

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Construção Civil

Felipe Nogueira Torres

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E COLOIDAL NA DURABILIDADE
DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUBMETIDOS A ATAQUE POR SULFATOS**

Belo Horizonte

2023

Felipe Nogueira Torres

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E COLOIDAL NA DURABILIDADE
DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUBMETIDOS A ATAQUE POR SULFATOS**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da
Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial à obtenção do título de Mestre em
Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães

Belo Horizonte

2023

T693i

Torres, Felipe Nogueira.

Influência da adição de sílica ativa e coloidal na durabilidade de materiais cimentícios submetidos a ataque por sulfatos [recurso eletrônico] / Felipe Nogueira Torres. – 2023.

1 recurso online (135 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Aldo Giuntini de Magalhães.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 128-135.

1. Construção civil – Teses. 2. Materiais de construção – Teses.
3. Argamassa – Teses. 4. Cimento Portland – Teses. 5. Sílica – Teses.
6. Sulfato de sódio – Teses. 7. Sulfato de magnésio – Teses.
8. Resistência de materiais – Teses. I. Magalhães, Aldo Giuntini de.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 691(043)



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO

FELIPE NOGUEIRA TORRES

Realizou-se, no dia 25 de outubro de 2023 às 14:30 horas, via Plataforma Online, a defesa de dissertação intitulada INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA E COLOIDAL NA DURABILIDADE DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUBMETIDOS A ATAQUE POR SULFATOS, apresentada por FELIPE NOGUEIRA TORRES, número de registro 2020666108, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Construção Civil na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, à seguinte Comissão Examinadora: Prof. Aldo Giuntini de Magalhães - Orientador (UFMG), Prof. Fernando do Couto Rosa Almeida (UFMG) e Prof. Antônio Carlos dos Santos (Universidade Federal de Uberlândia - UFU).

A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 25 de outubro de 2023.

Documento assinado digitalmente
 ALDO GIUNTINI DE MAGALHAES
Data: 25/10/2023 17:37:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Aldo Giuntini de Magalhães (Doutor)

Fernando do Couto Rosa
Digitally signed by Fernando do Couto Rosa Almeida:36857996814
Almeida:36857996814 Date: 2023.10.25 17:16:29 -03'00'

Prof. Fernando do Couto Rosa Almeida (Doutor)

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO CARLOS DOS SANTOS
Data: 25/10/2023 17:22:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Antônio Carlos dos Santos (Doutor)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me abençoar em todos os dias da minha vida;

Aos meus queridos pais, os maiores torcedores da realização dos meus sonhos, presentes em todas as minhas conquistas, acreditaram e confiaram em mim independentemente da situação;

Aos meus amigos Eduardo, Luis e Omar, companheiros de whisky e de vida, sempre pude contar com vocês;

Ao meu orientador, professor Dr. Aldo Giuntini de Magalhães por não ter medido esforços para propiciar todas as condições para a realização deste trabalho;

A CAPES e a FAPEMIG pelo apoio financeiro recebido;

Ao Laboratório de Materiais Cimentícios da Escola de Engenharia da UFMG (LabMac) pelo fornecimento da infraestrutura necessária para realização dos ensaios;

Aos funcionários do Departamento de Materiais e Construção Civil da Escola de Engenharia da UFMG, em especial ao Ricardo Antônio Barbosa e ao Ederson Rafael Correa, pela constante assistência, amizade e tempo compartilhado durante a intensa rotina de laboratório;

Aos membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Cimentícios (LabMac), em especial aos amigos Eng. Renata Leal Henriques e Eng. Ruan Gustavo Resende Silva que contribuíram para tornar a UFMG minha segunda casa.

Aos colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da UFMG;

A todos vocês, minha eterna gratidão por todos os momentos compartilhados.

*“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar,
ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida,
que o mais importante é o decidir.”*

Cora Coralina

RESUMO

Um desafio recorrente na construção civil é a durabilidade das estruturas de concreto inseridas em meios agressivos. É comum nestes ambientes a presença de íons sulfato, os quais, reagem com os compostos hidratados da pasta de cimento endurecida. Estas reações deletérias tem como produto compostos expansíveis, podendo gerar tensões internas, fissurando a matriz cimentícia, permitindo a entrada de novos agentes agressivos. Uma das soluções encontradas para mitigar esses efeitos foi o uso de adições minerais no cimento. A presente pesquisa tem por objetivo comparar o comportamento de argamassas com a substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal, frente à degradação causada pelo ataque por sulfatos, por um período de exposição de 140 dias. Para isso, foi analisado e avaliado a variação dimensional, a variação de massa, a resistividade elétrica superficial, a resistividade volumétrica e as propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados. Neste trabalho, foram preparadas quatro misturas de argamassas: a de referência T-REF (CPV – ARI), a mistura T-10 onde houve a substituição do cimento Portland por sílica ativa no teor de 10% em relação a massa, T-10-1,5 (10% de sílica ativa + 1,5% de sílica coloidal) e T-10-2,5 (10% de sílica ativa + 2,5% de sílica coloidal). A composição do traço das argamassas teve fundamento na norma vigente NBR 13583 (ABNT, 2014), ou seja, produzidas em massa de 1,0:3,2 (aglomerante: areia normal brasileira); com relação água/aglomerante de 0,60. Os corpos de prova foram classificados em dois grupos: grupo A (seção quadrada de 25 mm de lado e 285 mm de comprimento) e grupo B (seção quadrada de 40 mm de lado e 160 mm de comprimento). As amostras do grupo A foram avaliadas as variações dimensionais lineares e de massa. Já as amostras do grupo B foram avaliadas as resistividades elétricas, as resistências à compressão e à tração na flexão. Para obtenção dos dados necessários, foram moldados 96 corpos de prova, 24 para cada tipo de mistura, 12 para cada grupo. As amostras foram expostas à três soluções distintas: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Os resultados demonstraram que somente através de um período de exposição estendido (20 semanas) foi possível a avaliação correta do comportamento dos cimentos frente ao ataque por sulfatos. A substituição parcial de cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal foi eficaz em mitigar o ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4). O mesmo não ocorreu no caso da exposição ao (MgSO_4), onde as amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram expansões superiores à 0,03%. Todas as amostras com substituição parcial do cimento Portland sofreram elevadas perdas de massa. O ensaio de variação volumétrica reforçou os dados obtidos no ensaio de variação de massa. Todas as amostras sofreram perdas significativas nas resistividades elétricas superficiais e volumétricas quando expostas as soluções agressivas de sulfatos. A resistência a compressão foi influenciada pela substituição por adições pozolânicas, já a resistência à tração na flexão não sofreu perdas significativas. Esta pesquisa demonstra que a substituição do cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal foi benéfica no caso do sulfato de sódio, porém ao sofrer os efeitos mais agressivos do sulfato de magnésio, as amostras se demonstraram inviáveis. Além disso, os ensaios complementares e a solução complementar (MgSO_4) provaram-se essenciais para a correta avaliação quanto a resistência do cimento ao ataque por sulfatos.

Palavra-Chave: ataque por sulfatos; sílica ativa; sílica coloidal; resistência mecânica; resistividade elétrica superficial e volumétrica.

ABSTRACT

A recurring challenge in civil construction is the durability of concrete structures inserted in aggressive environments. It is common in these environments the presence of sulfate ions, which react with the hydrated compounds of the hardened cement paste. These deleterious reactions produce expandable compounds as a product, which can generate internal tensions, cracking the cementitious matrix, allowing the entry of new aggressive agents. One of the solutions found to mitigate these effects was the use of mineral additions in cement. This research aims to compare the behavior of mortars with the partial replacement of Portland cement by silica fume and/or colloidal, against the degradation caused by the sulfate attack, for an exposure period of 140 days. For this, the dimensional variation, the mass variation, the surface electrical resistivity, the volumetric resistivity and the mechanical properties of the tested specimens were analyzed and evaluated. In this work, four mortar mixtures were prepared: the reference one T-REF (CPV - ARI), the T-10 mixture where Portland cement was replaced by silica fume at a content of 10% in relation to the mass, T-10-1, 5 (10% silica fume + 1.5% colloidal silica) and T-10-2.5 (10% silica fume + 2.5% colloidal silica). The composition of the mortar mix was based on current standards NBR 13583 (ABNT, 2014), that is, produced in a mass of 1,0:3,2 (binder: regular Brazilian sand); with a water/binder ratio of 0.60. The specimens were classified into two groups: group A (square section of 25 mm on a side and 285 mm in length) and group B (square section of 40 mm on a side and 160 mm in length). Samples from group A were evaluated for linear and mass dimensional variations. The samples from group B were evaluated for electrical resistivities, compressive strength and tensile in flexion strength. To obtain the necessary data, 96 specimens were needed, 24 for each type of mixture, 12 for each group. The samples were exposed to three different solutions: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. The results demonstrated that only through an extended exposure period (20 weeks), it was possible to correctly evaluate the behavior of cements against sulfate attack. The partial replacement of Portland cement by silica fume and/or colloidal was effective in mitigating the attack by sodium sulfate (Na_2SO_4). The same did not occur in the case of exposure to (MgSO_4), where samples T-10-1.5 and T-10-2.5 showed expansions greater than 0.03%. All samples with partial replacement of Portland cement suffered high mass losses. The volumetric variation test reinforced the data obtained in the mass variation test. All samples suffered significant losses in surface and volumetric electrical resistivities when exposed to aggressive sulfate solutions. The compressive strength was influenced by the replacement by pozzolanic additions, though the flexural tensile strength did not suffer significant losses. This research demonstrates that replacing Portland cement with silica fume and/or colloidal silica was beneficial in the case of sodium sulfate, however, when suffering the more aggressive effects of magnesium sulfate, the samples proved to be unviable. Furthermore, the complementary tests and the complementary solution (MgSO_4) proved to be essential for the correct assessment of the cement's resistance to sulfate attack.

Palavra-Chave: ataque por sulfatos; sílica ativa; sílica coloidal; resistência mecânica; resistividade elétrica superficial e volumétrica.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Mecanismo de ataque por sulfato de sódio..... | 30 |
| Figura 2.2 – Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio..... | 31 |
| Figura 2.3 – Resumo dos principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de sódio..... | 32 |
| Figura 2.4 – Resumo dos principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de magnésio..... | 34 |
| Figura 2.5 – Relação entre a taxa de expansão e o teor de C ₃ A presente no cimento..... | 35 |
| Figura 2.6 – Influência do teor de C ₃ A na velocidade de degradação do concreto, de acordo com a dosagem de cimento..... | 36 |
| Figura 2.7 – Tendência de expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio e sulfato de magnésio em diferentes concentrações..... | 40 |
| Figura 2.8 – Tendência de expansão de argamassas expostas à diferentes temperaturas.. | 41 |
| Figura 2.9 – Técnica de Wenner para as medidas de resistividade elétrica superficial do concreto..... | 43 |
| Figura 2.10 – Esquema elétrico para a determinação da resistividade elétrica volumétrica, segundo a NBR 9204:2012..... | 46 |
| Figura 2.11 – Resultados do ensaio de resistividade elétrica superficial para amostras de concreto contendo Cimento Portland CP III RS 40..... | 48 |
| Figura 2.12 – Relação entre o teor de umidade e a resistividade elétrica em concreto contaminado com sulfato..... | 51 |
| Figura 2.13 – Evolução da resistividade elétrica do concreto exposto a ciclos de molhagem e secagem com (a) água, (b) cloretos, (c) sulfatos e (d) cloretos e sulfatos..... | 52 |
| Figura 2.14 – Efeito da cinza de casca de arroz na resistividade elétrica do concreto..... | 53 |
| Figura 2.15 – Influência do tipo de cimento na resistividade elétrica superficial do concreto..... | 54 |
| Figura 3.1 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da sílica ativa.... | 62 |
| Figura 3.2 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da sílica coloidal..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.3 – Molde Grupo A..... | 66 |
| Figura 3.4 – Molde Grupo B..... | 67 |
| Figura 3.5 – T 25 easy clean control..... | 68 |
| Figura 3.6 – Forno Thermo Scientific Heratherm com temperatura constante de 40°C...69 | |
| Figura 3.7 – Esquema do ensaio de resistividade volumétrica..... | 77 |
| Figura 4.1 – Variação linear resultante de amostras expostas à solução de Na ₂ SO ₄ e MgSO ₄ pelo período de exposição de 8 semanas NBR 16697 (ABNT, 2018)..... | 81 |
| Figura 4.2 – Expansão resultante de amostras expostas à solução de Na ₂ SO ₄ | 83 |
| Figura 4.3 – Detalhe amostra de cimento CPV após 20 semanas de exposição à solução de Na ₂ SO ₄ | 84 |
| Figura 4.4 – Difrátograma de amostras com cimento CPV-ARI após exposição em hidróxido de cálcio e de Na ₂ SO ₄ | 85 |
| Figura 4.5 – Expansão resultante de amostras expostas à solução de MgSO ₄ | 86 |
| Figura 4.6 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação linear de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio..... | 88 |
| Figura 4.7 – Variação de massa resultante de amostras expostas à solução de Na ₂ SO ₄ | 89 |
| Figura 4.8 – Variação de massa resultante de amostras expostas à solução de MgSO ₄ | 91 |
| Figura 4.9 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação de massa de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio..... | 92 |
| Figura 4.10 – Variação volumétrica resultante de amostras expostas à solução de Na ₂ SO ₄ | 94 |
| Figura 4.11 – Variação volumétrica resultante de amostras expostas à solução de MgSO ₄ | 95 |
| Figura 4.12 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação volumétrica de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio..... | 97 |
| Figura 4.13 – Resistividade elétrica superficial de amostras expostas às soluções de Ca(OH) ₂ , Na ₂ SO ₄ e MgSO ₄ | 99 |
| Figura 4.14 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistividade elétrica superficial de argamassas expostas à soluções de Ca(OH) ₂ , Na ₂ SO ₄ e MgSO ₄ | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.15 – Resistividade volumétrica de amostras expostas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 104 |
| Figura 4.16 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistividade volumétrica de argamassas expostas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 106 |
| Figura 4.17 – Resistência à compressão de argamassas antes e após a exposição de 12 semanas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 109 |
| Figura 4.18 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à compressão de argamassas expostas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 111 |
| Figura 4.19 – Resistência à tração na flexão de argamassas antes e após a exposição de 12 semanas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 112 |
| Figura 4.20 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à tração na flexão de argamassas expostas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 | 113 |
| Figura 4.21 – Amostras T-REF após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 | 115 |
| Figura 4.22 – Detalhe amostra T-REF após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 | 116 |
| Figura 4.23 – Amostras T-REF após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 117 |
| Figura 4.24 – Amostras T-10 após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 | 117 |
| Figura 4.25 – Amostras T-10 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 118 |
| Figura 4.26 – Detalhe amostra T-10 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 118 |
| Figura 4.27 – Depósito de material no fundo do recipiente utilizado em amostras T-10 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 119 |
| Figura 4.28 – Amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 | 120 |
| Figura 4.29 – Amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 121 |
| Figura 4.30 – Detalhe amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4 | 122 |

Figura 4.31 – Depósito de material no fundo do recipiente utilizado em amostras de T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de MgSO_4122

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Severidade de exposição e recomendações para o ataque por sulfatos.... | 38 |
| Tabela 2.2 – Severidade de exposição com base no teor de sulfato em água (ppm).... | 39 |
| Tabela 2.3 – Critérios de avaliação da resistividade elétrica..... | 44 |
| Tabela 2.4 – Fator de forma para diferentes tipos de corpos de prova..... | 45 |
| Tabela 2.5 – Critérios de avaliação da resistividade volumétrica..... | 47 |
| Tabela 2.6 – Comparação de características químicas e físicas..... | 55 |
| Tabela 2.7 – Requisitos químicos e físicos da sílica ativa, segundo a NBR13956-1 (2012)..... | 56 |
| Tabela 3.1 – Caracterização Química do cimento CP V-ARI..... | 61 |
| Tabela 3.2 – Caracterização Física do cimento CP V-ARI..... | 61 |
| Tabela 3.3 – Análise físico-química da sílica ativa..... | 62 |
| Tabela 3.4 – Composição química da sílica ativa densificada..... | 63 |
| Tabela 3.5 – Caracterização da sílica coloidal..... | 64 |
| Tabela 3.6 – Frações Granulométricas da Areia NBR 7214 (ABNT, 2015)..... | 64 |
| Tabela 3.7 – Propriedades físicas e químicas do aditivo superplastificante..... | 65 |
| Tabela 3.8 – Quantidade em massa dos materiais utilizados nas argamassas de cimento contendo MS e NS..... | 66 |
| Tabela 3.9 – Ensaio realizados nas amostras de argamassa de acordo com a divisão de grupos..... | 66 |
| Tabela 3.10 – Consistência das argamassas..... | 68 |
| Tabela 3.11 – Composição das soluções..... | 71 |
| Tabela 3.12 – Esquema do período de avaliação do ensaio de ataque por sulfatos e troca de soluções do sistema..... | 72 |
| Tabela 3.13 – Amostras utilizadas na avaliação do ensaio de variação linear..... | 72 |
| Tabela 3.14 – Amostras utilizadas na avaliação do ensaio de resistência à compressão e à tração na flexão..... | 74 |
| Tabela 4.1 – Análise estatística (alfa=0,05) variação dimensional linear resultante.... | 89 |
| Tabela 4.2 – Análise estatística (alfa=0,05) variação de massa resultante..... | 93 |
| Tabela 4.3 – Análise estatística (alfa=0,05) variação volumétrica resultante..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.4 – Redução da resistividade elétrica superficial em amostras submetidas às soluções agressivas..... | 101 |
| Tabela 4.5 – Critérios de avaliação da resistividade elétrica..... | 101 |
| Tabela 4.6 – Redução da resistividade elétrica volumétrica em amostras submetidas às soluções agressivas..... | 106 |
| Tabela 4.7 – Análise estatística (alfa=0,05) variação resistividade volumétrica..... | 107 |
| Tabela 4.8 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à compressão..... | 111 |
| Tabela 4.9 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à tração na flexão..... | 114 |

LISTA DE UNIDADES

| | |
|-------------------------|---------------------------------|
| cm | Centímetro |
| % | Porcentagem |
| μm | Micrômetro |
| A | Ampère |
| cm^2 | centímetro quadrado |
| g | Gramma |
| g/cm^2 | grama por centímetro quadrado |
| g/cm^3 | grama por centímetro cúbico |
| GPa | Gigapascal |
| h | Hora |
| h | Hora |
| kg | Quilograma |
| kg/m^2 | quilograma por metro quadrado |
| kg/dm^3 | quilograma por decímetro cúbico |
| kPa | Kilopascal |
| kW | Quilowatt |
| m | metro |
| m^2 | metro quadrado |
| m^3 | metro cúbico |
| mA | Miliampère |
| ml | Mililitro |
| mm | Milímetro |
| MPa | Megapascal |

| | |
|--------|-----------------------|
| Mt/ano | megatoneladas por ano |
| N | Newton |
| ° | grau |
| °C | grau Celsius |
| Pa | Pascal |
| s | Segundos |
| V | Volts |
| W | Watt |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AASHTO | American Association of State Highway Transportation Official |
| ACI | American Concrete Institute |
| ARI | alta resistência inicial |
| AS | Australian Standard |
| CAA | Classes de agressividade ambiental |
| CEMBUREAU | European Cement Association |
| COPASA | Companhia de Saneamento de Minas Gerais |
| CP | cimento Portland |
| CPs | corpos de prova |
| DRX | difratometria de raio x |
| EAF | escória de alto forno |
| IBRACON | Instituto Brasileiro do Concreto |
| Máx. | máximo |
| MF | módulo de finura |
| MG | Minas Gerais |
| Min | mínimo |
| NBR | norma brasileira |
| NM | norma mercosul |
| PF | perda ao fogo |
| pH | potencial hidrogeniônico |
| RCFL | resíduo de concreto fresco por lavagem |
| SP | São Paulo |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------|--|
| Na_2O | óxido de sódio |
| % | porcentagem |
| θ | teta |
| < | menor |
| > | maior |
| \leq | menor ou igual |
| \geq | maior ou igual |
| AgNO_3 | nitrato de prata |
| Al_2O_3 | óxido de alumínio |
| C_2S | silicato bicálcico |
| C_3A | aluminato tricálcico |
| C_4AF | ferroaluminato tetracálcico |
| Ca | cálcio |
| CaCl_2 | cloreto de cálcio |
| CaO | óxido de cálcio |
| Cl | cloro |
| CO_2 | dióxido de carbono |
| C-S-H | silicato de cálcio hidratado |
| d/D | relação entre as dimensões do agregado |
| e^- | elétron |
| Fe_2O_3 | óxido de ferro |
| H_2O | hidróxido de hidrogênio ou água |

| | |
|---------------------------------|---|
| HCl | cloreto de hidrogênio ou ácido clorídrico |
| K ₂ O | óxido de potássio |
| MgO | óxido de magnésio |
| Na(OH) | hidróxido de sódio |
| Na ₂ O | óxido de sódio |
| NaCl | cloreto de sódio |
| SiO ₂ | dióxido de silício |
| SO ₃ | óxido sulfúrico ou trióxido de enxofre |
| Ca(OH) ₂ | hidróxido de cálcio |
| SO ₄ ²⁻ | ânion sulfato |
| Na ⁺ | cátion sódio |
| Mg ²⁺ | cátion magnésio |
| Na ₂ SO ₄ | sulfato de sódio |
| MgSO ₄ | sulfato de magnésio |
| CaSO ₄ | sulfato de cálcio |
| Al(OH) ₃ | hidróxido de alumínio |
| Mg(OH) ₂ | hidróxido de magnésio |
| M-S-H | silicato de magnésio hidratado |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 22 |
| 1.1 Objetivo geral | 24 |
| 1.2 Objetivos específicos | 24 |
| 1.3 Estrutura do trabalho | 25 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 26 |
| 2.1 O ataque por sulfatos | 26 |
| 2.1.1 Mecanismos de Deterioração do Ataque por Sulfatos..... | 30 |
| 2.1.2 Reações químicas no ataque por sulfatos..... | 33 |
| 2.1.3 Parâmetros que afetam o ataque por sulfatos..... | 35 |
| 2.1.3.1 Composição química do cimento Portland..... | 36 |
| 2.1.3.2 Permeabilidade e porosidade..... | 38 |
| 2.1.3.3 Concentração da solução agressiva..... | 39 |
| 2.1.3.4 Temperatura..... | 41 |
| 2.2 Resistividade elétrica superficial e volumétrica do concreto..... | 43 |
| 2.2.1 Parâmetros que afetam a resistividade elétrica..... | 48 |
| 2.2.1.1 Relação água/cimento..... | 49 |
| 2.2.1.2 Agregados..... | 50 |
| 2.2.1.3 Temperatura..... | 51 |
| 2.2.1.4 Íons sulfato..... | 52 |
| 2.2.1.5 Tipo e consumo de cimento..... | 53 |
| 2.3 Sílica ativa..... | 55 |
| 2.4 Sílica coloidal..... | 59 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 3.1 Materiais..... | 61 |
| 3.1.1 Cimento Portland..... | 62 |
| 3.1.2 Sílica ativa..... | 63 |
| 3.1.3 Sílica coloidal..... | 64 |
| 3.1.4 Agregado miúdo..... | 65 |
| 3.1.5 Água..... | 65 |
| 3.1.6 Aditivo..... | 66 |
| 3.2 Especificação dos traços adotados e produção dos corpos de prova..... | 66 |
| 3.3 Ataque por sulfatos..... | 71 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1 Métodos de avaliação para o ensaio de ataque por sulfatos..... | 73 |
| 3.4 Resistividade elétrica..... | 77 |
| 3.5 Análise estatística dos dados..... | 79 |
| 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS..... | 81 |
| 4.1 Variação dimensional linear..... | 82 |
| 4.2 Variação de massa..... | 90 |
| 4.3 Variação volumétrica..... | 94 |
| 4.4 Resistividade elétrica superficial..... | 99 |
| 4.5 Resistividade volumétrica..... | 105 |
| 4.6 Resistência à compressão..... | 109 |
| 4.7 Resistência à tração na flexão..... | 113 |
| 4.8 Inspeção visual..... | 115 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 124 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 128 |

1

INTRODUÇÃO

A construção civil está em constante evolução através da busca pela inovação, principalmente no seu material mais utilizado, o cimento Portland. Atualmente o principal desafio desse processo é a redução do consumo de recursos naturais e da emissão de poluentes. De acordo com The Global Cement Report™ - 13th Edition (2019) é estimado que o consumo mundial de cimento em 2019 cresceu para 4,08 bilhões de toneladas. O Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2022) registrou vendas de cimento de 64,7 Mt pelos produtores brasileiros de cimento em 2021, um aumento de 6,6%. Oito por cento de toda a emissão de gás carbônico no mundo é de responsabilidade somente da indústria de cimentos, segundo o instituto de pesquisa britânico Chatham House (LEHNE e PRESTON, 2018).

Uma das soluções encontradas para reduzir o consumo de cimento foi sua parcial substituição por adições minerais (materiais inertes (filler), materiais pozolânicos, cinzas volantes e escórias). Além de reduzir o custo final e melhorar a trabalhabilidade do concreto fresco, essas adições podem melhorar a resistência do concreto à fissuração térmica, reação álcali-agregado e ataque de sulfato.

Pozolana é definida como um material inorgânico, silicoso ou alumino-silicoso, que possui pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, porém quando dividida finamente e na presença de umidade, reage quimicamente com Ca(OH)_2 , formando compostos com propriedades cimentícias (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Os primeiros registros históricos do emprego de pozolana na construção civil se dá há cerca de 2000 anos, quando os romanos já utilizavam em suas construções uma cinza de origem vulcânica proveniente de Pozzuoli, Itália, conferindo o nome atualmente utilizado para classificar esse tipo de material (MASSAZZA, 1988).

