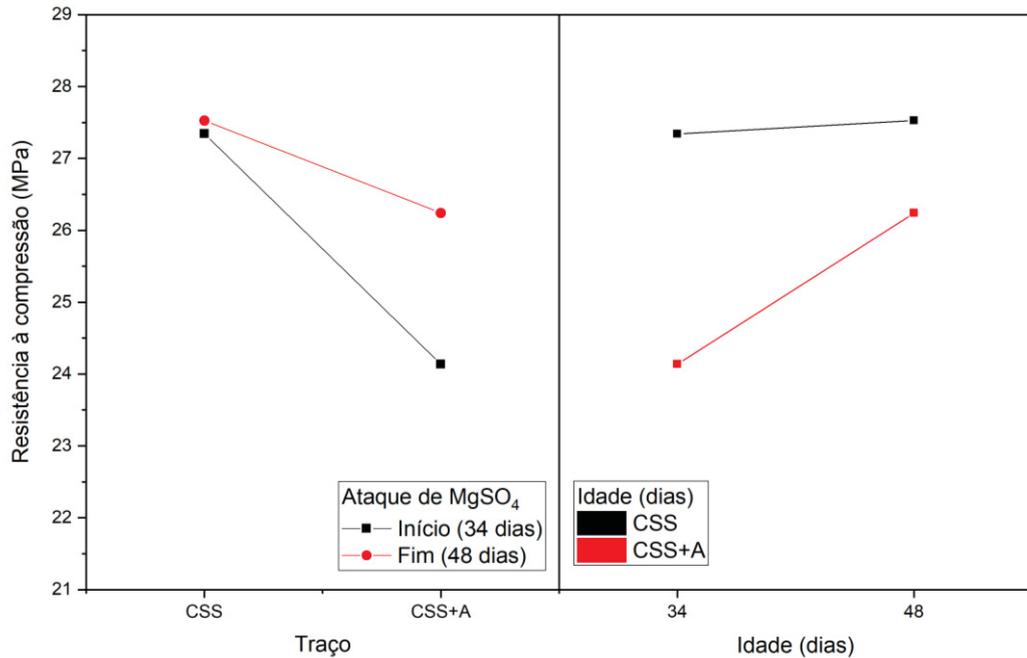
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) não são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.14 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS EM ATAQUE POR SULFATO DE MAGNÉSIO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.20 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F  | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 4,19051            | 4,19051          | 46,65846 | 0,0024  |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 0,00781            | 0,00781          | 0,08699  | 0,78272 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,11281            | 0,11281          | 1,25609  | 0,32513 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 4,31114            | 1,43705          | 16,00051 | 0,01081 |
| <b>Erro</b>            | 4                  | 0,35925            | 0,08981          | --       | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 7                  | 4,67039            | --               | --       | --      |

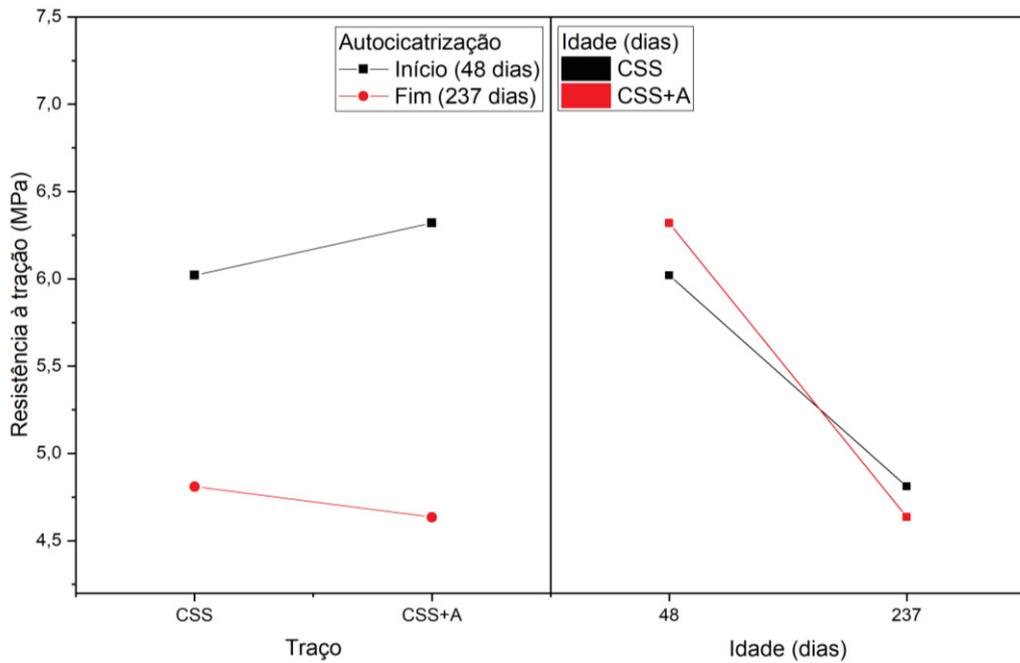
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.15 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).