A reação pozolânica apresenta 3 características que contribuem para a durabilidade da estrutura de concreto:

- Reação lenta, conseqüentemente as taxas de liberação de calor e ganho de resistência são lentos também;
- Consumo de cal durante a reação, contribuindo para durabilidade de estruturas em ambientes ácidos;
- Produtos de reação eficientes no preenchimento de vazios capilares, aumentando a resistência do sistema e diminuindo sua permeabilidade.

A sílica ativa e coloidal despertaram interesse nos pesquisadores devido à sua alta superfície específica e reatividade pozolânica, aprimorando propriedades do concreto como resistência mecânica e porosidade (Zhang, *et al.*, 2016; Sanjuán, *et al.*, 2015). A comunidade científica reconhece que a sílica ativa quando utilizada na proporção correta na substituição parcial do cimento, aumenta de forma significativa a durabilidade das estruturas de concreto (A.C.I. COMMITTEE 234,1995).

Devido ao reconhecimento científico da sílica ativa, também passou a ser estudada a sua forma nanoparticulada. Além da sílica coloidal, recentemente foram descobertos vários tipos de nanomateriais por meio do avanço da nanotecnologia, comumente definida como o controle da matéria baseado na manipulação de molécula por molécula. Alguns desses nanomateriais apresentaram boas aplicações na construção civil. De acordo com Li *et al.* (2018) a sílica coloidal devido ao seu alto grau de finura e alta reatividade pozolânica, tem atraído atenção da comunidade científica para o desenvolvimento dessa tecnologia no concreto.

Uma das principais formas de mitigar a emissão de gás carbônico pela produção de cimento se dá através do aumento da vida de serviço das estruturas de concreto. A durabilidade do concreto pode ser comprometida por aspectos físicos, químicos ou uma combinação destes.

O ataque por sulfatos pode ser entendido como uma série de reações químicas entre íons sulfato e compostos hidratados da pasta de cimento endurecida. De acordo com Mehta e Monteiro (2014) a degradação do concreto como resultado dessas reações causadas por íons sulfatos provenientes de fontes externas, podem se manifestar de duas formas distintas:

- Expansão e fissuração do concreto;
- Perda de massa e redução progressiva na resistência, devido à diminuição na coesão dos produtos de hidratação do cimento.

A compreensão científica é uma das etapas necessárias para confirmar a viabilidade do uso de novos materiais em conjunto com o cimento em escala industrial. Portanto, esta pesquisa tem como o principal questionamento a capacidade da sílica ativa e coloidal em contribuir para a durabilidade das estruturas frente à ação dos sulfatos.

1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem por objetivo geral avaliar a influência da incorporação de sílica ativa e coloidal, de forma conjunta ou separada, como substitutos parciais do cimento em argamassas submetidas a ambientes agressivos com a presença de íons sulfatos.

1.2 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos comparar e interpretar as diferenças de resistência ao ataque por sulfatos, por meio de argamassas produzidas, quanto aos seguintes aspectos:

- a) Avaliar os efeitos das adições incorporadas nas propriedades físico-mecânicas dos traços (resistência à compressão e à tração na flexão);
- b) Avaliar a durabilidade frente ao ataque por sulfatos através de 2 soluções agressivas, sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4);
- c) Mensurar a resistividade elétrica superficial dos traços produzidos pelo método dos quatro pontos (Wenner), a resistividade elétrica volumétrica pelo método de ensaio da ASTM C1876 (2019);

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho possui, além deste capítulo, que apresentou uma introdução justificando a escolha do tema, além dos objetivos gerais e específicos da pesquisa, outros cinco capítulos, os quais, serão descritos a seguir:

O capítulo 2, consiste em uma revisão bibliográfica, na qual se procura fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo, a partir das abordagens apresentadas por autores conceituados e trabalhos relevantes publicados em literaturas de referência, periódicos, dissertações, teses e normas técnicas.

No capítulo 3, apresenta-se o programa experimental a ser realizado neste trabalho, no qual estão descritos as variáveis, os materiais e os métodos empregados, no que se refere à definição das composições, produção das argamassas e descrição dos ensaios realizados, nos estados fresco e endurecido.

No capítulo 4, apresenta-se os resultados e as discussões em relação aos ensaios desenvolvidos ao longo do programa experimental. Também são apresentados os resultados da análise estatística de comparação de médias feita por meio do teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

No capítulo 5, apresenta-se as conclusões das análises realizadas, válidas às condições expostas ao longo desta pesquisa.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas e utilizadas como base para realização deste projeto de qualificação.

Ao longo de todo o texto, apesar das recomendações da NBR 14724 (ABNT, 2011), a identificação das figuras foi escrita da maneira clássica, ou seja, aparecerá em sua parte inferior recebendo uma numeração sequencial associada ao capítulo em que se encontra. Do mesmo modo, somente serão explicitadas as fontes de referências que não forem produzidas pelo autor, especificamente para este trabalho.

2

REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem por objetivo a apresentação de uma revisão da literatura a respeito da influência da sílica ativa e coloidal nas propriedades de compósitos cimentícios, quando há uma substituição parcial do cimento por essas adições minerais. Quanto a durabilidade, foi ressaltado o ataque por sulfatos, abordando sobre sua origem, classificações, mecanismos de deterioração e fatores que contribuem na mitigação das ações deletérias causadas no concreto.

Além disso, também são feitas considerações relacionadas aos ensaios de resistividade elétrica, suas características, aplicações e contribuições para a análise da durabilidade de estruturas de concreto de forma não destrutiva.

2.1 O ataque por sulfatos

O ataque por sulfatos se caracteriza como um conjunto de reações químicas entre íons sulfato e os produtos da hidratação da pasta de cimento. Sulfatos nas estruturas de concreto podem ser de origem interna ou externa. No caso de origem interna, as reações químicas ocorrem entre os produtos da hidratação do cimento e íons sulfatos provenientes do aglomerante, da água de amassamento ou de agregados contaminados (SKALNY *et al.*, 2002; LIMA, 2009; EL-HACHEM *et al.*, 2012; PEREIRA, 2015). De acordo com Campos *et al.* (2018), ataques de origem interna apresentam maior ocorrência através do uso de agregados contaminados com enxofre, os quais oxidam, impregnando a rede de poros do concreto com óxidos de enxofre. Um caso especial de ataque interno por sulfatos ocorre quando o concreto é exposto a temperaturas superiores a 60 °C por longos períodos de tempo, instabilizando assim etringita e formando a etringita tardia (THAULOW, 2004; BAUER *et al.*, 2006). Nesta pesquisa o enfoque será apenas no mecanismo de ataque externo, pois se trata da forma mais comum de ataque por sulfatos.

O ataque de origem externa ocorre quando há a entrada de íons sulfato presentes no ambiente agressivo na qual a estrutura de concreto se encontra, se movimentando gradativamente para o interior do material através da sua rede de poros (SANTHANAM *et al.*, 2002; NEVILLE, 2004). Os íons sulfatos podem ser provenientes da água do mar, de chuva ácida, de esgotos, dos rejeitos industriais, de lençóis freáticos e também mediante a ação antrópica (SOUZA, 2006). Os fertilizantes utilizados em terras agrícolas apresentam alto teor de sulfato de amônia. O ácido sulfúrico está presente em resíduos de fornos que utilizam combustíveis com elevadas taxas de enxofre, poços de mineração, pântanos e tubulação de esgoto (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Solos com a presença de minério da gipsita são grandes fontes de sulfato, devido à origem marinha dos sedimentos que formam esse tipo de solo, havendo grandes concentrações de sulfato de sódio e sulfato de magnésio (SOUZA, 2006). Skalny *et al.* (2002), revelam que diversos materiais utilizados na construção civil podem ser fontes de sulfato, entre eles o cimento, cinza volante, escória de alto forno e os agregados.

De acordo com Haynes *et al.* (2008) e Yoshida *et al.* (2010), são as características ambientais as responsáveis por determinar se o ataque externo é químico (formação de produtos expansivos, fissuração e desagregação do concreto) ou físico (formação de sais de sulfato nos poros, aumento de pressões internas e consequente descamação da superfície do concreto). O ataque químico se caracteriza por diversas reações químicas entre os sulfatos e os produtos de hidratação do cimento, resultando na alteração da composição da matriz cimentícia. O ataque físico normalmente ocorre na superfície do concreto, onde a solução de sulfato se encontra em diferentes condições de temperatura e umidade relativa, levando a frequente conversão cíclica de sais de sulfato de formas hidratadas a não hidratadas, resultando no aumento de volume (NAJJAR *et al.*, 2017).

De acordo com Brown (2002), a literatura reconhece 5 formas do ataque por sulfatos se manifestar:

- A forma clássica de ataque de sulfato, onde soluções contendo sulfatos dissolvidos penetram as estruturas dos poros do concreto. Quando se encontram na estrutura interna elas podem reagir com fontes de cálcio para formar gipsita e com fontes de alumina para eventualmente formar etringita. Tanto a gipsita quanto a etringita são produtos de volume até 2,2 vezes maior em relação aos compostos hidratados do cimento, gerando tensões internas na pasta, podendo ocasionar expansão, fissurações e decorrente deterioração da estrutura de concreto (HOOTON, 1993; AL-AKHRAS, 2006);
- A forma física, efeito comumente associado à recristalização de soluções contendo sais de sulfatos. Ocorre em regiões próximas à superfície do concreto, onde há a evaporação relativamente lenta da água, elevando as concentrações de íons sulfato, resultando na formação de cristais. Estes sais cristalinos apresentam maior volume quando comparados à sua forma dissolvida em meio aquoso, gerando expansão e degradação do concreto (TIPLER E MOSCA, 2006; BRUNETAUD *et al.*, 2012);
- A forma de ataque interno, relacionada à formação de etringita tardia. De acordo com Collepardi (2003), a etringita tardia só se forma após considerável endurecimento do concreto, geralmente se manifestando em concretos contendo cimentos de alta resistência inicial, cujo calor de hidratação pode ultrapassar os 70 °C, decompondo a etringita primária. Neste caso específico, a decomposição da etringita primária libera íons sulfatos, primeiramente absorvidos pelas estruturas de C-S-H e posteriormente reagem novamente quando dissolvidos por um meio aquoso, formando a etringita tardia. Geralmente essa forma de ataque interno se dá na zona de transição, apontada em muitas pesquisas como região mais frágil da estrutura interna da maioria dos concretos (TIPLER E MOSCA, 2006; MEHTA E MONTEIRO, 2014);
- A forma de ataque interno, associada à formação de fases AFm ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13-19 H_2O$);
- Formação de Taumasita, ocorre devido a ação simultânea do ataque por sulfatos e carbonatos, quando associados à umidade atmosférica e baixas temperaturas (< 10 °C), formam a taumasita ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$). Como resultado da decomposição do C-S-H para a formação da taumasita, há uma considerável perda de resistência e adesão (COLLEPARDI, 2003; CRAMMOND, 2003).

Os sais de sulfato comumente encontrados na natureza são listados a seguir, em ordem alfabética:

- Sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$: frequentemente utilizado na produção de papéis, na indústria têxtil e como agente coagulante em sistemas de tratamento de água e esgoto;
- Sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$: composto inorgânico utilizado como fertilizante na agricultura, contaminando solos e lençóis freáticos da região agrícola;
- Sulfato de cálcio $CaSO_4$: matéria prima na fabricação de giz escolar e gesso. Composto mineral encontrado na natureza na forma de cristal de anidrita e gipsita;
- Sulfato de cobre $CuSO_4$: utilizado para controle de fungos na agricultura e algicida no tratamento de águas;
- Sulfato de ferro $FeSO_4$: formado através da exposição ao ar de minerais como a marcassita e a pirita (oxidação), normalmente presentes em lençóis freáticos, solos e agregados;
- Sulfato de magnésio $MgSO_4$: normalmente encontrado em solos e lençóis freáticos devido ao seu emprego como corretor de deficiência de magnésio de solos. Também está presente em efluentes industriais e águas marinhas;
- Sulfato de potássio K_2SO_4 : frequentemente utilizado na adubação química e fertilizante para solos, portanto se encontra em solos e águas subterrâneas;
- Sulfato de sódio Na_2SO_4 : um dos sais de sulfatos mais comuns encontrados em solos, lagos, rios e lençóis freáticos. Utilizado no processamento de celulose, na produção de vidros, detergentes, corantes para tecido e em diversas aplicações industriais.

Portanto, a finalidade desta pesquisa é a análise do comportamento de argamassas em soluções contendo sulfatos de sódio e de magnésio, visto que são os mais encontrados na natureza. Esta análise se dará através da forma clássica de ataque por sulfatos, ou seja, íons sulfato provenientes de fontes externas, penetrando na pasta de cimento hidratada por meio da sua microestrutura porosa.

2.1.1 Mecanismos de Deterioração do Ataque por Sulfatos

O ataque por sulfatos se trata de um processo complexo, no qual há a deterioração do concreto, por isso inúmeras pesquisas foram desenvolvidas em torno do tema ao longo de várias décadas. Como resultado desse ataque, diversos mecanismos de degradação, como por exemplo, a fissuração, o deslocamento e a perda de resistência se manifestam em estruturas de concreto expostas aos íons sulfato (NAJJAR *et al.*, 2017).

O processo de deterioração do ataque por sulfatos externos envolve três etapas (SOUZA, 2006):

1. Ingresso de íons agressivos no interior do concreto, através da porosidade e permeabilidade do material;
2. Reações químicas entre sulfatos e produtos de hidratação do cimento, formando produtos expansivos (etringita e gipsita);
3. Deterioração e conseqüente perda de resistência da matriz cimentante.

Entretanto é importante ressaltar que segundo Schneider e Chen (1998); Santhanam (2001), no caso de ensaios laboratoriais, os fatores que têm maior influência na análise do ataque por sulfato são:

- A concentração da solução agressiva;
- Presença de um ou mais agentes agressivos;
- Temperatura;
- Ciclos de molhagem e secagem;
- Efeitos de tensões mecânicas;
- *pH*;
- Dimensões e forma dos corpos de prova;
- Critério de avaliação.

Santhanam *et al.* (2003) descreveram os mecanismos de ataque por sulfato de sódio. Onde, inicialmente há um período de baixa expansão da estrutura, independente do teor de sulfato e da temperatura da solução. Em seguida, na superfície, há o início da formação de gipsita e etringita, resultando na expansão da estrutura. Fissuras internas também são geradas devido a diferença de tensões presentes na superfície e no interior da amostra (quimicamente estável). Ao atingir o interior da estrutura, a solução agressiva reage com os produtos iniciais da hidratação do cimento, depositando gipsita nas fissuras já existentes, causando expansão e formação de uma nova região de fissuras. Essas reações ocorrem de forma progressiva até a deterioração total da amostra. Na Figura 2.1 está exemplificado o processo de deterioração pelo qual uma barra de argamassa sofre ao estar imersa em uma solução agressiva de sulfato de sódio.

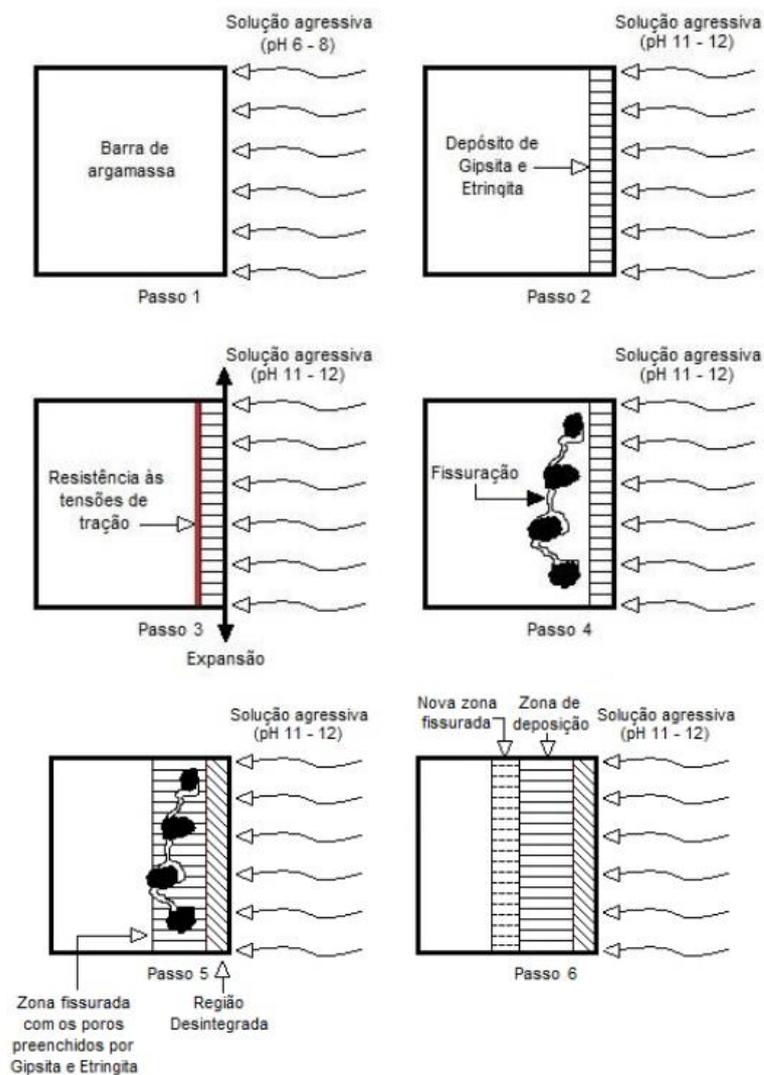


Figura 2.1 – Mecanismo de ataque por sulfato de sódio.

Fonte: Adaptado Santhanam *et al.* (2003).

Santhanam *et al.* (2003) também descreveram o caso de ataque por sulfato de magnésio. Onde, primeiramente devido à reação entre o hidróxido de cálcio e o íon magnésio, há a formação de uma camada de brucita na superfície da amostra. Logo em seguida forma-se uma subcamada de gipsita. Finalmente, há o ingresso da solução por meio da difusão, elevando a taxa de deterioração de forma contínua. Apesar da camada de brucita dificultar o ingresso de agentes agressivos, ela não consegue evitar a conversão de C-S-H em M-S-H, resultando na perda de resistência e deterioração da amostra. Na Figura 2.2 está exemplificado o processo de deterioração pelo qual uma barra de argamassa sofre ao estar imersa em uma solução agressiva de sulfato de magnésio.

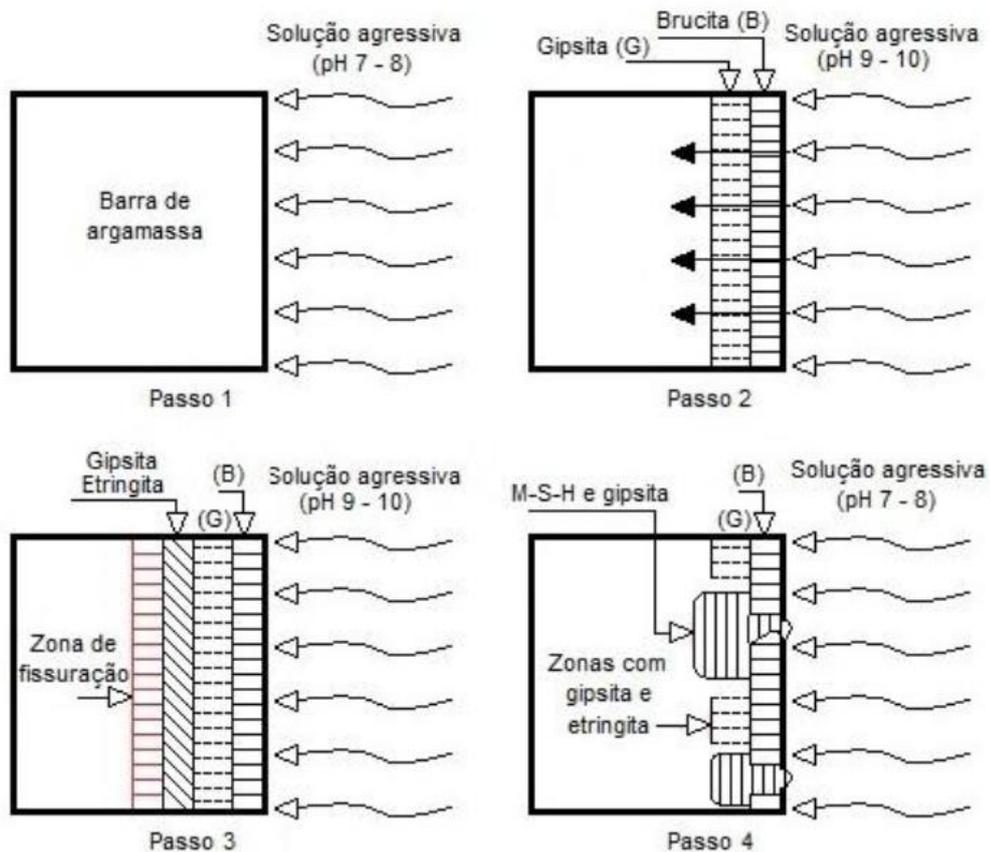


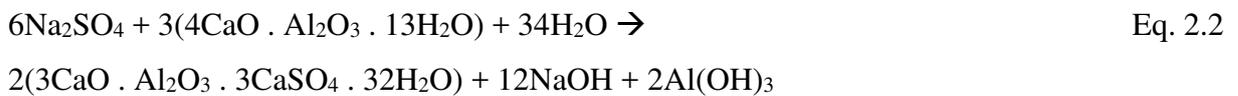
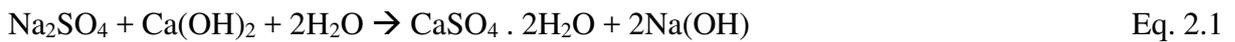
Figura 2.2 – Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio.

Fonte: Adaptado Santhanam *et al.* (2003).

2.1.2 Reações químicas no ataque por sulfatos

Segundo Gans (2017) cada sal apresenta seus próprios mecanismos de interação com a matriz cimentícia. Assim sendo, o ataque por sulfatos será diferente dependendo do cátion (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , etc...) de sua composição. Quanto à agressividade ao concreto, os sais contendo sulfato de maior importância são a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (FeSO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4).

O ataque por sulfato de sódio tem como característica duas reações principais: a formação de gipsita como produto da reação entre sulfato de sódio e hidróxido de cálcio (Equação 2.1) e a formação de etringita como produto da reação entre sulfato de sódio e aluminato de cálcio hidratado (Equação 2.2) (BHATTY e TAYLOR, 2006).



Na Figura 2.3 é apresentado de forma esquematizada os principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de sódio.

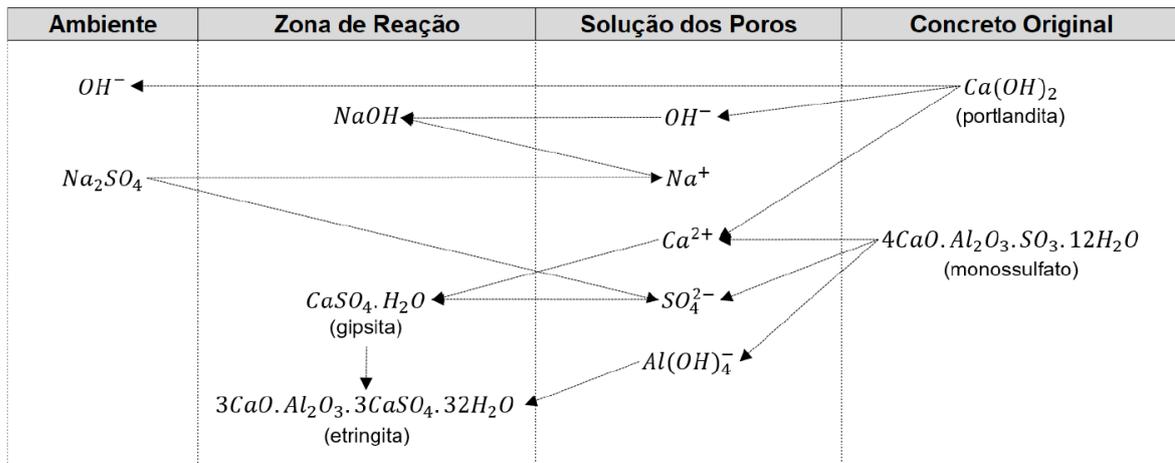
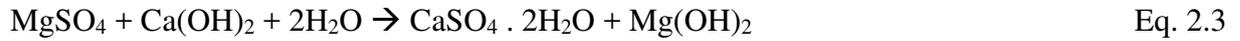


Figura 2.3 – Resumo dos principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de sódio.

Fonte: Adaptado Skalny *et al.* (2002).

De acordo com Skalny *et al.* (2002), no caso do ataque por sulfato de magnésio a primeira reação que ocorre é entre o sulfato e o hidróxido de cálcio da pasta (Equação 2.3), produzindo brucita e gipsita.



Quanto ao ataque por sulfato de magnésio, Santhanam *et al.* (2003) destacam a formação inicial de uma camada de brucita na superfície do concreto. Posteriormente, verifica-se a formação de uma sub camada de gipsita. Após a formação dessas camadas, ocorre a difusão da solução de sulfatos para o interior do concreto, causando um aumento constante na taxa de deterioração da pasta de cimento. Durante esse processo ocorre também a decomposição dos cristais de C-S-H em M-S-H como indicado na equação 2.4 (SILVA FILHO, 1994).



Segundo Mehta e Monteiro (2014) devido à desestabilização do C-S-H no sistema causado pelos íons Mg^{2+} , a possível formação de gipsita e etringita resultado das interações dos íons SO_4^{2-} , o ataque por sulfato de magnésio é o mais severo no concreto. O sulfato de magnésio também pode reagir com o C-S-H formando brucita, gipsita e sílica gel (Equação 2.5).



Na Figura 2.4 é apresentado de forma esquematizada os principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de magnésio.

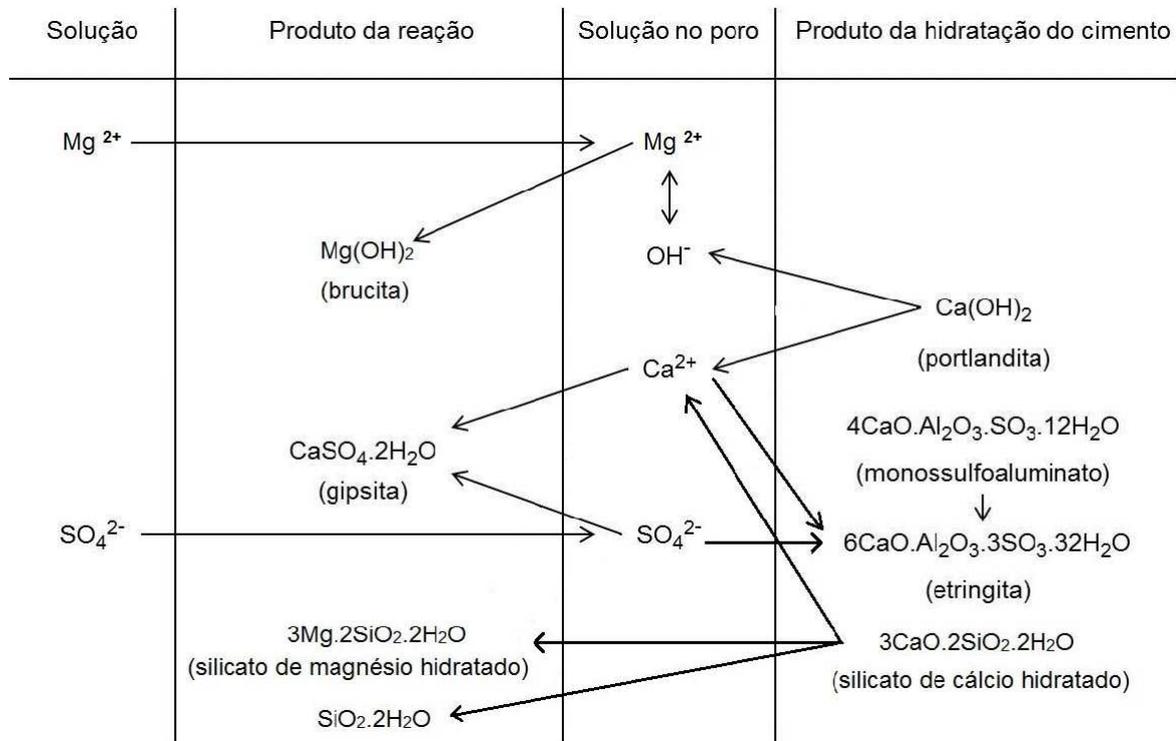


Figura 2.4 – Resumo dos principais compostos e etapas das reações presentes no ataque por sulfato de magnésio.

Fonte: Adaptado Skalny *et al.* (2002).

2.1.3 Parâmetros que afetam o ataque por sulfatos

De acordo com Skalny *et al.* (2002), há vários aspectos que influenciam a ocorrência do ataque por sulfatos: composição e distribuição dos elementos deletérios, profundidade e fluxo das águas contaminadas, materiais empregados na fabricação do concreto, dentre outros.

A seguir, alguns destes parâmetros serão discutidos.

2.1.3.1 Composição química do cimento Portland

Segundo a norma NBR 5737 (ABNT, 1992), para um cimento Portland ser considerado resistente a sulfatos, ele deve atender no mínimo uma das seguintes condições:

- Teor de $C_3A \leq 8\%$ e teor de adições carbonáticas $\leq 5\%$;
- Adição de 60 a 70 % de escória de alto forno;
- Adição de 25 a 40% de material pozolânico;
- Comprovada resistência a sulfatos a partir de ensaios de longo prazo.

No caso das normas europeias EN 196 (EN, 2016) e EN 197 (EN, 2011) definem um teor de $C_3A \leq 3\%$ $Al_2O_3 \leq 5\%$. Já a norma americana ASTM C1157 (ASTM, 2003), estabelece que a soma dos teores de C_3A e C_4AF não ultrapasse 25%, além do limite de $C_3A \leq 5\%$.

Diversos pesquisadores apontam a direta correlação entre a redução do teor de C_3A presente no concreto e a redução na taxa de degradação causada pelo ataque por sulfatos (TIKALSKY *et al.*, 2002), como mostra a Figura 2.5.

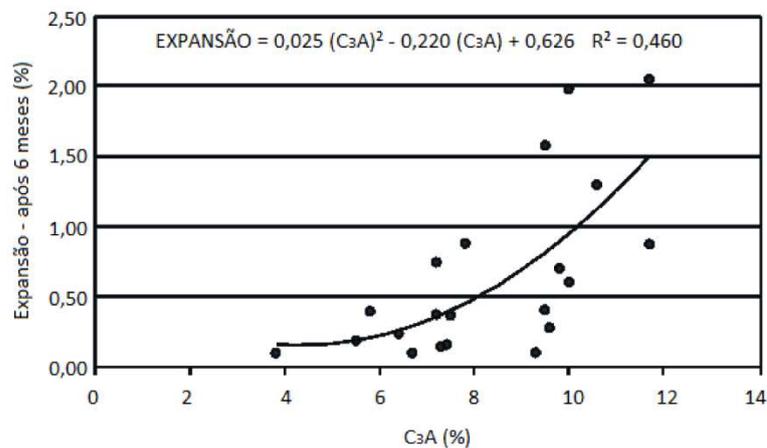


Figura 2.5 – Relação entre a taxa de expansão e o teor de C_3A presente no cimento.
Fonte: Adaptado (TIKALSKY *et al.*, 2002)

No caso de concentrações de SO_4^{2-} elevadas, cimentos com teores de C_3A próximos ou acima de 12% apresentam baixa resistência e a degradação pode ser elevada, já os com teores abaixo de 9% usualmente apresentam bom desempenho quanto à resistência aos sulfatos (TIKALSKY *et al.*, 2002; TOSUN-FELEKOGLU, 2012; HOSSACK e THOMAS, 2014).

Os materiais pozzolânicos tem a capacidade de melhorar algumas propriedades químicas e inerentes do concreto, por isso são considerados materiais importantes na durabilidade do concreto exposto ao sulfato. Essa contribuição pode ser explicada através de dois mecanismos principais: o efeito de diluição (reduzir o teor de C_3A do aglomerante, pois substituem parcialmente o cimento Portland) e o efeito pozzolânico (formação de gel C-S-H). O resultado da ação pozzolônica é uma matriz menos permeável, consumo do excesso de hidróxido de cálcio, tornando-o indisponível para a reação com sulfatos, a qual produz etringita e gipsita (AL-AMOUDI, 1999).

Apesar das pesquisas citadas acima, de acordo com Mehta e Monteiro (2014) a medida que há um aumento no consumo de cimento, reduz-se a influência dos aluminatos na velocidade de degradação do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014), como demonstrado na Figura 2.6.

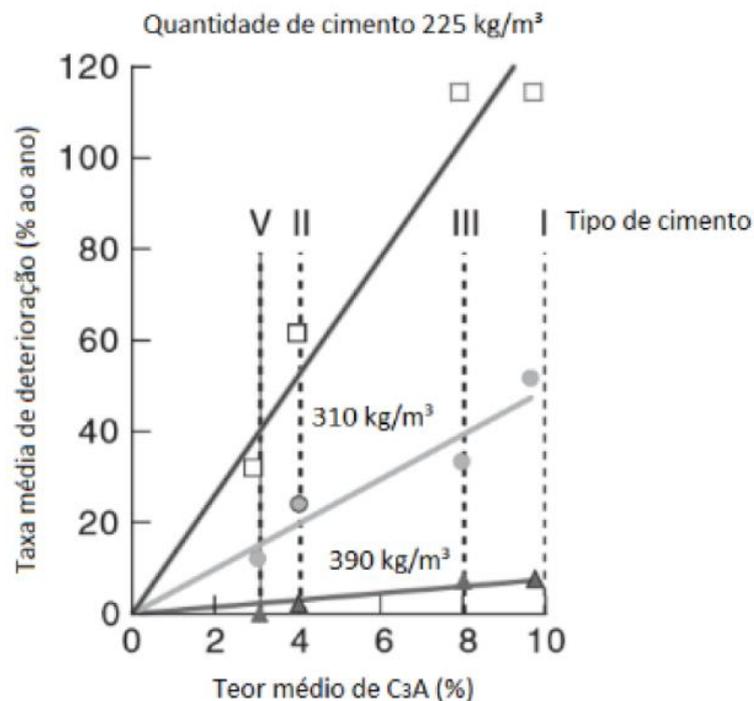


Figura 2.6 – Influência do teor de C_3A na velocidade de degradação do concreto, de acordo com a dosagem de cimento.

Fonte: Adaptado (MEHTA e MONTEIRO, 2014)

Portanto, esse não deve ser o único parâmetro analisado com o intuito de mitigar a ação dos sulfatos na estrutura de concreto. Somente a redução do teor de C_3A não é capaz de inibir a formação de gipsita (BROWN e BADGER, 2000). É importante apontar que o C_3S e o C_4AF , também exercem um papel importante na durabilidade do concreto. De acordo com Aleksic (2010), a hidratação do C_3S libera três vezes mais portlandita, em comparação ao C_2S , disponibilizando maiores quantidades de hidróxidos de cálcio para as reações com os íons sulfato. Tanto o C_3A quanto o C_4AF são responsáveis pela formação de etringita com ferro e alumínio, porém o C_4AF gera uma quantidade consideravelmente menor (SOUZA, 2006).

De acordo com Rasheeduzzafar *et al.* as principais razões para o aumento do ataque por sulfatos devido à relação C_3S/C_2S e à quantidade de $Ca(OH)_2$ produzida na hidratação do cimento são:

- A solubilidade dos aluminatos de cálcio hidratados expansivos é reduzida significativamente em um ambiente de cal saturada, tornando assim a reação do sulfato topoquímica e expansiva por natureza;
- Em altas concentrações de hidroxila, devido ao alto teor de $Ca(OH)_2$, a etringita formada é microcristalina, sendo capaz de adsorver grandes quantidades de água na superfície, causando considerável expansão destrutiva.
- O $Ca(OH)_2$ aprimorado resulta em maior formação de gesso, causando redução na resistência e rigidez do concreto.

2.1.3.2 Permeabilidade e porosidade

De acordo com Mehta e Monteiro (2014) a qualidade do concreto, especificamente com uma baixa permeabilidade, é a melhor proteção contra o ataque por sulfatos. Uma espessura adequada do concreto, altos teores de cimento, baixa relação água/cimento (a/c), executar de forma adequada a compactação e processo de cura da pasta de cimento, são alguns dos fatores importantes para garantir uma baixa permeabilidade. É importante ressaltar que estes procedimentos devem ser empregados tanto para impossibilitar o ingresso dos agentes agressivos, como para reduzir a porosidade do concreto, uma vez que a expansão dos produtos expansivos da hidratação do cimento se desenvolvem neste espaço (SOUZA, 2006).

2.1.3.3 Concentração da solução agressiva

Dentre os parâmetros que afetam o ataque por sulfatos, a concentração da solução agressiva cujo concreto está exposto é de grande importância. Deste modo, a ABNT NBR 12.655 (2015) e a ACI Building Code 318-19 classificam o ataque por sulfatos em diferentes graus de severidade, descrevendo as exigências a serem seguidas de acordo com a severidade de ataque (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A Tabela 2.1 mostra alguns destes requisitos quando há a possibilidade de interação com soluções contendo íons sulfato.

Tabela 2.1 – Severidade de exposição e recomendações para o ataque por sulfatos.

| Norma Técnica | Severidade de exposição | Teor de sulfato no solo (% em massa) | Quantidade de sulfato em água (ppm) | Máxima relação a/c em massa | Resistência mínima à compressão (Mpa) |
|--------------------------|--------------------------------|---|--|------------------------------------|--|
| NBR 12.655 | Fraca | 0 - 0,1 | 0 - 150 | --- | --- |
| | Moderada | 0,1 - 0,2 | 150 - 1500 | 0,5 | 35 |
| | Severa | > 0,2 | > 1500 | 0,45 | 40 |
| Norma Técnica | Severidade de exposição | Teor de sulfato no solo (% em massa) | Quantidade de sulfato em água (ppm) | Máxima relação a/c em massa | Tipo de cimento |
| ACI Building Code 318-19 | Negligenciável | 0 - 0,1 | 0 - 150 | Sem restrição | Sem restrição |
| | Moderada | 0,1 - 0,2 | 150 - 1500 | 0,5 | Portland ASTM Tipo II; Portland com escória; Portland Pozolânico |
| | Severa | 0,2 - 2 | 1500 - 10000 | 0,45 | Portland ASTM Tipo V |
| | Muito severa | > 2 | > 10000 | 0,45 | ASTM Tipo V + Adição Pozolânica |

Fonte: Adaptado (ABNT NBR 12.655, 2015; MEHTA e MONTEIRO, 2014)

Há também normas internacionais as quais classificam os diferentes graus de severidade de exposição por sulfatos (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Severidade de exposição com base no teor de sulfato em água (ppm).

| Norma Técnica | Severidade de exposição | Quantidade de sulfato em água (ppm) |
|---------------------------------------|--------------------------------|--|
| Bureau of Reclamation Concrete Manual | Negligenciável | 0 - 150 |
| | Fraca | 150 - 1500 |
| | Moderada | 1500 - 10000 |
| | Forte | > 10000 |
| CSA A23.1 | S-3 moderada | 150 - 1500 |
| | S-2 forte | 1500 - 10000 |
| | S-1 muito forte | > 10000 |
| EN206-1 | Ligeiramente agressiva | 200 - 600 |
| | Moderadamente agressiva | 600 - 3000 |
| | Altamente agressiva | 3000 - 6000 |

Fonte: Adaptado (Bureau of Reclamation, 1992; CSA A23.1, 2019; EN206-1, 2007)

Segundo Santhanam *et al.* (2002) inicialmente as expansões causadas pelo ataque por sulfatos, independentemente da concentração da solução agressiva, apresentam comportamento semelhante. Porém, após um período de exposição, a agressividade do ataque por sulfatos se mostra mais elevada conforme há um aumento na concentração da solução. A Figura 2.7 demonstra os resultados obtidos por Santhanam *et al.* (2002), quanto as tendências de expansão de argamassas de cimento Portland ao serem submetidas à soluções agressivas de sulfato de sódio e de magnésio com diferentes teores.

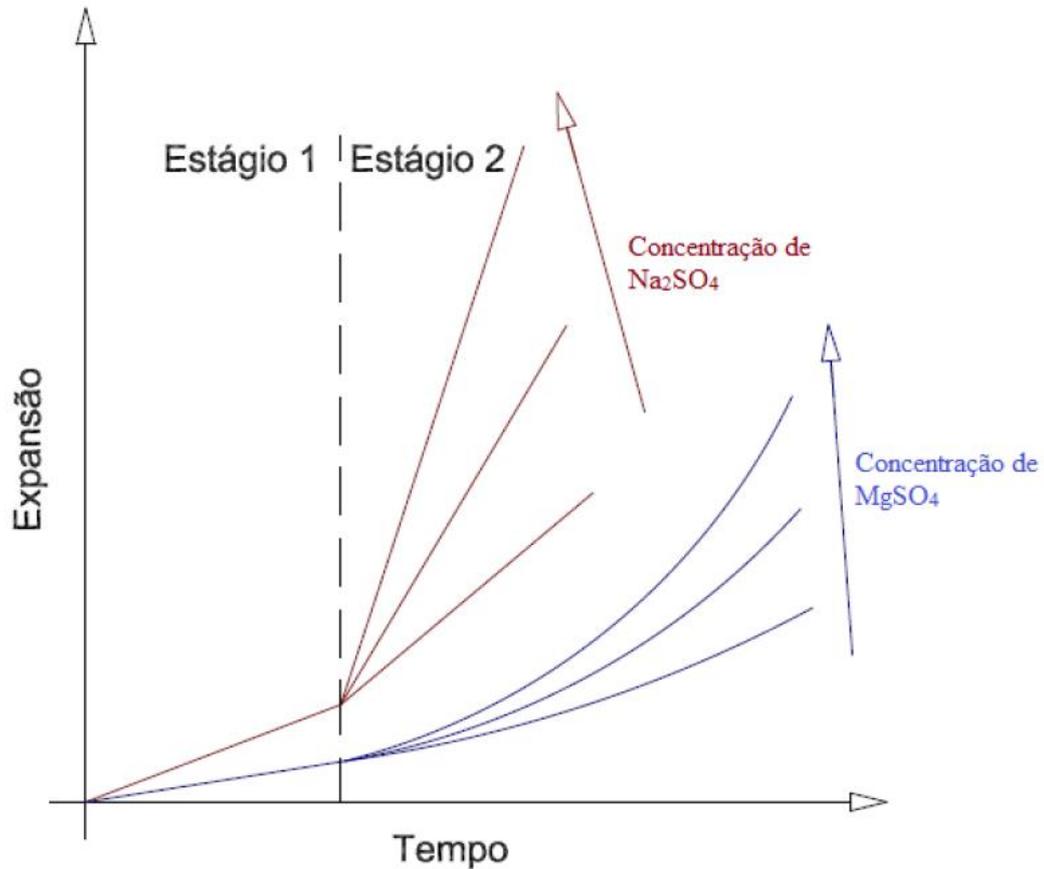


Figura 2.7 – Tendência de expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio e sulfato de magnésio em diferentes concentrações.

Fonte: Adaptado (SANTHANAM *et al.*, 2002)

2.1.3.4 Temperatura

Muitas pesquisas vem sendo realizadas com o intuito de investigar a correlação entre a diminuição da temperatura e a taxa de deterioração da matriz cimentícia por ataque de sulfatos, frequentemente relacionada à formação de taumasita (HARTSHORN *et al.*, 2002; BROWN *et al.*, 2003; SIBBICK *et al.*, 2003; RAMEZANIANPOUR e HOOTON, 2013; HOSSACK e THOMAS, 2015). Entretanto, segundo Sahu *et al.* (2002), Crammond (2003) e Irassar (2008) há a formação de taumasita mesmo em temperaturas de cerca de 20 ° C. De acordo com Santhanam *et al.* (2002), a formação de etringita e gipsita também sofrem influência da variação da temperatura, podendo acelerar ou retardar sua produção diante do ataque por sulfatos. Na Figura 2.8 podemos observar a tendência da expansão de barras de argamassa quando expostas à diferentes temperaturas (Santhanam *et al.* 2002).

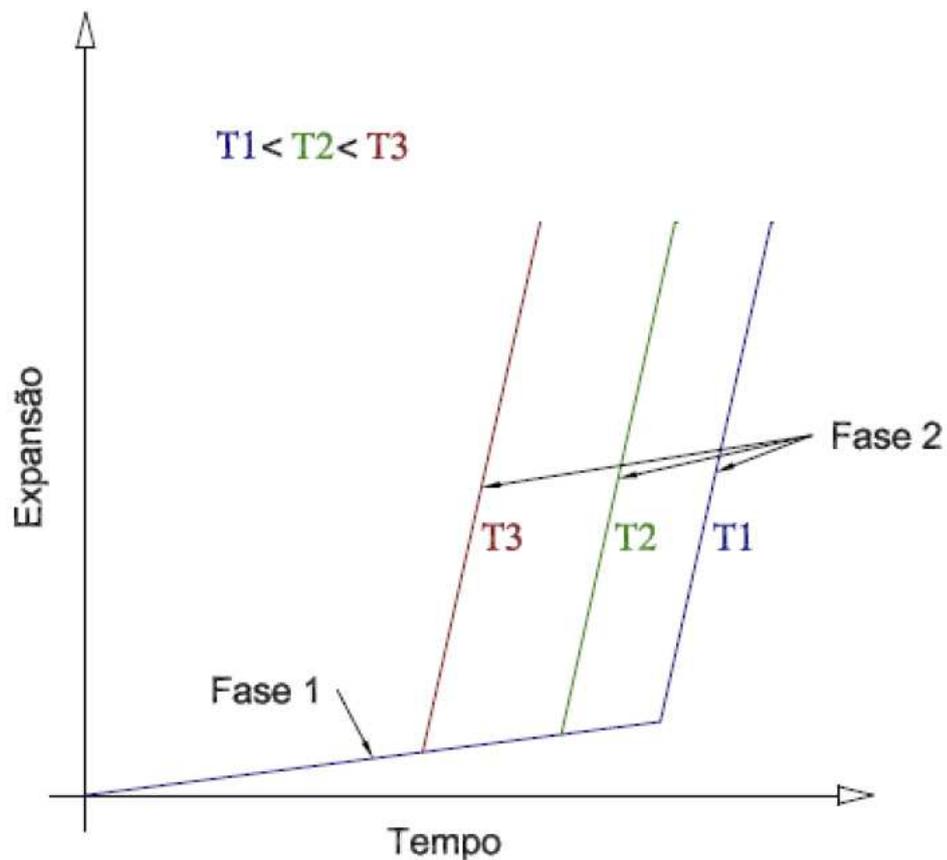


Figura 2.8 – Tendência de expansão de argamassas expostas à diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptado (SANTHANAM *et al.*, 2002)

Por isso, o aumento da temperatura pode ser aplicado em ensaios laboratoriais com o objetivo de acelerar os métodos de indução do ataque por sulfatos, devido a lentidão do processo de deterioração do concreto quando exposto a esse tipo de ataque. Entretanto, não é possível ultrapassar a temperatura limite de 60 °C, pois quando o material é exposto a temperaturas acima desta, a etringita se desestabiliza, permitindo a produção de etringita tardia, proveniente da própria matriz cimentícia (BROWN e BOTHE, 1993; METHA e MONTEIRO, 2014).

2.2 Resistividade elétrica superficial e volumétrica do concreto

A resistividade elétrica pode ser definida como a capacidade dos materiais em resistir à passagem da corrente elétrica, ou seja, o inverso da condutividade. A medida de resistividade é obtida através de uma corrente elétrica aplicada entre eletrodos posicionados em duas faces do material e a análise da diferença de potencial resultante. A resistência elétrica do material é a relação entre a tensão aplicada e a corrente medida. Quando multiplicada a resistência por um fator de conversão dependente das dimensões do corpo de prova utilizado (constante da célula), obtêm-se a resistividade elétrica (SANTOS, 2006).

A resistividade elétrica do concreto pode obtida através de diversos métodos descritos na literatura, como por exemplo: método do eletrodo externo, método dos dois pontos, método direto, método da resistividade volumétrica e método dos quatro pontos. Afim de não replicar trabalhos consagrados pela comunidade técnico científica, os quais descrevem com propriedade cada um dos métodos de ensaio, aconselha-se a leitura desses métodos nos trabalhos de Polder (2001) e Lencioni (2011) como forma de aprofundamento do assunto.

Segundo Abreu (1998), quanto à resistividade elétrica, há duas regiões características num elemento de concreto. A região superficial, sujeita a ciclos de molhagem e secagem, e a região interna, onde a umidade é mais estável. Portanto é importante se aferir a resistividade elétrica superficial e a resistividade elétrica volumétrica do concreto, pois ambas apresentam valores distintos. Portanto, o método dos quatro pontos e o método da resistividade volumétrica serão os únicos abordados em detalhe, por se tratarem de objeto de estudo na presente dissertação.

De acordo com LENCIONI (2011), o método de ensaio mais conhecido e empregado na obtenção da resistividade elétrica superficial dos concretos é o método dos quatro pontos. Também é conhecida como Método Wenner, pois inicialmente essa técnica era utilizada na determinação da resistividade elétrica dos solos e estava descrita na norma ASTM G57 (2020).

A resistividade elétrica pode ser expressa em Ohm.metro ($\Omega.m$), por meio da Equação 2.6 (LENCIONI, 2011). Sua medição é realizada por meio da leitura de uma corrente elétrica gerada pela aplicação de uma diferença de potencial entre eletrodos posicionados sobre a superfície do concreto (MEDEIROS JUNIOR, 2014). O método de Wenner é apresentado no esquema da Figura 2.9 (GOWERS e MILLARD, 1999).

Lei de Ohm:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Onde:

ρ : resistividade elétrica superficial (ohm.cm);

R: resistência elétrica aparente (ohm);

A: área da seção do material condutor (cm²);

L: distância entre eletrodos (cm);

V: diferença de potencial (V);

I: intensidade de corrente (A).

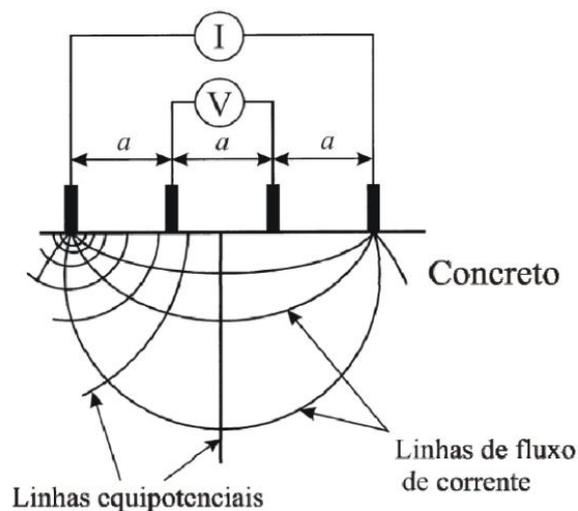


Figura 2.9 – Técnica de Wenner para as medidas de resistividade elétrica superficial do concreto

Fonte: Adaptado de GOWERS e MILLARD, 1999, p. 536

Os resultados do ensaio de resistividade elétrica podem ser comparados aos limites prescritos em normas vigentes, indicando a probabilidade de corrosão de uma estrutura de concreto armado (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Critérios de avaliação da resistividade elétrica

| Resistividade Elétrica Superficial (KΩ.cm) | | | | | |
|---|--------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| AASHTO T358-17 | Risco de Corrosão | CEB-192 | Risco de Corrosão | COST 509 | Risco de Corrosão |
| > 254 | Negligenciável | > 20 | Desprezível | > 10 | Negligenciável |
| 37 - 254 | Muito Baixo | 10 - 20 | Baixo | 5 - 10 | Baixo |
| 21 - 37 | Baixo | --- | --- | 1 - 5 | Moderado |
| 12 - 21 | Moderado | 5 - 10 | Alto | < 1 | Alto |
| < 12 | Alto | < 5 | Muito Alto | --- | --- |

Fonte: AASHTO T358 (2017), CEB-192 (1989), COST 509 (1997).