TABELA A.21 – ANOVA: TESTE TUKEY PARA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO

|                        | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Médias quadradas | Valor F  | Valor P |
|------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|---------|
| <b>Idade (dias)</b>    | 1                  | 64,63525           | 64,63525         | 11,03182 | 0,00609 |
| <b>Traço</b>           | 1                  | 9,07636            | 9,07636          | 1,54914  | 0,23702 |
| <b>Interação</b>       | 1                  | 0,23473            | 0,23473          | 0,04006  | 0,84471 |
| <b>Modelo</b>          | 3                  | 69,60962           | 23,20321         | 3,96028  | 0,03557 |
| <b>Erro</b>            | 12                 | 70,30777           | 5,85898          | --       | --      |
| <b>Total corrigido</b> | 15                 | 139,91739          | --               | --       | --      |

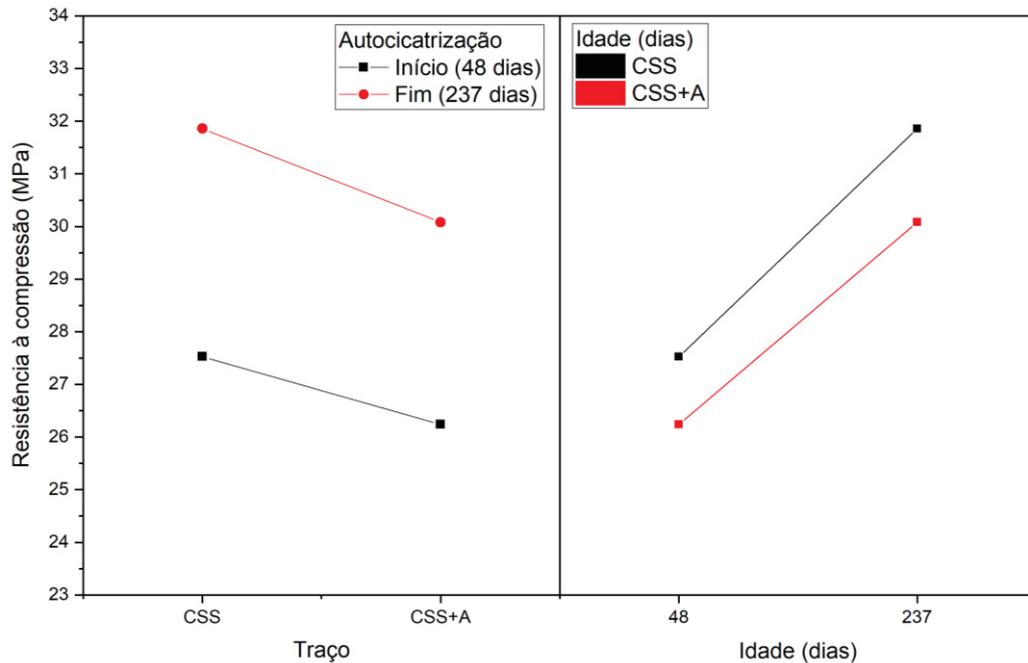
No nível 0,05, as médias de Idade (dias) são significativamente diferentes.

No nível 0,05, as médias de Traço não são significativamente diferentes.

No nível 0,05 a interação entre Idade (dias) e Traço não é significativa.

FONTE: A autora (2024).

FIGURA A.16 – INTERAÇÃO RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CSS DURANTE AUTOCICATRIZAÇÃO



FONTE: A autora (2024).