Nota-se uma diferenciação nos limites prescritos nas normas vigentes, para a análise dos dados apresentados nesta tese, foram adotados os critérios prescritos pelo Comité Euro-international du Béton (CEB-192, 1989), por se tratar de um órgão de confiabilidade do meio técnico científico. Portanto é importante contextualizar que os limites prescritos pela CEB-192 (1989) são referentes a ensaios laboratoriais com amostras completamente saturadas em água, condição difícil de ser replicada em campo. Sendo esse o motivo pelo qual alguns consultores adotam valores um pouco maiores dos prescritos, mais conservador e em prol da segurança (MEDEIROS, 2001).

Em teoria, ao se obter a resistividade elétrica superficial pelo Método de Wenner, a medição é realizada em um meio semi infinito. Entretanto, devido a heterogeneidade do concreto, os diferentes formatos e tamanhos de suas amostras ensaiadas, também influenciam diretamente na variação das leituras de resistividade elétrica (CHEN, CHANG E YEIH, 2014). Com o intuito de eliminar essa variação de resultados causadas pela diferença geométrica dos corpos de prova e a configuração dos eletrodos das sondas, a norma espanhola UNE 83988-2 (AENOR, 2014) propõe a aplicação de um “Fator de Forma” (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Fator de forma para diferentes tipos de corpos de prova.

| Corpo de prova | | Fator de Forma | |
|----------------|----------------|----------------------------------|-------|
| | | Espaçamento entre eletrodos (mm) | |
| Geometria | Dimensões (cm) | 38 | 50 |
| Cilindro | 30 x 15 | 0,714 | 0,606 |
| | 20 x 10 | 0,571 | 0,377 |
| | 15 x 7,5 | 0,384 | - |
| Prisma | 4 x 4 x 16 | 0,172 | - |

Fonte: UNE 83988-2 (AENOR, 2014).

Os corpos de prova nos quais foram realizados o ensaio de resistividade superficial desta tese apresentavam dimensões 4x4x16cm e as leituras foram obtidas através do instrumento de sonda Resipod, da marca Proceq, com eletrodos igualmente espaçados à 3,8 cm, sendo necessária a aplicação do “Fator de forma” de 0,172 após cada leitura.

No Brasil, o único método de ensaio de resistividade elétrica do concreto normatizado é método da resistividade elétrica volumétrica (três eletrodos), conforme estabelecido pela NBR 9204 (ABNT, 2012). A seguir algumas características da norma brasileira.

- Método capaz de obter resistividade elétrica volumétrica de concretos com agregados usuais em sua composição (granito, gnaisse, basalto, etc ...), não sendo possível realizar ensaio em concretos com agregados leves, pesados ou condutivos em sua composição;
- As amostras devem ser cilíndricas e não poderão conter corpos metálicos em sua estrutura. Quando moldadas em laboratório deverão apresentar dimensões 15x30 cm, já as extraídas em campo, o diâmetro mínimo deve ser de 10 cm e a relação altura/diâmetro superior à 1,4;
- No ensaio são utilizados um voltímetro, um miliamperímetro, uma fonte de alimentação de corrente contínua e três eletrodos de mercúrio metálico líquido (Figura 2.10). Durante 10 minutos deve-se aplicar uma corrente contínua de 50 (\pm 5)V.

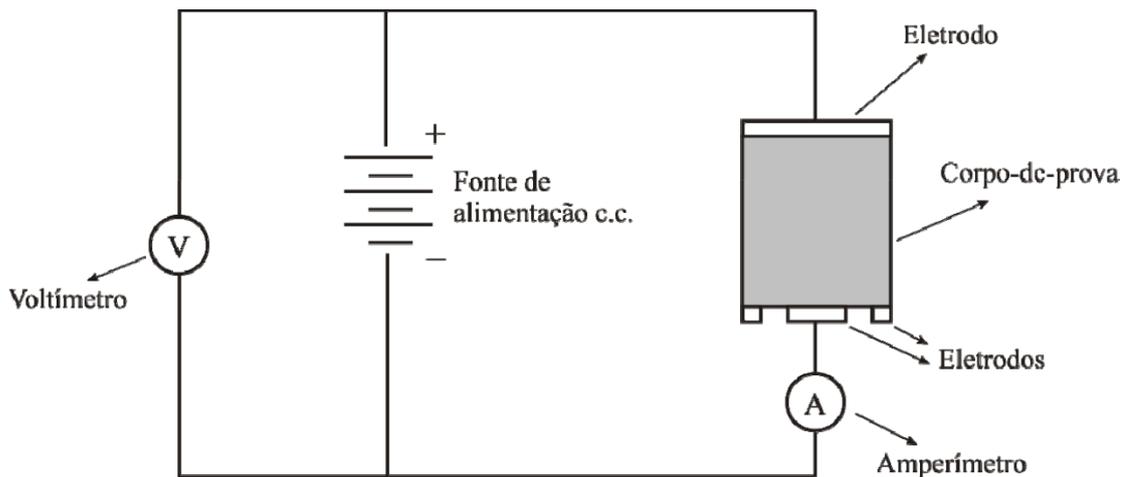


Figura 2.10 – Esquema elétrico para a determinação da resistividade elétrica volumétrica, segundo a NBR9204:2012.

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012.

- No caso de corpos de prova moldados em laboratório, devem ser ensaiadas 6 amostras, já no caso de corpos de prova extraídos em campo, nunca ensaiar menos de 3.
- Aos sete dias de idade as amostras devem ter as duas extremidades serradas com disco de corte diamantado, com o objetivo do corpo de prova apresentar uma relação altura/diâmetro igual a 1. As amostras devem permanecer em cura até completarem 90 dias de idade. Sendo os ensaios de resistividade elétrica volumétrica realizados aos 28 e 90 dias no caso de corpos de prova moldados em laboratório, já no caso de amostras extraídas de campo o ensaio deve ser realizado aos 28 dias de idade. No momento da aferição da resistividade elétrica a temperatura deve ser controlada entre 20 e 28° C e a umidade relativa não deve ser inferior a 60%;
- A análise da resistividade elétrica volumétrica do concreto é expressa pela média aritmética das leituras individuais, arredondando ao valor inteiro mais próximo. Leituras individuais que apresentem valores que diferem em 10% da média devem ser descartadas, no caso de 2 ou mais leituras desprezadas, o ensaio deve ser realizado novamente.

- No relatório do ensaio devem conter as seguintes informações:
 - Identificação das amostras e data de moldagem;
 - Composição do concreto estudado;
 - No caso de amostras retiradas em campo, deve-se identificar a localização do corpo de prova na estrutura analisada;
 - Condições de cura da amostra, temperatura e umidade;
 - Dimensões, identificação se a amostra foi extraída ou moldada, defeitos apresentados;
 - Resistividade elétrica volumétrica individual para cada idade ensaiada e seu valor médio.

Os resultados do ensaio de resistividade volumétrica podem ser comparados aos limites prescritos na norma canadense vigente, indicando o nível de penetração de cloretos em uma estrutura de concreto armado (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Critérios de avaliação da resistividade volumétrica

| Penetração de cloretos | Carga passante (Coulombs) | Resistividade volumétrica |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Negligenciável | < 100 | > 2000 |
| Muito baixa | 100 - 1000 | 200 - 2000 |
| Baixa | 1000 - 2000 | 100 - 200 |
| Moderada | 2000 - 4000 | 50 - 100 |
| Alta | > 4000 | < 50 |

Fonte: Adaptado (CSA A23:2:19 / SPRAG *et al.* 2012).

2.2.1 Parâmetros que afetam a resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica realizadas na superfície do concreto também podem ser influenciadas por diversos outros fatores, tais como: relação a/c, agregados utilizados, presença de íons no concreto, porosidade, ar incorporado, carbonatação, temperatura, idade do concreto e dimensões do elemento a ser analisado (LENCIONI, 2011).

2.2.1.1 Relação água/cimento

A relação água/cimento tem grande influência na estrutura porosa da pasta de cimento, principalmente no volume total de poros e na quantidade de poros de maiores diâmetros. Quanto maior a relação a/c, maior é o volume de poros e maior é a probabilidade de existirem poros com maiores diâmetros e associada a uma maior conectividade entre eles, gerando condições favoráveis para que o compósito cimentício apresente uma menor resistividade elétrica (SANTOS, 2006). A relação a/c utilizada na dosagem das amostras também determina a quantidade de água livre nos poros disponível, responsável pelo papel de eletrólito por onde os íons livres se movimentam (LENCIONI, 2011).

Medeiros Junior et al. (2014), ao analisarem corpos de prova produzidos com o mesmo tipo de cimento, mesma idade de ensaio, variando somente nas taxas de relação a/c, observaram que a resistividade elétrica superficial decresce à medida que a relação a/c aumenta, como pode ser visto na Figura 2.11.

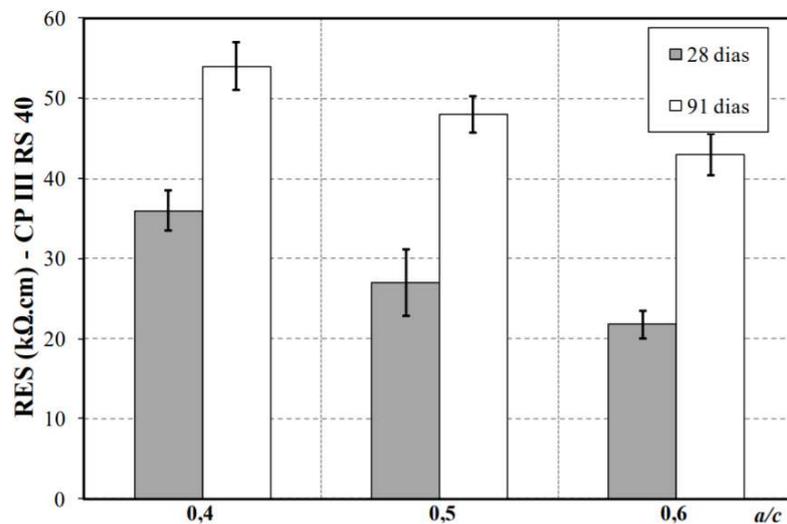


Figura 2.11 – Resultados do ensaio de resistividade elétrica superficial para amostras de concreto contendo Cimento Portland CP III RS 40.

Fonte: MEDEIROS JUNIOR *et al.*, 2014.

Entretanto, a relação a/c não pode ser utilizada de forma genérica em casos a longo prazo. Pois, segundo Medeiros-Junior e Lima (2016), apesar de altas relações a/c causarem uma elevada porosidade no concreto, essa porosidade é responsável por tornar o concreto mais vulnerável à ação da carbonatação, que quando analisada a longo prazo, pode causar o aumento da resistividade elétrica.

2.2.1.2 Agregados

Segundo Santos (2006), a resistividade dos agregados é maior que a resistividade da pasta de cimento no concreto, fazendo com que grande parte da corrente seja conduzida através da pasta. Portanto, a resistividade elétrica é muito mais sensível às características intrínsecas da pasta de cimento. Porém ela tende a aumentar com o aumento da quantidade de agregado utilizado. De acordo com Monfore (1968 *apud* Santos, 2006), a presença de agregados, considerados partículas praticamente não-condutoras, causa obstrução na passagem da corrente elétrica, aumentando a trajetória que a corrente deve percorrer.

Segundo Sengul (2014) conforme há um acréscimo no teor de agregados no concreto, também há um aumento na sua resistividade elétrica. Quando comparadas diferentes misturas, as que apresentam tamanho de agregados maiores, apresentam valor de resistividade também maior. Nesta pesquisa, também foi observado que quando utilizado agregado triturado a resistividade dos concretos produzidos é superior quando comparado às misturas contendo agregados de forma arredondada e superfícies lisas, pois há uma melhora na interface entre o cimento e o agregado devido a sua textura superficial áspera (SENGUL, 2014).

Gowers & Millard (1999) e Medeiros (2001) recomendam a utilização de um instrumento de sonda com espaçamento entre os eletrodos 1,5 vezes maior do que a dimensão máxima característica do agregado graúdo utilizado no concreto. Pois, ao se utilizar o método dos quatro pontos a dimensão máxima característica do agregado influencia na formação das linhas de corrente e das equipotenciais.

2.2.1.3 Temperatura

A resistividade elétrica do concreto é caracterizada pelo fluxo de íons na solução aquosa presente em seus poros, sofrendo forte influência da temperatura das amostras. Há uma redução nos valores da resistividade elétrica do concreto conforme a temperatura aumenta (HELENE, 1993; NEVILLE, 2015). Segundo uma recomendação técnica da *International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures - RILEM* (2000), deve ser evitada a tomada de medidas em condições de clima extremos. Em todos os casos, a temperatura na superfície do concreto deve ser medida e registrada.

Segundo Polder (2001), o efeito da temperatura sobre as medidas de resistividade varia de acordo com o teor de umidade. Sendo o efeito da temperatura de aproximadamente 3% (amostra saturada) e 5% (amostra seca) para cada grau de mudança de temperatura (Kelvin). De acordo com Gowers e Millard (1999) para cada 1 °C acrescentado à temperatura a resistividade elétrica diminui em 0,33 K Ω .cm. Chrisp et al. (2002) afirmaram que a 20 °C a resistividade elétrica pode ser o dobro, quando comparadas a medições realizadas em temperaturas próximas de 40°C. Wang et al. (2013) testaram amostras em temperaturas abaixo de zero (até -30 °C) e observaram crescimentos substanciais nos valores das resistividades elétricas. Este fenômeno pode ser explicado através da redução da viscosidade da solução aquosa presente nos poros da amostra de concreto a medida que há um aumento na temperatura, resultando no aumento da mobilidade dos íons que transportam a corrente, reduzindo os valores aferidos pelo ensaio de resistividade elétrica (POLDER, 2001; SILVA *et al.*, 2010). Portanto é de grande importância controlar as condições de ensaio, e aplicar fatores de correção caso as leituras sejam feitas fora das condições padrões, garantindo a confiabilidade e reprodutibilidade dos ensaios (SENGUL, 2014).

2.2.1.4 Íons sulfato

Há poucos estudos referentes a influência dos íons sulfato sobre a resistividade elétrica quando comparados aos diversos estudos sobre a influência dos íons cloreto. Entretanto, as pesquisas disponíveis na literatura nacional e internacional, apontam para um comportamento similar de ambos os íons, quando ensaiadas as amostras à resistividade elétrica.

De acordo com pesquisa realizada por Saleem *et al.* (1996), concretos quando expostos a soluções de sulfato apresentam diminuição da resistividade elétrica, conforme há um aumento no teor de umidade e da dosagem de contaminação por sulfato, pois a presença desses íons aumenta o fluxo de corrente elétrica, como demonstrado na Figura 2.12.

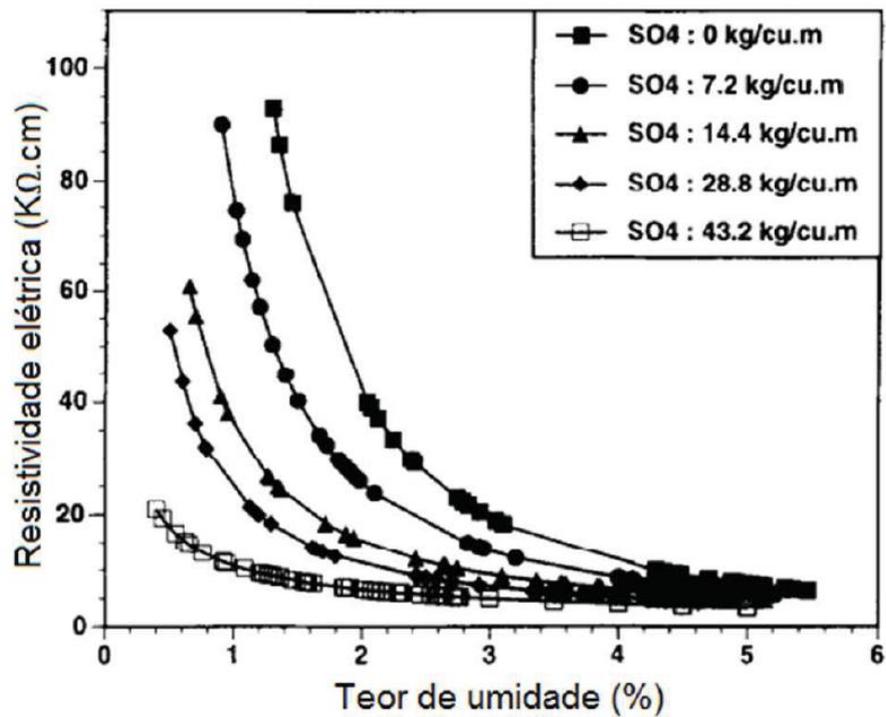


Figura 2.12 – Relação entre o teor de umidade e a resistividade elétrica em concreto contaminado com sulfato.

Fonte: Adaptado (SALEEM *et al.*, 1996)

Medeiros-Junior *et al.* (2019) analisaram a resistividade elétrica de concretos expostos à ciclos de molhagem e secagem em 4 tipos de soluções (água, cloreto de sódio, sulfato de sódio e uma mistura de cloreto e sulfato de sódio). Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Figura 2.13.

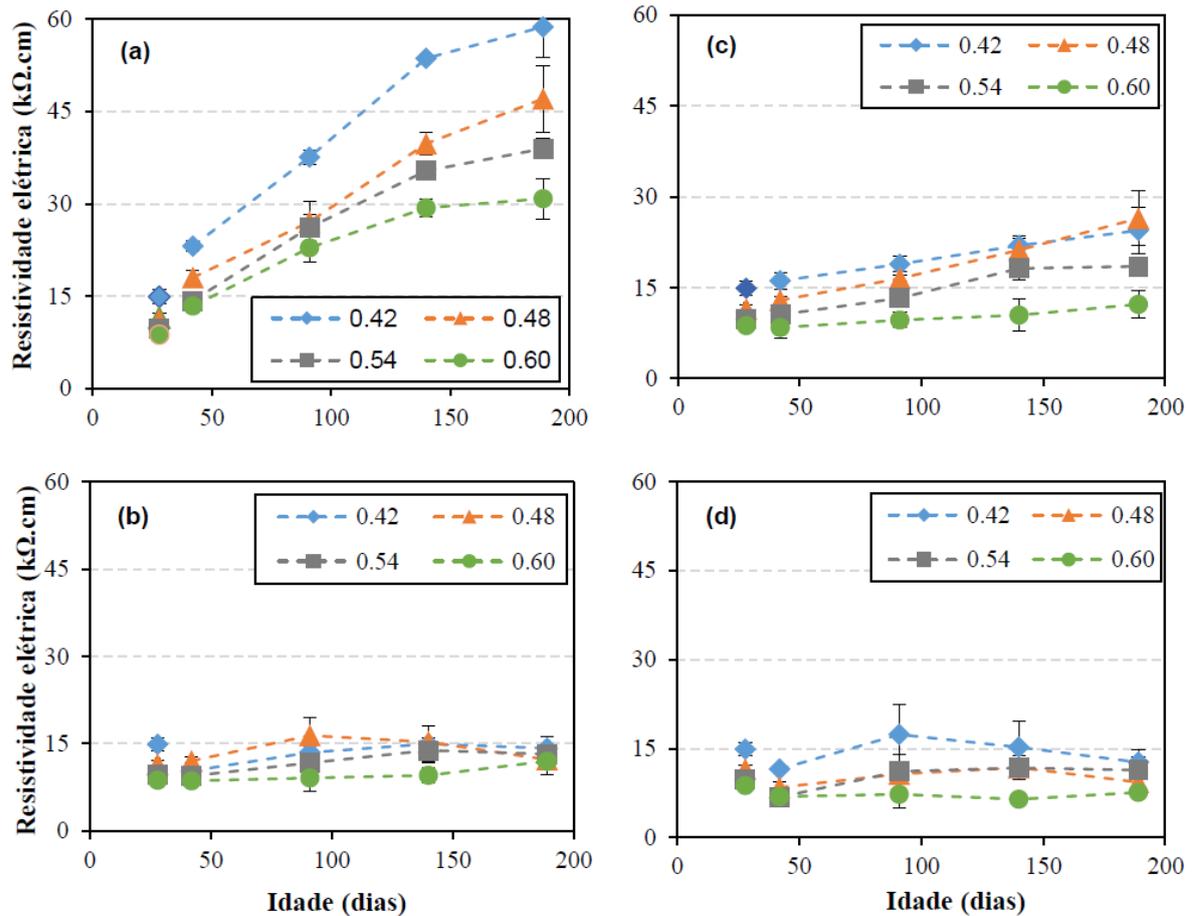


Figura 2.13 – Evolução da resistividade elétrica do concreto exposto a ciclos de molhagem e secagem com (a) água, (b) cloretos, (c) sulfatos e (d) cloretos e sulfatos.

Fonte: Adaptado (MEDEIROS-JUNIOR *et al.*, 2019)

2.2.1.5 Tipo e consumo de cimento

Segundo informações apresentadas por Santos (2006), as adições minerais, tais como cinza volante, sílica ativa e escória de alto-forno, e os fillers (materiais inertes de pequenas dimensões), exercem influência na resistividade elétrica do concreto por meio do refinamento dos poros da matriz (ação química e/ou física) e da redução da concentração iônica da solução nos poros.

Em concordância com apresentado acima, Dal Molin (2011) afirma que as adições modificam a estrutura interna do concreto por meio dos seguintes efeitos:

- Efeito microfíler - aumento da densidade da mistura, causado pelo preenchimento dos vazios pelas partículas das adições, as quais, possuem diâmetro médio igual ou inferior ao das partículas de cimento;
- Refinamento dos poros - a adição mineral restringe os espaços nos quais os produtos de hidratação podem crescer, por meio da formação de um grande número de pequenos cristais que refinam o tamanho dos poros;
- Alteração na microestrutura da zona de transição - melhora significativamente a zona de transição devido à redução da exsudação e preenchimento de vazios deixados pelas partículas de cimento.

Missau (2004) analisou a influência do teor de cinza de casca de arroz na resistividade elétrica de concretos curados em câmara úmida. A relação água/aglomerante foi 0,50 para todas as misturas. Foi constatado que a partir do aumento do teor de substituição e grau de hidratação, houve uma elevação na resistividade elétrica com como mostra a Figura 2.14, as misturas estudadas nessa pesquisa foram:

- REF: 100% cimento;
- V35: 35% cinza volante;
- E50: 50% escória de alto forno;
- 10A, 20A e 30A: 10%, 20% e 30% cinza de casca de arroz.

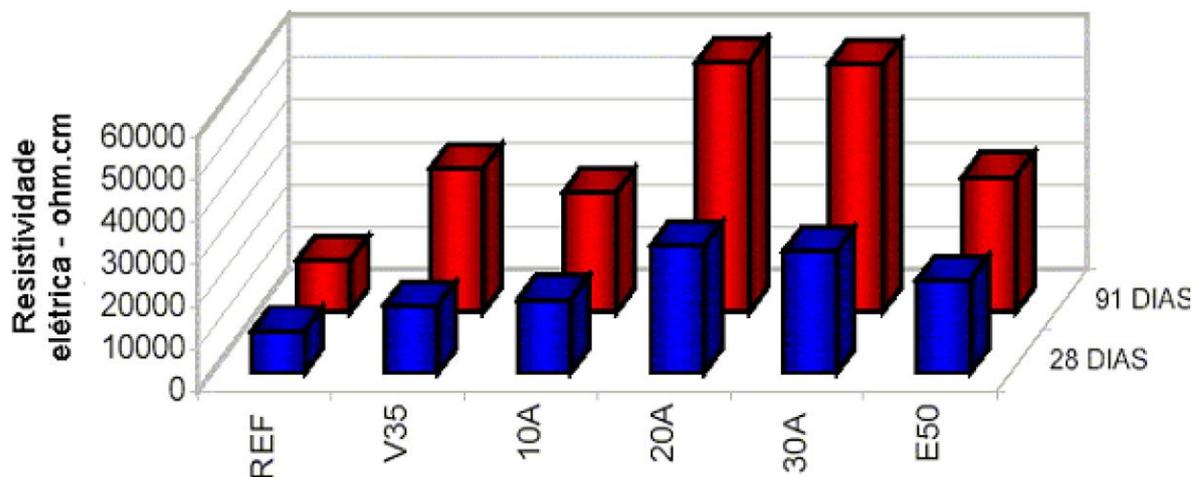


Figura 2.14 – Efeito da cinza de casca de arroz na resistividade elétrica do concreto.

Fonte: Adaptado (MISSAU, 2004)

Medeiros-Junior *et al.* (2014) avaliaram diferentes tipos de cimento, constatando que para uma mesma relação água/cimento e idade, o cimento CP III 40 RS (60 a 70% de escória de alto forno) apresentou os maiores valores de resistividade elétrica superficial, seguido do cimento CP IV 32 (15 a 50% de adições pozolânicas), conforme gráficos apresentados na Figura 2.15.

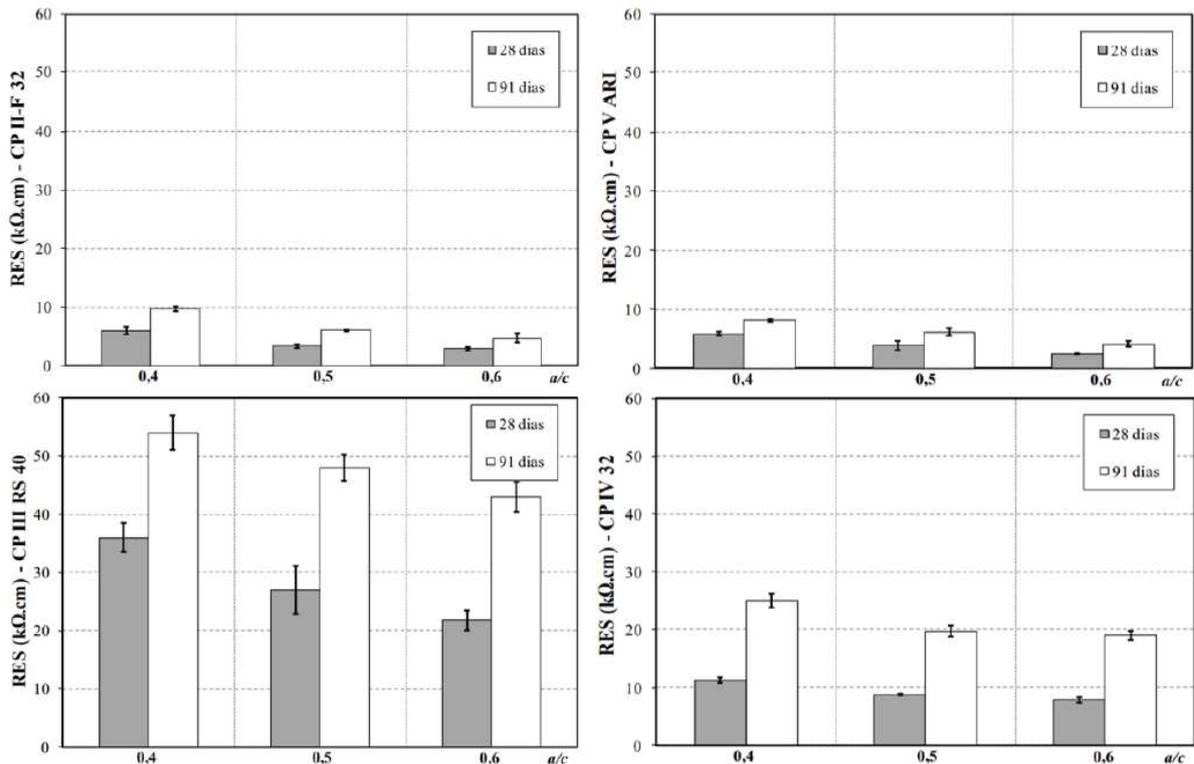


Figura 2.15 – Influência do tipo de cimento na resistividade elétrica superficial do concreto.

Fonte: Adaptado (MEDEIROS-JUNIOR *et al.*, 2014).

2.3 Sílica ativa

Sílica ativa (SA) é um subproduto da fabricação do silício ou de várias ligas de silício (MALHOTRA *et al.*, 2018). O material possui um diâmetro médio da ordem de 0,1 μm , área superficial na faixa de 15 a 25 m^2/g e apresenta alto grau de pozolanicidade, porém é de difícil manuseio, sendo necessário grandes quantidades de água na mistura ou a utilização de superplastificantes (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Existem diversos tipos de sílica ativa, as quais podem variar sua cor, composição química, distribuição granulométrica, isso ocorre devido as diferentes condições de produção do silício. Atualmente, estima-se que sejam produzidas de 1 a 1,5 milhões de toneladas de sílica ativa por ano no mundo todo, sendo a maior parte delas oriunda dos EUA, China, Rússia e Noruega. (SAKULICH, 2011).

Para que esse material possa ser utilizado na substituição do cimento Portland no Brasil, ele deve atender aos requisitos da NBR 13956-1 (ABNT, 2012), que estabelece os requisitos físicos e químicos. A SA é classificada de acordo com a sua densidade aparente no estado solto:

- Sílica ativa não densificada - quando não é submetida ao processo de beneficiamento por aglomeração das partículas, apresentando densidade aparente no estado solto entre 150 kg/m^3 e 350 kg/m^3 ;
- Sílica ativa densificada - quando é submetida ao processo de beneficiamento por aglomeração das partículas, apresentando densidade entre 350 kg/m^3 e 700 kg/m^3 .

Na tabela 2.6 são comparadas algumas propriedades físicas e químicas da sílica ativa, de cinzas volantes e do cimento, disponibilizada pela Silica Fume Association (2004).

Tabela 2.6 – Comparação de características químicas e físicas.

| | Sílica Ativa | Cinzas Volantes | Cimento |
|---|---------------------|------------------------|----------------|
| Teor de SiO₂ | 85 - 97 | 35 - 48 | 20 - 25 |
| Área Superficial (m²/Kg) | 17.000 - 30.000 | 400 - 700 | 300 - 500 |
| Atividade Pozolânica com cimento (%) | 120 - 210 | 85 - 110 | --- |
| Atividade Pozolânica com cal (MPa) | 8.3 - 11.4 | 5.5 - 6.9 | --- |

Fonte: Adaptado (SFA, 2004).

Na tabela 2.7 são mostrados os requisitos químicos e físicos de acordo com a norma brasileira para a sílica ativa ser utilizada em materiais cimentícios.

Tabela 2.7 – Requisitos químicos e físicos da sílica ativa, segundo a NBR 13956-1 (ABNT, 2012).

| Determinação | Unidade | Limite | Método de ensaio |
|--|--------------------------------|--|------------------|
| SiO ₂ | % | ≥ 85,0 | |
| Umidade | % | ≤ 3,0 | |
| Perda ao Fogo | % | ≤ 6,0 | |
| Equivalente alcalino em Na ₂ O | % | Informar | ABNT NBR 13956-2 |
| Teor de sólidos na dispersão aquosa | % | Não pode variar mais do que ±2% do valor declarado pelo fabricante | |
| Índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias | % | ≥ 105,0 | ABNT NBR 13956-3 |
| Finura por meio da peneira 45µm | % | ≤ 10,0 | ABNT NBR 13956-4 |
| Área específica B.E.T. | m ² g ⁻¹ | 15,0 ≤ B.E.T. ≤ 30,0 | ASTM C 1069 |

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012.

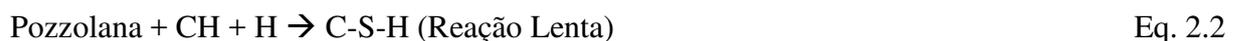
A sílica ativa é muito utilizada no aumento da resistência mecânica e da compacidade dos concretos. Devido a sua finura, inicialmente ocorre o efeito filler, atuando em uma faixa complementar a dos materiais utilizados na dosagem de argamassas, elevando o fator de empacotamento de partículas. Também ocorre o efeito pozolânico, no qual são produzidos cristais de C-S-H, que favorecem a resistência e reduzem a porosidade (ROMANO *et al.*, 2008).

Para compreender melhor o comportamento das reações pozolânicas, vamos comparar a formação do gel C-S-H em dois tipos diferentes de cimento:

Cimento Portland:



Cimento Portland com materiais Pozolânicos:



A reação entre o hidróxido de cálcio e a pozolana é chamada de reação pozolânica. A sílica ativa também contribui com alumina reativa, a qual reage com o hidróxido de cálcio e íons sulfato no sistema, formando produtos cimentícios como C₄AH₁₃, AF_t e AF_m. A substituição de cimento por materiais pozolânicos também aumentam a durabilidade do concreto em ambientes

com a presença de sulfatos e ácidos. Isso ocorre devido à combinação da maior impermeabilidade e a menor quantidade de hidróxido de cálcio na pasta de cimento hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

De acordo com Lothenbach *et al.* (2011) a reatividade da maioria dos materiais cimentícios suplementares apresenta alta dependência na alcalinidade da solução dos poros, a qual se estabelece nos primeiros dias. Conseqüentemente, na maioria dos casos, a quantidade de reações que ocorrem no primeiro dia é insignificante e as mudanças na cinética de hidratação são dominadas pelo efeito filler. Esse fenômeno é evidente no caso da sílica ativa, melhorando as propriedades mecânicas mesmo no primeiro dia, apesar do fato de que o ^{29}Si NMR indicar quase nenhuma reação da sílica ativa neste estágio (Hjorth *et al.*, 1988; Colombet, *et al.*, 1988).

Segundo Lothenbach *et al.* (2011) há dois mecanismos principais contribuindo para o efeito filler:

- Espaço extra: devido ao filler não produzir produtos de hidratação, na mesma proporção água/materiais sólidos, a relação água/clínquer é maior, havendo mais espaço para os produtos de hidratação das fases do clínquer;
- Melhora na nucleação: particularmente no caso de materiais finos, a superfície extra disponível pela sílica ativa atua como pontos de nucleação para os produtos de hidratação das fases do clínquer.

De acordo com pesquisa realizada por de Raisdorfer (2015), ao substituir o cimento por sílica ativa no teor de 10%, o material apresentou melhor desempenho em relação à absorção do concreto, quando comparada à outras adições minerais. Williams *et al.* (2017) submeteram argamassas com teores de sílica ativa entre 5% e 10% ao ataque externo por sulfatos. Como resultado da substituição do cimento, a adição mineral refinou a microestrutura das argamassas, contribuindo para seu melhor desempenho. Foi analisado o desempenho mecânico das amostras, após serem expostas pelo período de 90 dias à solução agressiva de sulfato de sódio. As argamassas com teor de 10% de sílica ativa na composição apresentaram desempenho mecânico 125% maior, em comparação com as argamassas sem sílica ativa.

2.4 A sílica coloidal

Os nanomateriais apresentam tamanho inferior a 100 nm e vem sendo adotada na indústria da construção civil mais recentemente, com o objetivo de melhorar as propriedades de concretos e argamassas (DUPUIS, 2005; Paul *et al.*, 2018; SINGH, 2020). A sílica coloidal (SC) pode ser produzida de diferentes formas: processo sol-gel; método de vaporização; método biológico; método de precipitação (DUNSTER, 2009). Devido ao seu elevado grau de pureza de sílica (> 90%) e maior área de superfície específica, em comparação com a sílica ativa, é um dos nanomateriais mais atraentes para o avanço da tecnologia de concreto (ALEEM *et al.*, 2014).

A atuação da SC no concreto pode ser descrita da seguinte forma:

- Não atuam somente como efeito fíler (preenchendo a microestrutura do concreto), mas também como ativadoras de reações pozolânicas (JO *et al.*, 2007);
- Agem como ponto de nucleação para o C-S-H, acelerando o processo de hidratação do cimento (LAND *et al.*, 2012);
- Aceleram o consumo de C₃S e a formação de cristais de CH (LAND *et al.*, 2012);
- Melhoram a microestrutura da fase de transição entre o agregado e a pasta de cimento (GIVI *et al.*, 2010).

De acordo com Qing (2007) a sílica coloidal aprimorou o processo de cura do cimento, quando comparada com a sílica ativa. Também reduziu o processo de exsudação e aumentou a coesão das misturas no estado fresco (COLLEPARDI, 2002). Além disso, utilizar a SC como substituto parcial do cimento torna o concreto mais econômico e reduz a pegada de CO₂ dos produtos de concreto. De acordo com Quercia e Brouwers (2010), apesar dos diversos benefícios listados acima, a concentração de sílica coloidal na mistura não deve ultrapassar de 5 a 10% em peso, da quantidade de cimento utilizado.

Segundo pesquisa realizada por Schmalz (2018), em que o cimento foi substituído por sílica coloidal nos teores de 1%, 5% e 10% com o intuito de mitigar o efeito do ataque de sulfatos em argamassas. A pesquisadora constatou que não foi possível observar melhora nas propriedades das amostras, pois não houve expansão em ambos os traços (com e sem adição), no período ensaiado de 91 dias.

Recentemente, Guo *et al.* (2019) demonstrou que apenas uma pequena dosagem de sílica coloidal (1 a 3%) já é o suficiente para aprimorar a resistência dos materiais cimentícios frente ao ataque de sulfatos. Huang *et al.* (2020) provaram que a incorporação de sílica coloidal refinou os poros e reduziu sua conectividade, melhorando a resistência ao sulfato das argamassas de cimento sob condições de imersão parcial. Hou *et al.* (2022) constataram que a sílica ativa e a sílica coloidal podem melhorar de forma eficiente a resistência ao ataque por sulfatos, devido à compacidade da microestrutura (resultado do efeito filler) e da redução do potencial expansivo (resultado da formação de etringitas de diversos tamanhos e formas). Já no caso de amostras somente com sílica ativa, não houve influência significativa na morfologia das etringitas.

Segundo Huang *et al.* (2021) a substituição de cimento por 1% de sílica coloidal na mistura foi efetiva na mitigação do ataque por sulfato de magnésio, independente da relação água/aglomerante (a/agl). Entretanto, com aumento da substituição de sílica coloidal (5 a 8%), houve um agravamento no nível de deterioração das argamassas expostas ao $MgSO_4$. No caso do teor de substituição de 1% de sílica coloidal, as argamassas com relação a/agl igual a 0,45 apresentaram menores reduções na resistência à compressão devido ao ataque externo por sulfatos de magnésio, quando comparado as argamassas com relação a/agl de 0,55 e 0,35. Já nos casos de maiores teores de substituição (3 a 8%), quando reduzida a relação a/agl de 0,55 para 0,35, houve também a redução na resistência à compressão das amostras.

3

MATERIAIS E MÉTODOS

Diante do apresentado no capítulo anterior, torna-se evidente que o uso de sílica ativa e sílica coloidal na substituição de cimentos Portland, podem vir a atuar com uma contribuição positiva frente ao desempenho de compósitos cimentícios submetidos ao ataque de sulfatos. Deste modo, com o intuito de atingir os objetivos propostos, neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e os procedimentos que foram adotados para realização dos ensaios, desde a caracterização físico-química dos materiais até a dosagem, moldagem e execução dos ensaios para levantamento de características de estado fresco e endurecido dos compósitos de matriz cimentícia produzidos para essa pesquisa.

3.1 Materiais

Para a moldagem dos corpos de prova utilizados neste estudo foram utilizados cimento Portland tipo CPV-ARI, agregado miúdo natural (areia atendendo às prescrições da ABNT NBR 7214/2015), adições minerais (sílica ativa e sílica coloidal), aditivo superplastificante a base de éter policarboxilato (PCE) e água potável.

3.1.1 Cimento Portland

Nessa pesquisa utilizou-se, como aglomerante, o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI), produzido segundo a norma NBR 16697 (ABNT, 2018), fornecido pela empresa LafargeHolcim. . Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados da caracterização química do cimento utilizado na pesquisa e na Tabela 3.2 sua caracterização física.

Tabela 3.1 – Caracterização Química do cimento CP V-ARI

| Propriedade | Composição (%) | NBR 16697 |
|---------------------------------------|----------------|-----------|
| CaO | 64,58 | - |
| SiO ₂ | 18,14 | - |
| Al ₂ O ₃ | 4,90 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2,99 | - |
| SO ₃ | 2,53 | ≤ 4,5 |
| MgO | 0,73 | ≤ 6,5 |
| Anidrido Carbônico (CO ₂) | 4,87 | ≤ 5,5 |
| Perda ao fogo | 5,63 | ≤ 6,5 |
| Resíduo Insolúvel | 0,95 | ≤ 3,5 |

Tabela 3.2 – Caracterização Física do cimento CP V-ARI

| Propriedade | Unidade | CP V-ARI | NBR 16697 |
|-----------------------------|--------------------|----------|-----------|
| Tempo de pega - início | min | 131 | ≥ 60 |
| Finura Blaine | cm ² /g | 4799 | - |
| Finura Peneira #200 (75 µm) | % | ≤ 6,0 | ≤ 6,0 |
| Finura Peneira #325 (45 µm) | % | 2,6 | - |
| Massa específica | g/cm ³ | 3,15 | - |
| Resistência 3 dias | MPa | 41,4 | ≥ 24 |
| Resistência 7 dias | MPa | 46,2 | ≥ 34 |
| Resistência 28 dias | MPa | 51,4 | - |

Observa-se que os resultados dos ensaios de caracterização química e física atendem os requisitos normativos para ambos os cimentos Portland.

3.1.2 Sílica ativa

No presente trabalho foi utilizada a sílica ativa densificada, cuja imagem obtida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mostrada na Figura 3.1. Os limites de requisitos químicos e físicos da sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto são apresentados na norma NBR 13956-1 (ABNT, 2012), os quais foram analisados conforme as recomendações normativas. Os resultados obtidos nas análises físico-químicas são apresentados na Tabela 3.3.

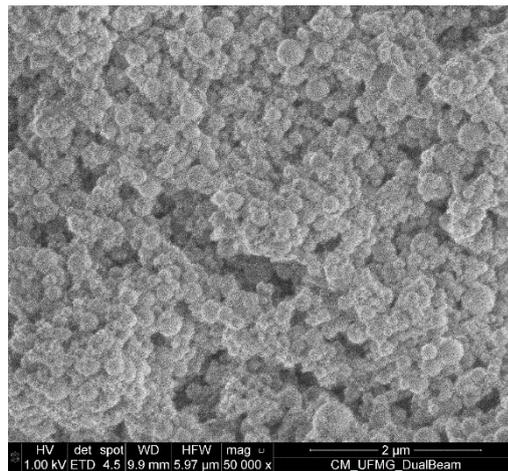


Figura 3.1 – Imagem de MEV da sílica ativa

Fonte: Relatório da assessoria técnica da *Elkem Materials*

Tabela 3.3 – Análise físico-química da sílica ativa

| Parâmetro | Unidade | Limites | Análises | Norma |
|-----------------------------------|-------------------|-----------|----------|----------------------|
| Exigências químicas | | | | |
| SiO ₂ | % | Mín. 85,0 | 95,05 | |
| Umidade | % | Máx. 3,0 | 0,40 | NBR 13956-2/ 2012 |
| Perda ao fogo | % | Máx. 6,0 | 1,92 | |
| Eq. Alcalino em Na ₂ O | % | Máx. 1,5 | 0,53 | |
| pH | | | 8,12 | |
| Exigências físicas | | | | |
| Resíduo na peneira 45µm | % | Máx. 10,0 | 0,26 | NBR 13956-4/ 2012 |
| Densidade aparente | kg/m ³ | Mín. 350 | 444 | NBR 13956-1/2012 |
| Índice de atividade pozolânica | % | Mín. 105 | >105 | NBR 13956-3/2012 |

Fonte: Relatório da assessoria técnica da *Elkem Materials*

A composição química obtida por fluorescência de raios X é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Composição química da sílica ativa densificada

| Composição química (%) | |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 95,05 |
| Al ₂ O ₃ | 0,06 |
| CaO | 0,170 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,25 |
| P ₂ O ₅ | 0,073 |
| MnO | 0,010 |
| MgO | 0,290 |
| Na ₂ O | 0,140 |
| K ₂ O | 0,600 |
| TiO ₂ | 0,011 |

Fonte: Relatório da assessoria técnica da *Elkem Materials*

3.1.3 Sílica coloidal

No presente trabalho utilizou-se a sílica coloidal, cuja imagem obtida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mostrada na Figura 3.2. A determinação do diâmetro médio das partículas foi feito por meio da técnica do Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), adotando-se um fator de diluição de 100 vezes para reduzir a aglomeração das partículas. Os resultados obtidos nas análises físico-químicas são apresentados na Tabela 3.5.

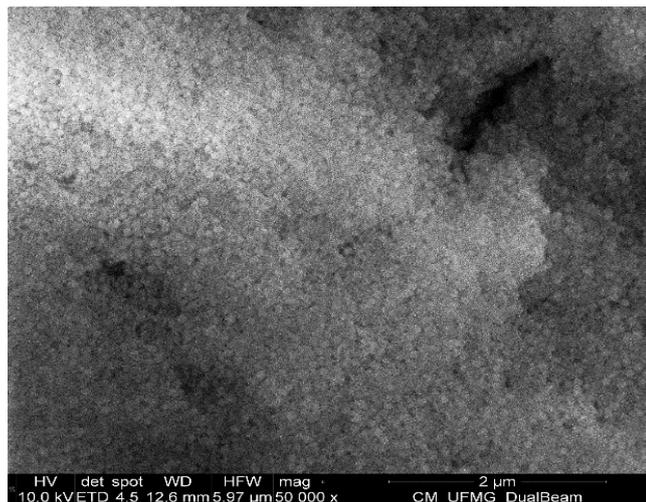


Figura 3.2 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da sílica coloidal

Fonte: Relatório da assessoria técnica da *Elkem Materials*

Tabela 3.5 – Caracterização da sílica coloidal

| Parâmetro | Resultado |
|------------------------------|------------------------|
| Massa Específica | 1,30 g/cm ³ |
| Diâmetro hidrodinâmico médio | 79nm |
| Teor de SiO ₂ | 43% |

Fonte: Relatório da assessoria técnica da *Elkem Materials*

3.1.4 Agregado miúdo

Para compor o traço da argamassa utilizou-se a areia normal brasileira, conforme NBR 7214 (2015), com distribuição granulométrica dentro dos limites especificados por norma (Tabela 3.6). A norma NBR 13583 (2014), orienta a utilização deste agregado pois é livre de contaminações, não influenciando assim nos resultados obtidos nos ensaios de variação dimensional das barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio.

Tabela 3.6 – Frações Granulométricas da Areia NBR 7214 (ABNT, 2015)

| Denominação | Material retido entre as peneiras de abertura nominal | Peneira |
|--------------------|--|----------------|
| Grossa | 2,4 mm e 1,2 mm | 16 |
| Média Grossa | 1,2 mm e 0,6 mm | 30 |
| Média Fina | 0,6 mm e 0,3 mm | 50 |
| Fina | 0,3 mm e 0,15 mm | 100 |

Fonte - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015

3.1.5 Água

A água utilizada na mistura dos concretos foi fornecida pela rede pública de abastecimento concessionada pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), e foi utilizada de acordo com as recomendações especificadas pela NBR 15900-1 (ABNT, 2009).

3.1.6 Aditivo

Para ajuste da trabalhabilidade das misturas, foi utilizado o aditivo da marca MC-PowerFlow 4001, aditivo redutor de água Tipo 2 – RA2 (superplastificante PCE de pega normal), atendendo aos requisitos da NBR 11768-3 (ABNT, 2019). Na Tabela 3.7 são fornecidas pelo fabricante as propriedades físicas e químicas do produto.

Tabela 3.7 – Propriedades físicas e químicas do aditivo superplastificante

| Características | Valor |
|---|-------------------------|
| Aspecto | Líquido marrom |
| Densidade | 1,12 kg/L |
| pH | 6,15 |
| Ponto de ebulição | 100 °C |
| Solubilidade | Totalmente miscível |
| Dosagem recomendada sobre o peso do cimento | $\geq 0,2\% \leq 5,0\%$ |

Fonte – Ficha técnica MC-PowerFlow 4001 (MC-Bauchemie, 2022)

3.2 Especificação dos traços adotados e produção dos corpos de prova

Nesta pesquisa foram realizadas quatro misturas diferentes de argamassas. Todas as misturas seguiram o traço padrão 1: 3,2: 0,6 (cimento: areia: relação água/cimento) estabelecido pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Somente as taxas de substituição do cimento por adições pozolânicas variaram. As taxas de substituição por sílica ativa foram de 0% e 10%. As taxas de substituição por sílica coloidal foram de 0%, 1,5% e 2,5%. Na Tabela 3.8 apresenta-se em detalhes, a quantidade de massa de cada material utilizado para produção de três corpos de prova.

Tabela 3.8 – Quantidade em massa dos materiais utilizados nas argamassas de cimento contendo SA e SC

| Mistura | Cimento (g) | Areia (g) | Água (g) | SA (g) | SC (g) | SP (%) |
|--------------------|-------------|-----------|----------|--------|--------|--------|
| T-REF (referência) | 500,0 | 1600,0 | 300,0 | 0,0 | 0,0 | 0,00 |
| T-10 | 450,0 | 1600,0 | 300,0 | 50,0 | 0,0 | 0,20 |
| T-10-1,5 | 442,5 | 1600,0 | 300,0 | 50,0 | 7,5 | 0,23 |
| T-10-2,5 | 437,5 | 1600,0 | 300,0 | 50,0 | 12,5 | 0,24 |

A partir das misturas adotadas, foram produzidos 24 corpos de prova para cada uma, totalizando 96 amostras analisadas no decorrer da pesquisa. Os corpos de prova foram divididos igualmente em dois grupos distintos (Grupo A e Grupo B). Foi necessária esta divisão devido aos diferentes ensaios realizados em cada grupo, conforme indicado na Tabela 3.9. O Grupo A (Figura 3.3) consiste em amostras prismáticas com dimensões de (25 x 25 x 285) mm, tendo o traço de referência a proporção de 1: 3,2: 0,6 (cimento: areia: a/c), conforme exigência da norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Já os corpos de prova do Grupo B (Figura 3.4), apresentam formas prismáticas, tendo sido moldados com dimensões de (40 x 40 x 160) mm, adotandoos mesmos traços e os mesmos materiais dos corpos de prova (CPs) do Grupo A.

Tabela 3.9 – Ensaios realizados nos CPs de argamassa de acordo com a divisão de grupos

| Grupo A | Grupo B |
|------------------|--|
| Varição Linear | Varição de Resistência Mecânica |
| Varição de Massa | Varição Volumétrica |
| Inspeção Visual | Resistividade Elétrica Superficial e Volumétrica |



Figura 3.3 – Molde utilizado para o preparo dos CPs do Grupo A



Figura 3.4 – Molde utilizado para o preparo dos CPs do Grupo B

O processo de mistura seguiu as etapas estabelecidas pela norma NBR 7215 (ABNT, 2019), descritas a seguir:

- No caso dos traços contendo sílica ativa e/ou sílica coloidal, os materiais foram previamente adicionados à água. Com o objetivo de garantir uma dispersão e homogeneização adequada das partículas das adições minerais em água, foi utilizado o equipamento “T 25 *easy clean control*” (Figura 3.5), fabricado pela empresa IKA®, adotando-se o tempo mistura de 60 segundos à uma velocidade de rotação de 15000 rpm.
- Disposição da água (com/sem adições minerais) na cuba da argamassadeira;
- Adição do aglomerante;
- Mistura em velocidade baixa por 30 segundos;
- Adição gradual da areia por 30 segundos (sem a paralisação do processo de mistura);
- Mistura em velocidade alta por 30 segundos;
- Com o misturador desligado, raspagem da argamassa que ficou aderida nas laterais da cuba e na pá misturadora com o auxílio de uma espátula, colocando-a no interior da cuba (30 s);
- Repouso da argamassa na cuba por 60 segundos;
- Mistura em velocidade alta por 60 segundos;
- Adição do aditivo superplastificante;
- Mistura em velocidade baixa por 30 segundos.



Figura 3.5 – T 25 easy clean control

Antes do preenchimento dos corpos de prova, foi verificada a consistência das misturas de argamassa por meio do ensaio do índice de consistência (Tabela 3.10), conforme a norma NBR 13276 (ABNT, 2016).

Tabela 3.10 – Consistência das argamassas

| Mistura | T-REF | T-10 | T-10-1,5 | T-10-2,5 |
|------------------------------------|-------|------|----------|----------|
| Índice de consistência (mm) | 290 | 295 | 290 | 290 |

Logo após o processo de mistura, as argamassas foram despejadas em moldes metálicos, com prévia aplicação de desmoldante. A colocação da argamassa foi realizada em duas camadas aproximadamente iguais, cada uma adensada com 15 golpes com auxílio de um soquete. Por fim, as camadas superiores foram rasadas com uma espátula metálica. No caso dos moldes destinados ao Grupo A, foram posicionados pinos metálicos antes da etapa de moldagem, mantendo uma distância efetiva entre os mesmos igual a 250 mm, conforme estabelecido na NBR 13583 (ABNT, 2014).

De acordo com a norma NBR 13583 (ABNT, 2014), as amostras de argamassa foram submetidas à três períodos de cura:

- 1° Cura inicial ao ar – logo após a moldagem, as amostras foram colocadas em câmara úmida, onde permaneceram de 40 a 48 horas, com a face superior protegida de respingos;
- 2° Cura intermediária em água – terminado o período inicial de cura, as amostras foram desmoldadas e imersas, de forma separada, em solução saturada com cal, permanecendo por um período de doze dias. Quando completado a cura intermediária, foram realizadas as leituras iniciais do comprimento de cada barra, com o auxílio de um extensômetro;
- 3° Cura final em solução – cada série de quatro amostras foi destinada à um recipiente, contendo a água saturada com cal ou alguma das soluções agressivas em estudo. Os corpos de prova foram assentados sobre apoios de pequena seção, garantindo que as faces inferiores das barras não entrassem em contato com o recipiente. As amostras permaneceram totalmente submersas na solução e foram levadas para a estufa com temperatura constante de $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ pelo período de quarenta e dois dias (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Forno Thermo Scientific Heratherm com temperatura constante de $40 ^\circ\text{C}$

3.3 Ataque por Sulfatos

O ensaio de resistência ao ataque por sulfatos de origem externa foi realizado com base nas diretrizes estabelecidas na norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Foi avaliada a variação dimensional linear das amostras de argamassa (25x25x285) mm quando expostas à soluções agressivas de sulfato e quando expostas à solução de referência (água saturada com cal). Como forma de complementar este estudo, foram analisadas também as resistências mecânicas e as resistividades elétricas de amostras de argamassa (40x40x160) mm, também expostas às mesmas soluções.

Foram avaliadas quatro misturas de argamassa, conforme descrito na Tabela 3.11. Optou-se por avaliar o ataque por sulfatos por um período de 140 dias, com base em observações feitas por diversos autores que afirmaram que o tempo de 42 dias especificado na norma NBR 13583 (ABNT, 2014) é insuficiente para o entendimento correto dos mecanismos desse tipo de ataque. Cabe ressaltar que a norma NBR 16697 (ABNT, 2018), mais atual, classifica cimentos Portland como resistentes a sulfatos, aqueles que apresentam expansão menor ou igual a 0,03 % aos 56 dias de ensaio.

Nesta pesquisa, foram utilizadas três soluções:

- Sulfato de Sódio (NBR 13583, 2014) – foram adicionados 100 g de Na_2SO_4 em um Becker de vidro contendo 800 mL de água destilada. Em seguida, o recipiente foi preenchido com água até completar 1 L de solução, sendo a homogeneização realizada com o auxílio de um bastão de vidro;
- Sulfato de Magnésio (cálculo estequiométrico) – foi preparada uma solução de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), sendo necessário o cálculo de compensação com o propósito de desprezar o teor de água associado. Também foi necessário a realização de cálculo estequiométrico para estabelecer a concentração da solução de sulfato de magnésio, tendo como parâmetro inicial o teor em massa do íon SO_4^{2-} presente na solução de sulfato de sódio ($67,63 \text{ g.L}^{-1}$). Neste estudo, a solução foi preparada adicionando 173,53 gramas de sulfato de magnésio à 800 mL de água. Em seguida, o recipiente foi preenchido com água até completar 1 L de solução, sendo a homogeneização realizada com o auxílio de um bastão de vidro;

- Hidróxido de Cálcio (NBR 13583, 2014) – foi utilizada como solução de referência, por se tratar de uma solução neutra, serviu como base para comparar os parâmetros de interesse deste estudo. Foram adicionados 5 gramas de Ca(OH)_2 à 800 mL de água. Em seguida, o recipiente foi preenchido com água até completar 1 L de solução, sendo a homogeneização realizada com o auxílio de um bastão de vidro.

São apresentadas na Tabela 3.11 as composições das soluções preparadas.

Tabela 3.11 – Composição das soluções

| Solução | Soluto (g) | Água (g) | Teor de Soluto (%) | Teor de SO_4^{2-} (g) | pH Médio |
|--|------------|----------|-----------------------|--------------------------------|----------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 100,00 | 900,00 | 10,00 | 67,63 | 6,0 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | 173,53 | 826,47 | 17,35(1) / 8,47(2) | 67,63 | 6,0 |
| $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 5,00 | 995,00 | 0,50 | - | 13,0 |

Neste estudo, a relação volume da solução agressiva pelo volume das barras de argamassa nos recipientes de cura foi de $(4 \pm 0,5)$, de acordo com a normatização adotada. As amostras submersas em solução foram acondicionadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados, colocados em estufa, à temperatura de (40 ± 2) °C, onde permaneceram por 140 dias (Grupo A) e 84 dias (Grupo B).

Inicialmente, planejou-se avaliar o Grupo B também por um período de 140 dias, porém a literatura demonstra que a maioria das amostras apresentam elevada deterioração após esse período, inviabilizando a realização dos ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão nos corpos de prova. Portanto, optou-se por reduzir o tempo de exposição do Grupo B para 84 dias.

Devido ao prolongamento do período exposição das amostras, em relação ao tempo especificado em norma (42 dias) foi necessário a substituição das soluções a cada 42 dias, até o final do período de exposição, conforme indicado na Tabela 3.12. Essa troca foi adotada com intuito de garantir a quantidade de íons sulfato disponíveis e manter a agressividade do sistema.

Tabela 3.12 – Esquema do período de avaliação do ensaio de ataque por sulfatos e troca de soluções do sistema

| Período de Avaliação do Ensaio de Ataque por Sulfatos | | | | | | | | | | | |
|---|----|----|----------------------|----|----|----|----------------------|-----|-----|----------------------|--|
| 0 | 14 | 28 | 42 | 56 | 70 | 84 | 98 | 112 | 126 | 140 | |
| Período definido pela NBR 13583 | | | | | | | | | | | |
| Período definido pela NBR 16697 | | | | | | | | | | | |
| Período de Avaliação do Grupo A | | | | | | | | | | | |
| Período de Avaliação do Grupo B | | | | | | | | | | | |
| | | | 1ª Troca de Soluções | | | | 2ª Troca de Soluções | | | 3ª Troca de Soluções | |

3.3.1 Métodos de avaliação para o ensaio de ataque por sulfatos

a) Variação dimensional linear

Para a realização deste ensaio foram utilizados os corpos de prova do Grupo A (25x25x285) mm, compostos por 4 exemplares por solução de exposição. Como foram analisadas 3 soluções distintas, totalizaram-se 12 amostras por mistura de argamassa, conforme especificado na NBR 13583 (ABNT, 2014b). São apresentadas na Tabela 3.13 a quantidade de amostras utilizadas neste ensaio.

Tabela 3.13 – Amostras utilizadas na avaliação do ensaio de variação linear

| Mistura | Amostras | | | Total |
|----------|--|---|--|-------|
| | Solução | | | |
| | Na ₂ SO ₄ + H ₂ O | MgSO ₄ .7H ₂ O + H ₂ O | Ca(OH) ₂ + H ₂ O | |
| T-REF | 4 | 4 | 4 | 12 |
| T-10 | 4 | 4 | 4 | 12 |
| T-10-1,5 | 4 | 4 | 4 | 12 |
| T-10-2,5 | 4 | 4 | 4 | 12 |

Todas as amostras foram medidas antes de serem expostas às respectivas soluções. A partir daí, novas medições foram realizadas a cada duas semanas. Deste modo, foram feitas medições dos CPs para os seguintes períodos de exposição: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 semanas.

Para a avaliação da variação dimensional linear de cada amostra, primeiramente, as barras de argamassa foram retiradas das soluções e dispostas em ambiente climatizado, com controle de temperatura ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), por 10 minutos para estabilização da temperatura. Em seguida, o extensômetro foi calibrado, para cada amostra, com a ajuda de uma barra metálica padrão. As leituras da dimensão linear foram executadas em um pórtico metálico contendo relógio comparador de resolução de 0,001 mm. Após a calibração, as amostras foram colocadas no pórtico na mesma posição e rotacionadas no mesmo sentido, anotando-se a menor das medidas observadas.

De acordo com a norma NBR 13583 (2014), a variação da dimensão linear da barra é dada pela diferença entre a leitura na idade correspondente (L_x) e a leitura inicial (L_0) realizada antes de submergir as amostras em solução, dividida pelo comprimento efetivo ($L_e = 250$ mm), multiplicando por 100 (Equação 3.1).

Variação Dimensional Linear:

$$\Delta L = \frac{(L_x - L_0) * 100}{L_e} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Sendo:

ΔL : Variação dimensional linear (%);

L_x : Leitura na idade de x semanas (mm);

L_0 : Leitura na idade de 0 semanas (mm);

L_e : Comprimento efetivo (250 mm).

Na sequência, calculou-se a variação dimensional média, obtida por meio da média aritmética das 4 amostras ensaiadas em mesma solução. Por fim, calculou-se a variação dimensional resultante, ou seja, a diferença entre a variação média obtida em uma solução agressiva com sulfatos e a variação média obtida na solução de referência submersa em $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b) Resistência à compressão e à tração na flexão

Para a realização deste ensaio foram utilizados os corpos de prova do Grupo B (40x40x160) mm, após o período inicial de cura de 14 dias. A resistência à compressão e à tração na flexão foram determinadas nas idades de exposição às soluções de 0 e 12 semanas. Para a idade inicial utilizaram-se 3 amostras por mistura, já para 12 semanas foram utilizados 9 corpos de prova, devido às 3 diferentes soluções utilizadas neste ensaio, totalizando 12 amostras por mistura de argamassa. Na Tabela 3.14 são apresentadas a quantidade de amostras utilizadas neste ensaio.

Tabela 3.14 – Amostras utilizadas na avaliação do ensaio de resistência à compressão e à tração na flexão

| Idade (semanas) | Amostras | | | |
|-----------------|-----------------|----|-----|-----|
| | Mistura | | | |
| | M1 (referência) | M5 | M11 | M15 |
| 0 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 12 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Total | 12 | 12 | 12 | 12 |

Os ensaios para a avaliação da resistência à compressão e à tração na flexão foram executados com base nos procedimentos estabelecidos na norma NBR 13279 (ABNT, 2005), utilizando-se, para tal, uma prensa SHIMADZU AGS-X com velocidade de carregamento de 100 N/s e capacidade de carga de 300 KN. Inicialmente 3 amostras por mistura foram rompidas à flexão na parte central. A partir das 6 metades obtidas no ensaio de tração na flexão, realizou-se a ruptura à compressão.

c) Variação volumétrica

Visando uma análise mais abrangente da expansão causada pelo ataque por sulfatos às argamassas, foi avaliado também a variação volumétrica das amostras. As leituras foram realizadas no Grupo B (40x40x160) mm, a cada 2 semanas, com auxílio de paquímetro digital de resolução de 0,01 mm. Em cada amostra realizou-se oito leituras (três em cada uma das duas direções transversais e duas na longitudinal). Por fim, o volume foi calculado por meio da multiplicação das médias aritméticas das medidas realizadas em cada direção (Equação 3.2). A variação volumétrica de cada barra é calculada pela diferença entre o volume na idade correspondente (V_x) e o volume inicial (V_0), dividido pelo seu volume inicial e multiplicado por 100 (Equação 3.3).

Variação Volumétrica:

$$\text{Volume} = L\bar{x} * L\bar{y} * L\bar{z} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$\Delta V = \frac{(V_x - V_0) * 100}{V_0} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

$L\bar{x}$ = média das leituras realizadas na direção x;

$L\bar{y}$ = média das leituras realizadas na direção y;

$L\bar{z}$ = média das leituras realizadas na direção z;

ΔV = variação volumétrica;

V_x = volume na idade de x semanas;

V_0 = volume inicial.

Por fim, calculou-se a variação volumétrica resultante por meio da diferença entre a variação média obtida em uma solução agressiva com sulfatos e a variação média obtida na solução de referência Ca(OH)_2 .

d) Variação da massa

Somente as avaliações das variações dimensionais não são capazes de identificar todos os efeitos causados pela alteração dos compostos hidratados do cimento. Por isso, analisou-se também a variação das massas das amostras a cada duas semanas com o auxílio de uma balança digital com precisão de 0,1 g, após a estabilização da temperatura. Para a estabilização da temperatura, as amostras eram retiradas da solução (40 °C) e dispostas na bancada da sala (25 °C) onde eram realizadas as medições.

e) Inspeção Visual

Como complemento, foi realizada uma avaliação visual dos corpos de prova de argamassa do Grupo A, com o intuito de se identificar possíveis fissuras, destacamentos, mudanças de tons e texturas, desintegração de material e formação de produtos na superfície.

3.4 Resistividade elétrica

a) Resistividade superficial

Nas idades de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 semanas, após a realização da medição das variações dimensionais e de massa, foram avaliados os corpos de prova do Grupo B quanto às suas características de resistividade elétrica, conforme as recomendações vigentes da AASHTO T 358-17: “*Surface resistivity indication of concrete’s ability to resist chloride ion penetration*” (2017).

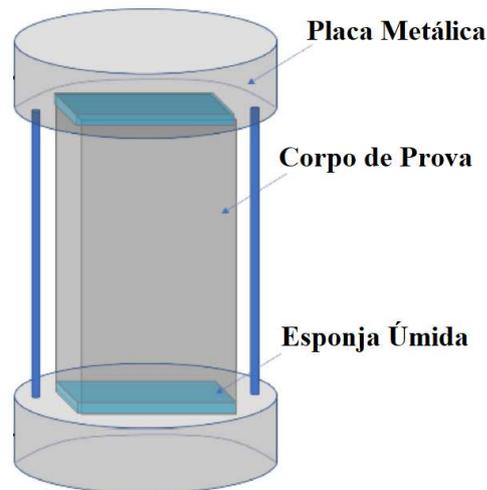
Neste trabalho utilizou-se o método dos quatro eletrodos (Wenner), por meio do instrumento de sonda Resipod, da marca Proceq, com eletrodos igualmente espaçados à 3,8 cm. As resistividades elétricas foram aferidas nos corpos de prova saturados, nas 4 faces dos corpos de prova de argamassa, conforme estabelecido pela norma AASHTO T 358-17 (2017). Após cada leitura, conforme apresentado no Capítulo 2 desta pesquisa, os valores da resistividade elétrica superficial foi determinado por meio da aplicação do “Fator de forma” de 0,172.

b) Resistividade Volumétrica

Como forma complementar a resistividade superficial, as amostras do Grupo B foram saturadas em água e também tiveram suas resistividades volumétricas aferidas, nas idades de exposição 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 semanas.

Para a realização deste ensaio a amostra é colocada entre dois eletrodos (placas metálicas paralelas) em contato com esponja úmida de resistividade desprezível. Uma vez posicionada a amostra, uma corrente elétrica passa pelos eletrodos para que medição da resistividade elétrica do corpo de prova possa ser realizada (Figura 3.7).

Figura 3.7 – Esquema do ensaio de resistividade volumétrica



O ensaio foi realizado com base nos procedimentos estabelecidos na norma ASTM C1876-19: “*Standard Test Method for Bulk Electrical Resistivity or Bulk Conductivity of Concrete*” (2019).

Foi utilizado o instrumento de sonda Resipod, da marca Proceq, com os acessórios de resistividade volumétrica. Este aparelho apresenta os dados de resistividade automaticamente, porém devido as dimensões dos corpos de prova utilizados, é necessário utilizar a equação de correção (Equação 3.4).

Resistividade Volumétrica:

$$\rho = \frac{A}{L} * \frac{R}{23,88}$$

Equação 3.4

Onde:

ρ = resistividade volumétrica

A = área da amostra em contato com as placas metálicas (cm²)

L = comprimento da amostra (cm)

R = resistividade aferida pelo Resipod Proceq

3.5 Análise estatística de dados

As unidades amostrais foram representadas pelos corpos de prova de argamassa produzidas e submetidas aos ensaios propostos e detalhados neste estudo. Afim de se investigar a significância e a representatividade dos dados e resultados obtidos, foram realizadas análises estatísticas.

Para atingir esse objetivo, foram comparados os dados obtidos nas diferentes idades das argamassas produzidas com a substituição parcial de cimento por sílica ativa e sílica coloidal.

As principais variáveis investigadas foram “variação dimensional linear”, variação de massa”, “variação volumétrica”, “resistividade elétrica superficial”, “resistividade elétrica volumétrica”, “resistência à compressão” e “resistência à tração na flexão”. A análise isolada de como cada um dos fatores relatados às influenciou e as comparações múltiplas envolvendo-as foram realizadas com a utilização de técnicas estatísticas de planejamento de experimento.

3.5.1 Metodologia das análises estatísticas

Afim de investigar os efeitos dos fatores nas variáveis analisadas, foram aplicados diferentes modelos estatísticos fatoriais, tais como os modelos com dois ou três fatores com interações. Estes são representados, pelas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + e_{ijk} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$Y_{ijkh} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + e_{ijkh} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde:

Y = variável resposta de interesse;

μ = média global intrínseca à variável resposta;

$\tau_i, \beta_j, \gamma_k$ = efeito dos níveis dos fatores na variável resposta;

$(\tau\beta)_{ij}, (\tau\gamma)_{ik}, (\beta\gamma)_{jk}, (\tau\beta\gamma)_{ijk}$ = combinações dos efeitos das interações entre os níveis dos fatores;

e = erro experimental não controlável associado à variável resposta de interesse e que, por suposição deve ser independente e normalmente distribuído com média igual a 0 e uma variância constante (homocedástico).

Foi realizada também a análise de variância ANOVA, com verificação dos resíduos, os quais buscam verificar a existência de diferenças entre as médias de uma determinada variável em relação a um tratamento com dois ou mais níveis categóricos. Foram realizadas comparações múltiplas envolvendo os diversos fatores, afim de complementar a análise de variância ANOVA, testando se há diferença na média da variável resposta entre os níveis do fator de interesse. Elas foram realizadas por meio da utilização do Teste de Tukey, o qual permite a realização de comparações, duas a duas, entre os níveis dos fatores cujos efeitos considerados são significantes. Este teste foi adotado por ser adequado às análises necessárias e por ser bastante rigoroso e de fácil aplicação.

Com o intuito de verificar se os erros experimentais não controláveis associados às variáveis respostas de interesse (resíduos) apresentam hipótese nula de normalidade, o teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi utilizado. Já o teste de Bartlett foi utilizado para testar a homocedasticidade como hipótese nula dos resíduos com a variação dos níveis dos fatores.

Quando os erros experimentais não controláveis associados aos resíduos não foram normais ou não apresentaram variância constante, aplicaram-se como transformação na variável resposta de interesse, log, a raiz ou a transformação de Box-Cox. Foi verificada a presença de outliers por meio da visualização da distância de Cook e foi testada no modelo ANOVA.

Essas análises foram realizadas com a utilização dos softwares *Statistica 12* e *SPSS 26*, capazes de realizar uma ampla variedade de técnicas estatísticas e gráficas, incluindo modelação linear e não linear, testes estatísticos clássicos, análise de séries temporais, entre outros recursos.

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões relativas aos ensaios desenvolvidos ao longo do programa experimental, assim como os resultados da análise estatística dos dados experimentais obtidos.

Primeiramente, serão expostos os resultados obtidos a partir do ensaio de variação dimensional linear, sendo este, o único método proposto pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014), como forma de avaliar o desempenho de argamassas expostas às soluções agressivas de sulfatos. Em seguida, como forma de complementar às análises, serão apresentados os resultados dos ensaios de variação de massa, variação volumétrica, resistência à compressão e à tração na flexão das amostras.

Com o intuito de avaliar a viabilidade de se utilizar as medições de resistividade elétrica como forma de análise dos efeitos do ataque por sulfatos em argamassas, serão apresentados também, os resultados das resistividades superficial e volumétrica dos corpos de prova utilizados, para todas as soluções investigadas.

Por fim, serão apresentados os resultados obtidos a partir da análise visual realizada nas amostras e as correlações estatísticas feitas entre os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados.

4.1 Variação dimensional linear

A seguir, são apresentados os resultados de variação linear resultante das barras de argamassa do Grupo A (25x25x285) mm, expostas à solução de sulfato de sódio e de magnésio (Figura 4.1), para o período de exposição de 8 semanas (56 dias), conforme especificações presentes na norma NBR 16697 (ABNT, 2018). Os resultados para o período proposto nesta pesquisa de 20 semanas (140 dias) serão apresentados posteriormente.

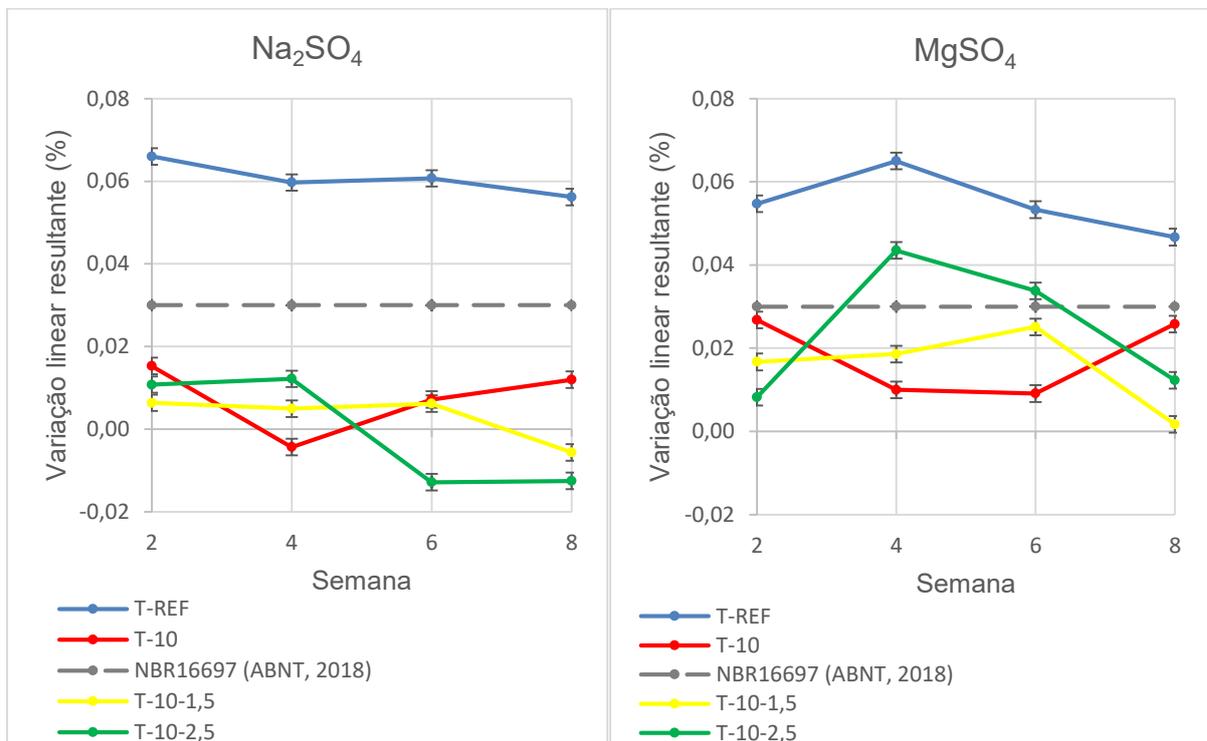


Figura 4.1 – Variação linear resultante de amostras expostas à solução de Na₂SO₄ e MgSO₄ pelo período de exposição de 8 semanas NBR 16697 (ABNT, 2018).

De acordo com a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) as amostras resistentes aos sulfatos devem apresentar expansão menor ou igual a 0,03% aos 56 dias de idade (8 semanas) quando ensaiadas pelo método estabelecido pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014). A partir dessa análise é possível verificar que as amostras do traço de referência (CPV–ARI) quando expostas ao sulfato de sódio apresentaram uma expansão superior ao valor limite (0,03%) aos 56 dias. Portanto, o traço de referência (CPV–ARI) não apresenta resistência aos sulfatos de acordo com a norma.

A substituição do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal se mostrou benéfica no controle do comportamento expansivo das amostras expostas ao sulfato de sódio. Todas as misturas estudadas (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram uma variação linear resultante dentro do limite proposto pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018) ao longo das 8 semanas, sendo considerados, portanto, resistentes ao ataque por sulfatos de acordo com esta norma.

Esta pesquisa não se limitou a analisar somente a solução de sulfato de sódio proposta pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Como forma complementar também foi estudado a exposição das amostras ao sulfato de magnésio, pois trata-se de um dos tipos de sais de sulfatos mais comuns na natureza, normalmente presentes em solos, lençóis freáticos, efluentes industriais e águas marinhas. Em relação a exposição ao $MgSO_4$, verifica-se novamente uma expansão superior aos limites propostos em norma das amostras de referência (CPV-ARI), consideradas, portanto, não resistentes ao ataque por sulfatos.

A substituição do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal se mostrou benéfica no controle do comportamento expansivo das amostras expostas ao sulfato de magnésio. Entretanto, as amostras de T-10-2,5 apresentaram expansões resultantes de 0,044% (4ª semana) e de 0,034% (6ª semana), acima dos limites estabelecidos pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018), sendo, portanto, também não consideradas resistentes ao ataque por sulfatos. As misturas T-10 e T-10-1,5 apresentaram variações dimensionais lineares inferiores ao limite estabelecido.

Estes resultados são importantes para demonstrar que composições de misturas semelhantes, ao serem submetidas a tipos diferentes de sulfato, sofrem níveis de deterioração distintos. Deste modo, o presente estudo mostra que não se pode afirmar se há ou não resistência ao ataque por sulfatos de forma ampla, apenas submetendo as amostras ao ataque de uma solução de sulfato de sódio. Com base nos resultados aqui obtidos, o melhor seria avaliar a resistência do compósito não somente à solução agressiva de sulfato de sódio, mas, também, a outras soluções, definidas em função do nível de exposição a que a estrutura estará submetida.

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, houve diferença estatisticamente significativa, entre a variação resultante do traço de referência (CPV-ARI) com relação aos traços com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5), em ambas as soluções estudadas, pelo período de 8 semanas (56 dias). Já para as amostras com substituição parcial do cimento Portland, foi verificado igualdade estatística entre as amostras, em ambas as soluções estudadas pelo período de 8 semanas (56 dias).

De acordo com estudo realizado por Souza (2016) sobre o ataque por sulfato de sódio e magnésio, também foi verificada igualdade estatística entre as misturas com diferentes adições minerais para o período de 6 semanas.

A fim de enriquecer a análise estabelecida pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018), ao se referir ao método de ensaio da norma NBR 13583 (ABNT, 2014), o período de exposição das amostras às soluções agressivas de sulfato foi prolongado. Na sequência, são apresentados na Figura 4.2 os resultados de variação dimensional linear resultante para o período total avaliado de 20 semanas (140 dias) de amostras expostas à solução de sulfato de sódio.

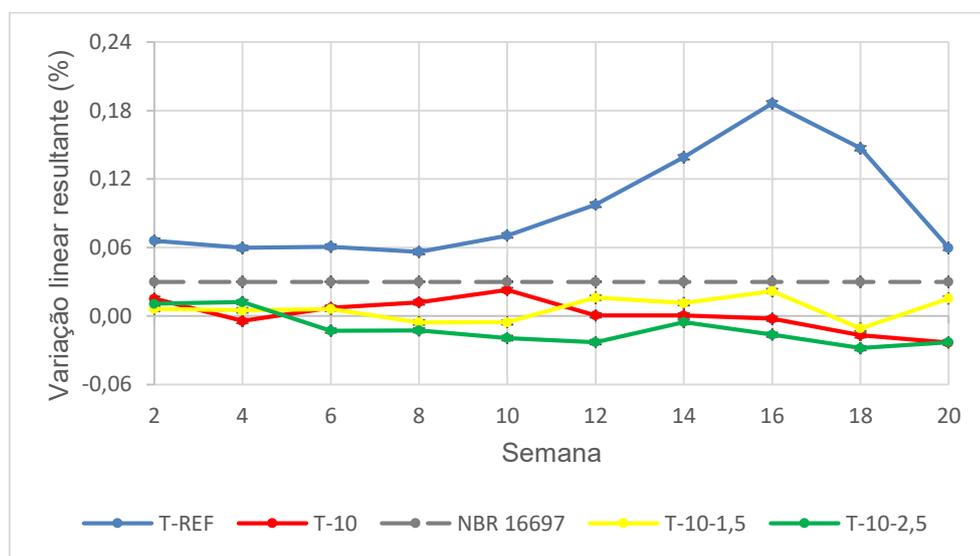


Figura 4.2 – Expansão resultante de amostras expostas à solução de Na_2SO_4 .

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, houve diferença estatisticamente significativa, entre a variação resultante do traço de referência (CPV-ARI) com relação aos traços com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5), quando expostas à solução de sulfato de sódio pelo período de 20 semanas (140 dias).

Após a 8ª semana (período analisado anteriormente), onde a variação dimensional linear resultante apresentada pelas amostras de referência (CPV-ARI) era de 0,06%, é possível observar um aumento expressivo em sua expansão resultante, chegando a 0,186% na 16ª semana. O aumento na variação linear resultante do T-REF exposto ao sulfato de sódio da 8ª para a 16ª semana é de 232%, demonstrando a importância do prolongamento do ensaio para a análise do real comportamento das amostras. Com base no limite imposto pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018), o traço de referência (CPV-ARI) é caracterizado como não resistente ao ataque por sulfatos.

Após a 16^a semana de ensaio é possível notar redução na variação linear resultante das amostras de T-REF até atingir o patamar de expansão linear resultante de 0,06% na 20^a semana de ensaio. As leituras da 18^a e 20^a semana podem ter sofrido interferência devido ao elevado nível de deterioração das amostras do traço de referência (Figura 4.3).



Figura 4.3 - Detalhe amostra de cimento CPV após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 .

A baixa resistência apresentada pelo T-REF ao ataque por sulfato de sódio é normalmente associada à maior disponibilidade de aluminatos em sua composição, em decorrência do alto teor de clínquer presente neste tipo cimento. De acordo com Pinto (2019), essa associação pode ser confirmada através dos resultados obtidos em difração de raios X (Figura 4.4) em amostras imersas na solução de hidróxido de cálcio e de sulfato de sódio, pelo período de 20 semanas (140 dias) de exposição.

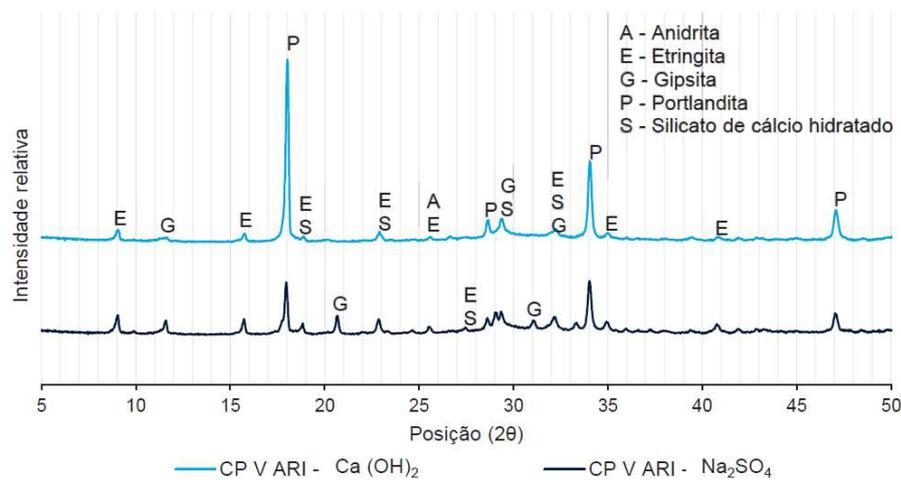


Figura 4.4 – Difratoograma de amostras com cimento CPV-ARI após exposição em hidróxido de cálcio e de Na_2SO_4 .

Fonte: Pinto (2019).

Observa-se no difratograma da Figura 4.4 a presença de picos relativos à portlandita, etringita e C-S-H, e em menor intensidade de gipsita, quando a amostra de referência é exposta a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Já no caso da exposição à solução agressiva de Na_2SO_4 , verifica-se um consumo de portlandita e formação de etringita, principal responsável pela expansão da matriz cimentícia.

No caso da substituição do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal, todas as misturas estudadas (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram variação linear resultante inferior a 0,03%, durante todo período de exposição de 20 semanas (140 dias). No caso da mistura T-10, na 10ª semana a expansão atingiu 0,023%, valor próximo ao limite (0,03%). Essa tendência, entretanto, se alterou, atingindo o patamar igual à mistura T-10-2,5 (-0,023%) ao longo das 20 semanas de exposição ao sulfato de sódio.

As amostras produzidas a partir da mistura T-10-1,5 apresentaram uma expansão a partir da 10ª semana, chegando a variação dimensional linear de 0,022% na 16ª semana. Já as amostras de T-10-2,5 desde a 6ª semana apresentaram valores negativos na variação linear resultante (retração), até a 20ª semana, onde atinge o patamar de (-0,023%). Esses dados confirmam a melhora proporcionada pela substituição do cimento Portland no controle do comportamento expansivo das argamassas em relação ao sulfato de sódio.

Nas amostras com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5) foi verificado igualdade estatística entre as amostras quando expostas ao Na_2SO_4 pelo período de 20 semanas (140 dias). De acordo com Souza (2016), as adições pozolânicas de alta reatividade em sua maioria são resistentes à expansão linear provocados pelo ataque por sulfato de sódio. As amostras com adições pozolânicas estudadas por Souza (2016) também apresentaram dados considerados semelhantes estatisticamente, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação dimensional resultante, no período de exposição de 20 semanas (Na_2SO_4).

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados da variação dimensional linear resultante para o período total avaliado de 20 semanas (140 dias) de argamassas expostas à solução de sulfato de magnésio.

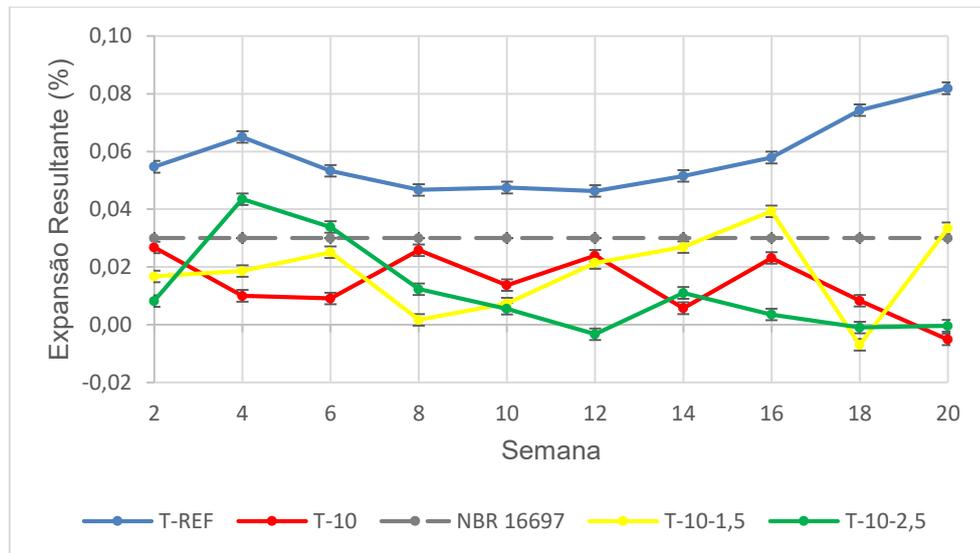


Figura 4.5 – Expansão resultante de amostras expostas à solução de MgSO_4 .

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, houve diferença estatisticamente significativa, entre a variação resultante do traço de referência (CPV-ARI) com relação aos traços com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5), quando expostas à solução de sulfato de magnésio pelo período de 20 semanas (140 dias).

Após a 8ª semana (período analisado anteriormente), onde a variação dimensional linear resultante apresentada pelas amostras de referência (CPV-ARI) era de 0,047%, é possível observar um aumento expressivo em sua expansão resultante, chegando a 0,082% na 20ª semana. O aumento na variação linear resultante do T-REF exposto ao sulfato de magnésio da 8ª para a 20ª semana é de 74,5%, demonstrando a importância do prolongamento do ensaio para a análise do real comportamento das amostras. Com base no limite imposto pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018), o traço de referência (CPV-ARI) é caracterizado como não resistente ao ataque por sulfatos.

Nos casos de substituição parcial por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5), somente a mistura T-10 apresentou variação dimensional linear inferior ao limite estabelecido pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018), apresentando retração de -0,005% na última semana de ensaio.

Quando analisadas as amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 nota-se a importância do prolongamento do tempo de exposição das argamassas com relação ao indicado na NBR 16697 (ABNT, 2018). Se somente fossem observadas as variações nas oito primeiras semanas de exposição ao sulfato de magnésio, somente as amostras de T-10-2,5 seriam consideradas não resistentes ao ataque por sulfato. Porém com o passar do tempo ambos os traços (T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentam expansões superiores ao limite normativo. As amostras de T-10-1,5 ultrapassou tal limite na 6ª semana (0,044%) e as amostras de T-10-2,5 somente na 16ª semana (0,039%), devendo ser consideradas, portanto, não resistentes ao ataque por sulfatos.

Também foram realizadas análises estatísticas nos quatro tipos de argamassas estudados, conforme o tipo de solução agressiva na qual as amostras eram expostas (Figura 4.6).

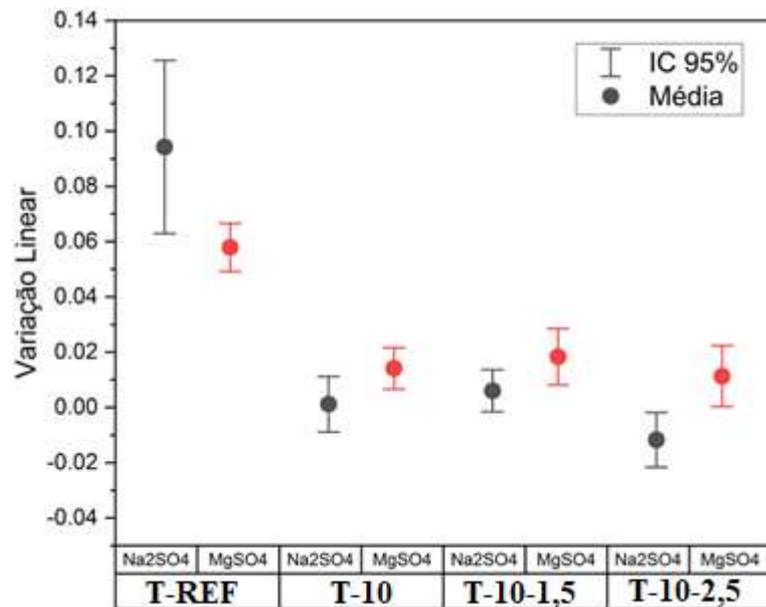


Figura 4.6 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação linear de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio.

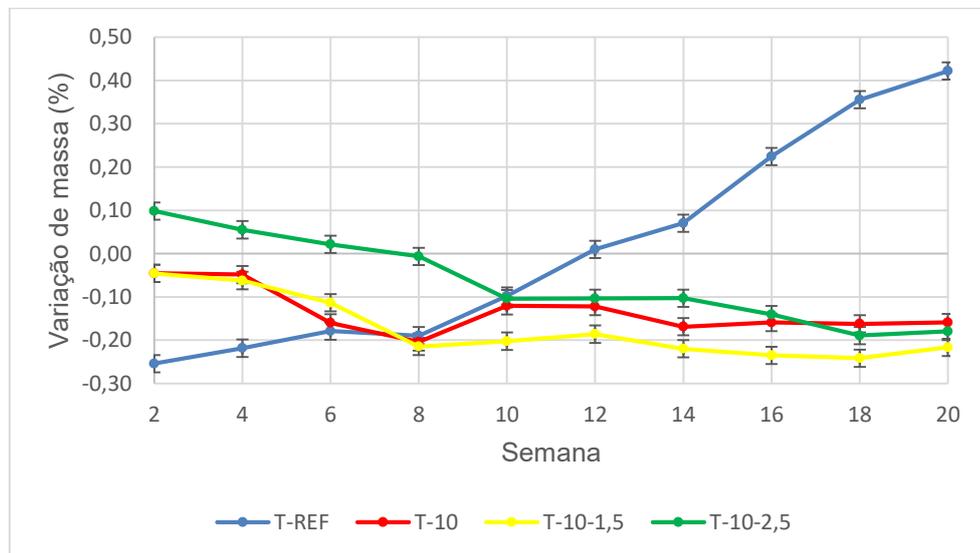
Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de variação linear, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.00007$), ao se comparar os diferentes tipos de argamassa expostas aos diferentes tipos de solução agressiva (Na_2SO_4 ou MgSO_4). No caso das amostras de referência (CPV-ARI), quando exposto à solução agressiva de Na_2SO_4 apresentou maior variação quando comparado à exposição ao MgSO_4 . Já nos casos de substituição parcial do cimento por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5), a exposição ao MgSO_4 resultou em uma maior variação dimensional linear resultante (Tabela 4.1). T-REF T-10 T-10-1,5 T-10-2,5

Tabela 4.1 - Análise estatística (alfa=0,05) variação dimensional linear resultante.

| F (3, 72) = 8.4193, p = 0.00007 | | | | | | |
|--|---------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|----|
| Grupo | Solução | Varição Linear Média | Varição Linear Erro Padrão | Varição Linear -95.00% | Varição Linear +95.00% | N |
| CPV | Na ₂ SO ₄ | 0.094250 | 0.014747 | 0.060891 | 0.127609 | 10 |
| CPV | MgSO ₄ | 0.057910 | 0.003853 | 0.049195 | 0.066625 | 10 |
| CP10 | Na ₂ SO ₄ | 0.001160 | 0.004455 | -0.008918 | 0.011238 | 10 |
| CP10 | MgSO ₄ | 0.014130 | 0.003317 | 0.006627 | 0.021633 | 10 |
| CP11,5 | Na ₂ SO ₄ | 0.006040 | 0.003371 | -0.001585 | 0.013665 | 10 |
| CP11,5 | MgSO ₄ | 0.018340 | 0.004519 | 0.008117 | 0.028563 | 10 |
| CP12,5 | Na ₂ SO ₄ | -0.011700 | 0.004372 | -0.021590 | -0.001810 | 10 |
| CP12,5 | MgSO ₄ | 0.011310 | 0.004887 | 0.000254 | 0.022366 | 10 |

4.2 Variação de massa

Como forma de complementar o estudo da variação dimensional linear, são apresentados na Figura 4.7, os resultados de variação de massa das barras de argamassa do Grupo A, expostas à solução de sulfato de sódio para o período de exposição de 20 semanas (140 dias).

Figura 4.7 – Variação de massa resultante de amostras expostas à solução de Na₂SO₄.

Apesar de comportamentos aparentemente diferentes entre as diferentes amostras, a análise estatística demonstrou não haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação de massa, no período de exposição de 20 semanas (Na_2SO_4). Isso pode estar relacionado à ordem de grandeza das variações observadas, que podem indicar magnitudes estatisticamente irrelevantes. A partir da análise das misturas estudadas, somente o traço T-REF apresentou ganho de massa, atingindo o patamar de 0,422% após 20 semanas de exposição ao sulfato de sódio. Este fenômeno pode estar associado à formação de produtos por meio da reação entre íons sulfato e fases hidratadas do cimento. Os espaços vazios foram preenchidos por tais produtos, resultando, assim, na densificação das amostras. Também pode ter ocorrido maior absorção da solução agressiva, por parte dessas amostras, contribuindo para o aumento na massa durante o período de exposição estudado.

Já no caso de substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5) tiveram um desempenho similar na 20ª semana de ensaio quando expostas à solução agressiva de sulfato de sódio, apresentando uma redução na variação de massa resultante atingindo os patamares de -0,159%, -0,217% e -0,180% respectivamente. Entretanto, é importante salientar que o comportamento ao longo das 20 semanas foi relativamente distinto entre as amostras, sobretudo em relação ao traço de referência, indicando que composição do cimento influencia nessa propriedade analisada.

Apesar das diferentes variações de massa apresentadas nas amostras estudadas, as ordens de grandeza dessas variações podem ser consideradas insignificantes. Em conjunto com a não influência do tipo de mistura de forma estatisticamente significativa na variação de massa, podemos afirmar que este ensaio não foi capaz de quantificar os efeitos deletérios do sulfato de sódio nas amostras estudadas.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados de variação de massa resultante, obtidos nas amostras (Grupo A) expostas à solução de sulfato de magnésio, durante o período de 20 semanas (140 dias).

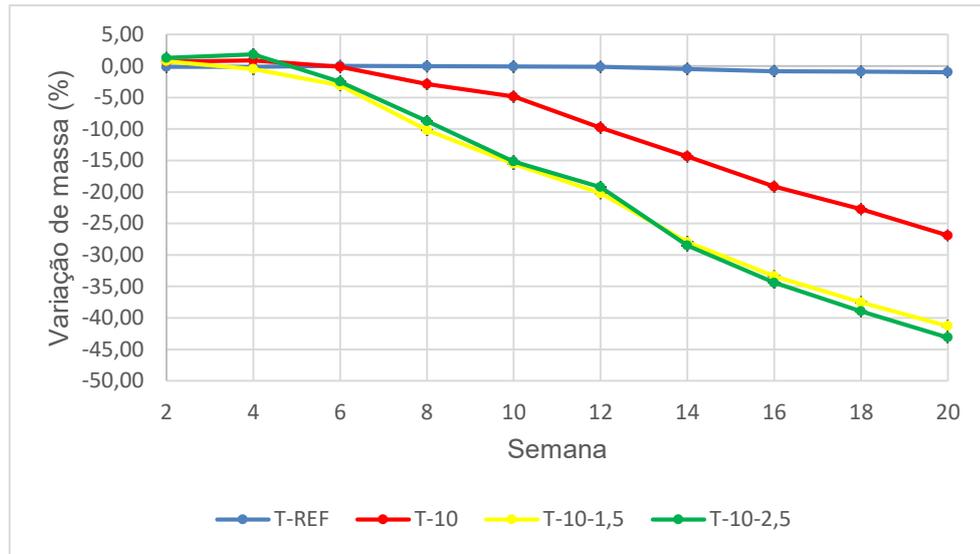


Figura 4.8 – Variação de massa resultante de amostras expostas à solução de $MgSO_4$

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, houve diferença estatisticamente significativa, somente entre a variação resultante do traço de referência (CPV-ARI) com relação aos traços com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e sílica coloidal (T-10-1,5 e T-10-2,5), quando expostas à solução de sulfato de magnésio pelo período de 20 semanas (140 dias).

Quando expostas à solução agressiva de sulfato de magnésio, somente as amostras do traço de referência (CPV-ARI) apresentaram um bom comportamento, não havendo variações expressivas de massa durante todo o período estudado, atingindo o patamar de -0,973% após 20 semanas de exposição. No caso da substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram perdas expressivas na sua massa resultante ao serem expostas ao sulfato de magnésio.

As amostras de T-10 iniciaram uma redução na massa resultante a partir da 6ª semana, atingindo o patamar de perda de massa de -26,90% no final do período estudado (20 semanas). Já as amostras de T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram redução na massa resultante a partir da 4ª semana e sofreram perdas ainda mais expressivas, atingindo os patamares de perda de massa de -41,27% e -43,11% na 20ª semana, respectivamente.

Os resultados obtidos no ensaio de variação de massa indicam que seu uso pode ser útil como forma de complementar o método descrito na norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Apesar do ensaio de variação linear descrever as amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 como resistentes ao ataque por sulfato de sódio, quando expostas aos $MgSO_4$ estas amostras deixaram de ser consideradas resistentes aos sulfatos analisando sua expansão linear resultante. Porém, ao se analisar as variações de massa ficou ainda mais evidente o efeito deletério do sulfato de magnésio. Todas as amostras com substituição parcial do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram perdas tão expressivas de massa que não podem ser consideradas resistentes ao ataque por sulfatos.

Foram realizadas análises estatísticas nos quatro tipos de argamassas estudados, conforme o tipo de solução agressiva utilizada (Figura 4.9).

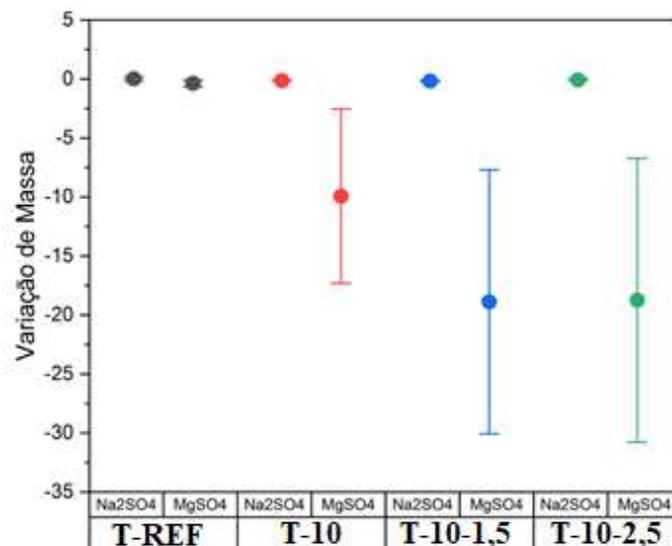


Figura 4.9 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação de massa de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio.

Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de variação de massa, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.00407$), ao se comparar os diferentes tipos de argamassa expostas aos diferentes tipos de solução agressiva (Na_2SO_4 ou $MgSO_4$). Nos casos de substituição parcial do cimento por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5), a exposição ao $MgSO_4$ resultou em uma maior redução na massa resultante (Tabela 4.2).

No caso das amostras de referência (CPV–ARI), não houve diferença estatística significativa quando comparadas as variações de massa resultante das amostras expostas à solução agressiva de Na₂SO₄ e de MgSO₄.

Tabela 4.2 - Análise estatística (alfa=0,05) variação de massa resultante.

| F (3, 72) = 4.8257, p = 0.00407 | | | | | | |
|--|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|
| Grupo | Solução | Variação de Massa Média | Variação de Massa Erro Padrão | Variação de Massa -95.00% | Variação de Massa +95.00% | N |
| CPV | Na ₂ SO ₄ | 0.0143 | 0.077986 | -0.1621 | 0.19070 | 10 |
| CPV | MgSO ₄ | -0.3638 | 0.123194 | -0.6425 | -0.08514 | 10 |
| CP10 | Na ₂ SO ₄ | -0.1349 | 0.016428 | -0.1721 | -0.09776 | 10 |
| CP10 | MgSO ₄ | -9.9240 | 3.262996 | -17.3054 | -2.54256 | 10 |
| CP11,5 | Na ₂ SO ₄ | -0.1737 | 0.022950 | -0.2256 | -0.12180 | 10 |
| CP11,5 | MgSO ₄ | -18.8811 | 4.949712 | -30.0781 | -7.68409 | 10 |
| CP12,5 | Na ₂ SO ₄ | -0.0652 | 0.031764 | -0.1370 | 0.00668 | 10 |
| CP12,5 | MgSO ₄ | -18.7506 | 5.316659 | -30.7778 | -6.72352 | 10 |

4.3 Variação volumétrica

Apesar da norma NBR 13583 (ABNT, 2014) adotar somente a variação dimensional linear como forma de aferir a resistência dos cimentos ao ataque por soluções agressivas contendo sulfato, além da variação de massa, também foram realizados ensaios de variação volumétrica, sendo apresentados os resultados de variação de volume das barras de argamassa do Grupo B, expostas à solução de sulfato de sódio (Figura 4.10), para o período de exposição de 12 semanas (84 dias).

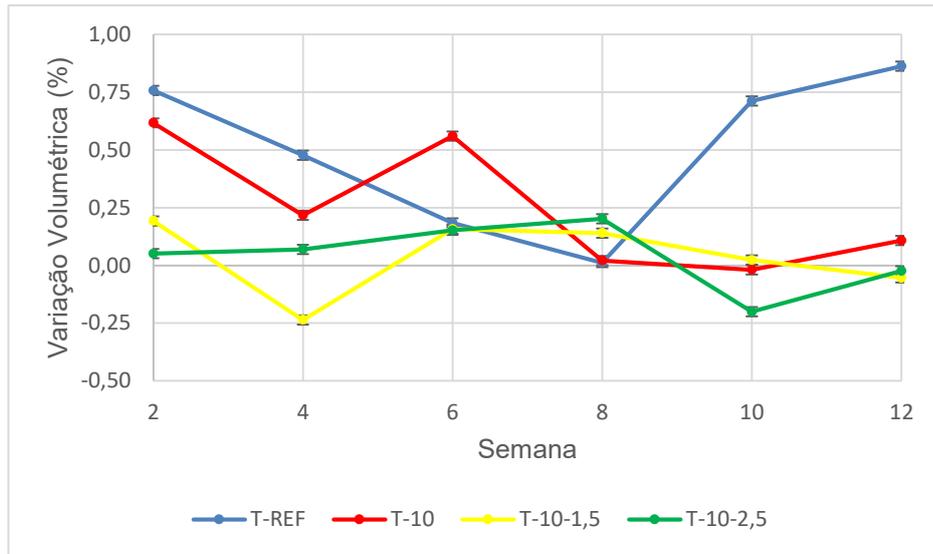


Figura 4.10 – Variação volumétrica resultante de amostras expostas à solução de Na_2SO_4 .

A análise estatística demonstrou não haver influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, do fator tipo de cimento sobre os resultados de variação de volume, no período de exposição de 20 semanas (Na_2SO_4). Esse resultado pode estar relacionado às baixas grandezas dos valores absolutos obtidos na análise de variação volumétrica.

A partir da análise das misturas estudadas, os traços T-REF e T-10 apresentaram ganho de volume, no caso das amostras de referência, durante a primeira medição há uma variação resultante de 0,757%, havendo uma redução exponencial até a 6ª semana (0,012%), quando inicia-se um aumento no volume até atingir o patamar de 0,863% após 12 semanas de exposição no sulfato de sódio. Já as amostras de T-10 apresentaram durante a primeira medição uma variação resultante de 0,618%, entretanto a partir da 6ª semana inicia-se uma redução no volume, atingindo um patamar de 0,108% após 12 semanas de exposição no sulfato de sódio. Nas outras amostras onde há a substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e sílica coloidal, as duas misturas estudadas (T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram comportamento semelhante, após as 12 semanas de exposição ao sulfato de sódio, não houve variações volumétricas resultantes significativas, atingindo o patamar de -0,054% e -0,023% respectivamente.

Apesar das diferentes variações de volume apresentadas nas amostras estudadas, as ordens de grandeza dessas variações podem ser consideradas insignificantes. Em conjunto com a não influência do tipo de cimento de forma estatisticamente significativa na variação de volume, podemos afirmar que este ensaio não foi capaz de quantificar os efeitos deletérios do sulfato de sódio nas amostras estudadas.

Na Figura 4.11 apresentam-se os resultados de variação volumétrica resultante, obtidos nas amostras do Grupo B, expostas à solução de sulfato de magnésio, durante o período de 12 semanas (84 dias).

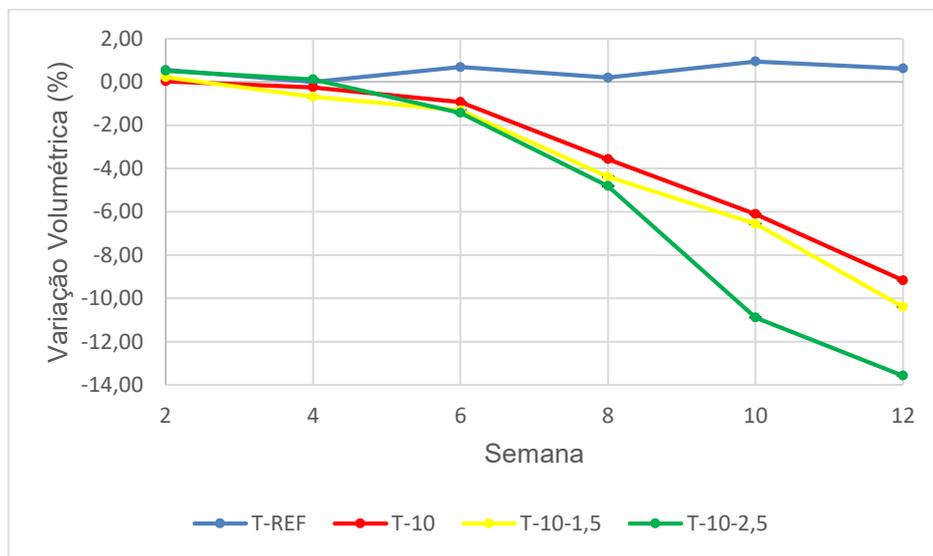


Figura 4.11 – Variação volumétrica resultante de amostras expostas à solução de $MgSO_4$.

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, houve diferença estatisticamente significativa, entre a variação volumétrica do traço de referência (CPV-ARI) com relação aos traços com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e sílica coloidal (T-10-1,5 e T-10-2,5), quando expostas à solução de sulfato de magnésio pelo período de 12 semanas (84 dias). As outras amostras quando comparadas entre si foram verificadas igualdades estatísticas.

Quando expostas à solução agressiva de sulfato de magnésio, as amostras de referência (CPV-ARI) apresentaram melhor comportamento em comparação com as amostras dos demais traços, não apresentando variações volumétricas expressivas durante as 12 semanas de exposição. No caso da substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram perdas expressivas no seu volume resultante ao serem expostas ao sulfato de magnésio. Entretanto, essa análise deve ser realizada de forma cautelosa, a partir de ensaios complementares. Apesar da medida volumétrica indicar uma tendência de variação não significativa, outros ensaios mostraram uma deterioração progressiva da amostra de referência em solução agressiva de $MgSO_4$ (como observado no ensaio de expansão linear, Figura 4.5).

No caso da substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram perdas expressivas no seu volume resultante ao serem expostas ao sulfato de magnésio.

Todas as amostras iniciaram uma redução no volume resultante desde a primeira medição (2ª semana). Até a 6ª semana os três traços com substituição parcial apresentaram comportamento similar. Entretanto, a partir da 10ª semana é possível verificar que o traço com maior adição de sílica coloidal (T-10-2,5) apresentou uma perda de massa mais acentuada entre os três diferentes tipos de traço. Ao fim do período de exposição (12ª semana) as amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 atingiram o patamar de perda de volume de -9,16%, -10,39% e -13,57%, respectivamente.

Foram realizadas análises estatísticas nos quatro tipos de argamassas estudados, conforme o tipo de solução agressiva na qual as amostras eram expostas (Figura 4.12).

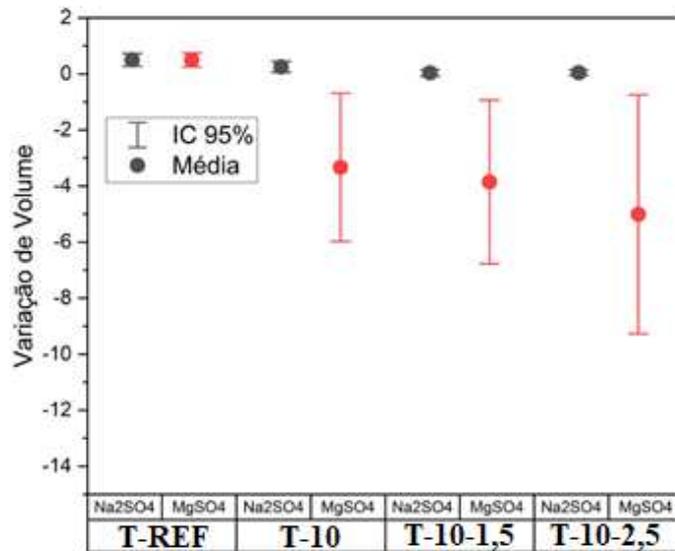


Figura 4.12 – Análise estatística (alfa=0,05) da variação volumétrica de argamassas expostas à soluções agressivas de sulfato de sódio e magnésio

Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de variação volumétrica, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.001$), ao se comparar os diferentes tipos de argamassa expostas aos diferentes tipos de solução agressiva (Na_2SO_4 ou MgSO_4). Nos casos de substituição parcial do cimento por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5), a exposição ao MgSO_4 resultou em uma elevada perda no volume resultante (Tabela 4.3). No caso das amostras de referência (CPV–ARI), não houve diferença estatística significativa quando comparadas as variações de massa resultante das amostras expostas à solução agressiva de Na_2SO_4 e de MgSO_4 .

Tabela 4.3 - Análise estatística (alfa=0,05) variação volumétrica resultante.

| F (1, 40) = 14.234, p = 0.001 | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| Grupo | Solução | Variação Volumétrica Média | Variação Volumétrica Erro Padrão | Variação Volumétrica -95.00% | Variação Volumétrica +95.00% | N |
| CPV | Na ₂ SO ₄ | 0.500857 | 0.139199 | 0.143036 | 0.858678 | 6 |
| CPV | MgSO ₄ | 0.496958 | 0.140906 | 0.134747 | 0.859170 | 6 |
| CP10 | Na ₂ SO ₄ | 0.250872 | 0.112088 | -0.037260 | 0.539003 | 6 |
| CP10 | MgSO ₄ | -3.332690 | 1.508978 | -7.211640 | 0.546264 | 6 |
| CP11,5 | Na ₂ SO ₄ | 0.037163 | 0.066382 | -0.133480 | 0.207803 | 6 |
| CP11,5 | MgSO ₄ | -3.853020 | 1.666582 | -8.137110 | 0.431063 | 6 |
| CP12,5 | Na ₂ SO ₄ | 0.041776 | 0.058175 | -0.107770 | 0.191321 | 6 |
| CP12,5 | MgSO ₄ | -5.010400 | 2.432232 | -11.262700 | 1.241850 | 6 |

A realização dos três ensaios descritos anteriormente foi de extrema importância para confirmar as propriedades das misturas estudadas frente ao ataque por sulfatos. Se fosse adotado somente o método descrito pela norma NBR13583 (ABNT, 2014) todas as amostras com substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10; T-10-1,5 e T-10-2,5) seriam consideradas resistentes ao ataque por sulfatos. Ao ser analisada também a solução agressiva de sulfato de magnésio e a realização de dois ensaios complementares (variação de massa e volume), foi possível constatar estatisticamente que as misturas T-REF, T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 não apresentaram propriedades condizentes à resistência ao ataque por sulfatos. Isso comprova a importância dos ensaios complementares ao determinado pela NBR13583 (ABNT, 2014), podendo haver uma má interpretação da resistência aos sulfatos se não realizados estes ensaios.

4.4 Resistividade elétrica superficial

Na Figura 4.13 são apresentados os resultados de resistividade elétrica superficial para os quatro traços avaliados, em função da solução de exposição. Conforme estabelecido neste estudo, esse ensaio foi realizado pelo período de 12 semanas de exposição, pois, devido ao elevado grau de deterioração verificado nas amostras, se o ciclo de 140 dias de exposição fosse mantido, poderia haver comprometimento no ensaio de avaliação da resistência à compressão e tração na flexão que seriam realizados, subsequente, nas mesmas amostras, confeccionadas conforme o padrão especificado para o Grupo B. Os valores da resistividade elétrica superficial foram obtidos valendo-se da compensação geométrica, utilizando-se um “Fator de forma” igual a 0,172.

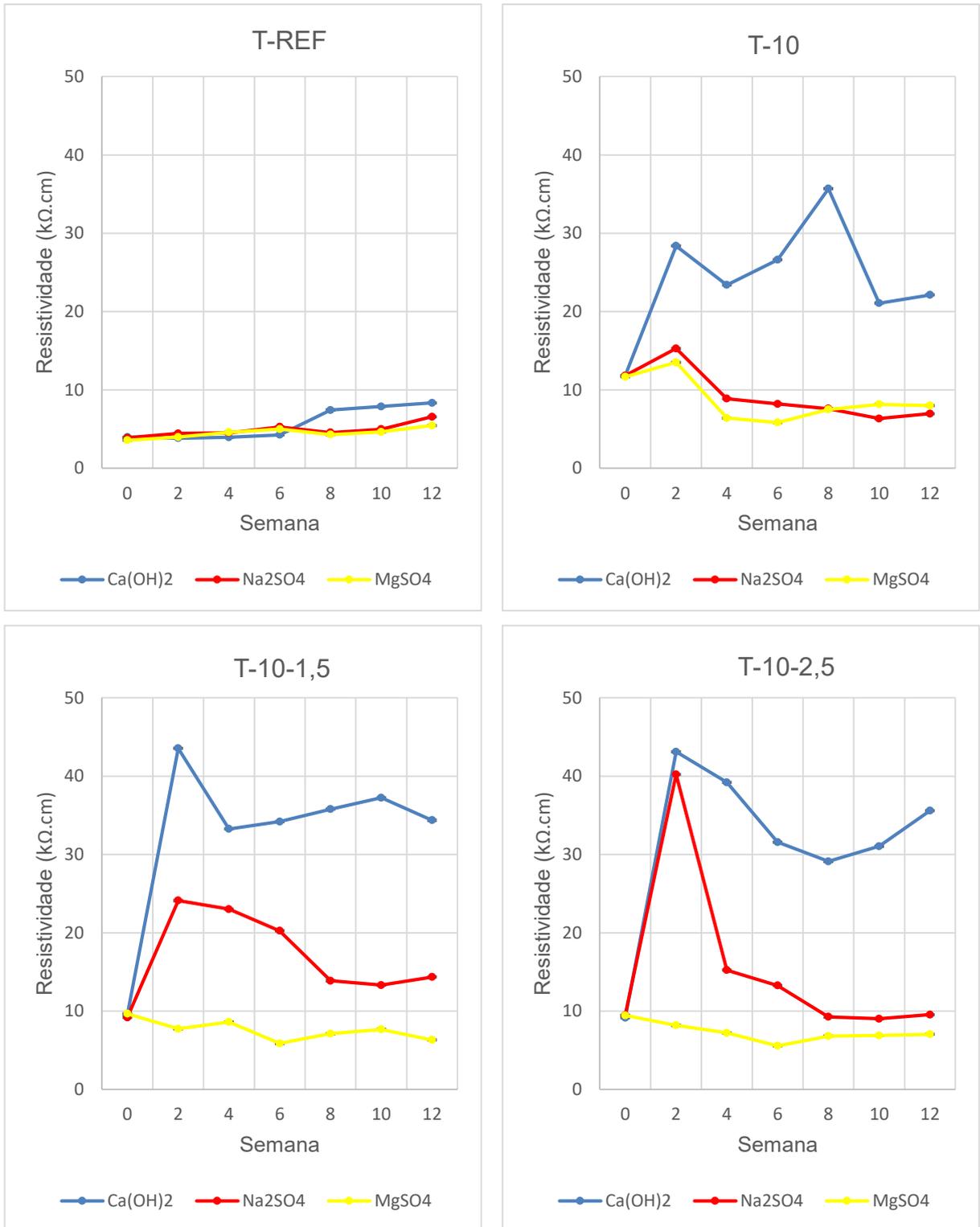


Figura 4.13 – Resistividade elétrica superficial de amostras expostas às soluções de Ca(OH)₂, Na₂SO₄ e MgSO₄.

A partir da análise das amostras submetidas as soluções de Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 e MgSO_4 verifica-se uma maior resistividade elétrica superficial de todos os traços quando expostos à solução de referência (hidróxido de cálcio), demonstrando o efeito deletério das soluções agressivas frente à resistividade elétrica das amostras. Após o período de 12 semanas, as resistividades dos traços T-REF, T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5, expostos à solução de referência (Ca(OH)_2), foram de 8,33 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, 22,11 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, 34,37 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ e 35,59 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, respectivamente. De acordo com a classificação do CEB-192 (1989) o risco de corrosão das amostras de referência seria alto enquanto que das amostras onde houve substituição parcial do cimento Portland por sílica ativa e/ou sílica coloidal seria desprezível.

De acordo com a análise estatística realizada ao nível de significância de 5%, não houve diferença estatisticamente significativa, entre as resistividades elétricas das amostras de referência (CPV-ARI) expostas às três soluções pelo período de 12 semanas (84 dias).

No caso da solução de sulfato de sódio, as amostras com substituições de cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram um pico em suas resistividades elétricas superficiais na segunda semana de leitura de 15,28 $\Omega\cdot\text{cm}$, 24,11 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 40,22 $\Omega\cdot\text{cm}$ respectivamente. Constatou-se uma redução da resistividade elétrica até a 12^a semana, após esse período de exposição as amostras de T-10 apresentaram resistividade de 6,95 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, as amostras de T-10-1,5 registraram resistividade de 14,35 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$, já as amostras de T-10-2,5 registraram resistividade de 9,54 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. De acordo com a classificação do CEB-192 (1989) o risco de corrosão das amostras T-10 e T-10-2,5 seria alto, enquanto que das amostras de T-10-1,5 seria baixo.

Já a solução agressiva de sulfato de magnésio causou as menores resistividades registradas em todas as amostras, com exceção das amostras de T-10 onde as duas últimas leituras de resistividade superficial em ambas as soluções agressivas foram levemente superior. Após 12 semanas de exposição as resistividades elétricas superficiais registradas foram de 5,46 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (T-REF), 7,99 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (T-10), 6,33 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (T-10-1,5) e 7,04 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (T-10-2,5). De acordo com a classificação do CEB-192 (1989) o risco de corrosão de todas as amostras expostas ao sulfato de magnésio seria alto.

Dentre as misturas estudadas a do CPV apresentou as menores resistividades, independente da solução na qual ele era submetido, isso demonstra a capacidade das substituições de cimento Portland tipo CPV-ARI (sem adições minerais) por sílica ativa e/ou sílica coloidal em reduzir a porosidade e permeabilidade das amostras.

É importante analisar a resistividade elétrica superficial das amostras para avaliar os efeitos deletérios das soluções agressivas de sulfato em cada tipo de traço estudado (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Redução da resistividade elétrica superficial em amostras submetidas às soluções agressivas

| Redução da resistividade elétrica superficial em relação a solução de Ca(OH)_2 | | |
|---|--|-----------------------------------|
| Traço | Solução agressiva | |
| | Na_2SO_4 | MgSO_4 |
| T-10 | -218% | -176% |
| T-10-1,5 | -140% | -443% |
| T-10-2,5 | -273% | -406% |

Os resultados do ensaio de resistividade elétrica podem ser comparados aos limites prescritos em normas vigentes, indicando a probabilidade de corrosão de uma estrutura de concreto armado (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Critérios de avaliação da resistividade elétrica

| Resistividade Elétrica Superficial ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$) | | | | | |
|---|--------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| AASHTO T358-17 | Risco de Corrosão | CEB-192 | Risco de Corrosão | COST 509 | Risco de Corrosão |
| > 254 | Negligenciável | > 20 | Desprezível | > 10 | Negligenciável |
| 37 - 254 | Muito Baixo | 10 - 20 | Baixo | 5 - 10 | Baixo |
| 21 - 37 | Baixo | --- | --- | 1 - 5 | Moderado |
| 12 - 21 | Moderado | 5 - 10 | Alto | < 1 | Alto |
| < 12 | Alto | < 5 | Muito Alto | --- | --- |

Fonte: AASHTO T358 (2017), CEB-192 (1989), COST 509 (1997).

Optou-se neste estudo por se utilizar os limites prescritos na norma CEB-192 como valores de referência para efeito de avaliação de risco à corrosão, por ser referente a ensaios laboratoriais com amostras completamente saturadas em água, condição na qual todas nossas amostras foram submetidas.

Foram realizadas análises estatísticas nos quatro tipos de argamassas estudados, conforme o tipo de solução agressiva na qual as amostras foram expostas (Figura 4.14). Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de variação volumétrica, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.00005$), ao se comparar os diferentes tipos de argamassa expostas aos diferentes tipos de solução (Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 ou MgSO_4). Nos casos das soluções agressivas as amostras de referência (CPV-ARI) apresentaram resistividade inferior das demais misturas estudadas. Já no caso de substituição parcial do cimento por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5), a exposição ao Ca(OH)_2 , apresentaram as maiores resistividades, quando comparadas às soluções agressivas. Somente os corpos de prova da mistura T-10-1,5 apresentaram diferenças significativas entre as resistividades superficiais em função das soluções agressivas utilizadas.

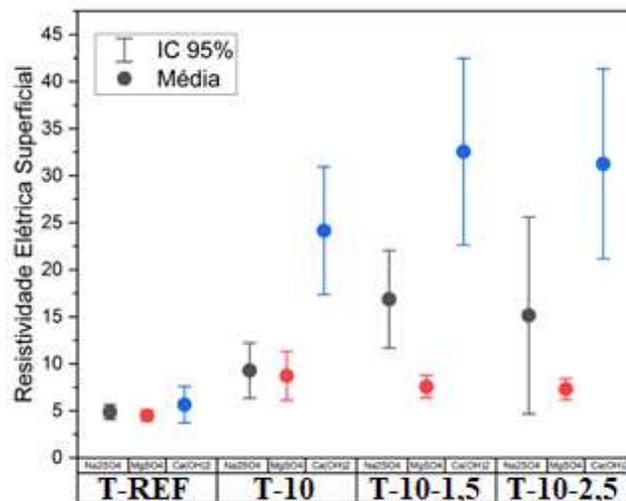


Figura 4.14 – Análise estatística ($\alpha=0,05$) da resistividade elétrica superficial de argamassas expostas às soluções de Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 e MgSO_4 .

Entretanto, é importante salientar que o ensaio de resistividade elétrica superficial em amostras submetidas a ataque de sulfatos deve ser realizado de forma cautelosa, e os resultados avaliados com maior precaução. Isso se deve ao fato de as amostras sofrerem um desgaste superficial considerável ao longo do ensaio, observado tanto pela perda de massa, como pela variação linear e volumétrica. Para solução de Na_2SO_4 , essa deformação significativa ocorreu após a 16ª semana notada para a amostra de referência (T-REF) (Figura 4.2). Para solução de MgSO_4 , a degradação dos corpos de prova teve início a partir da 4ª semana, especialmente para argamassas com adições de sílica ativa e sílica coloidal (Figuras 4.8 e 4.11). Na seção 4.8, é discutido com mais detalhes esse efeito a partir da inspeção visual das amostras. De maneira geral, essas referências de tempo coincidem com eventuais instabilidades notadas nas medidas de resistividade elétrica (Figura 4.13). Isso indica que tais desgastes nas superfícies das amostras podem comprometer as medições de resistividade elétrica superficial, sendo recomendada a realização de avaliações complementares para confirmação dos resultados obtidos.

4.5 Resistividade volumétrica

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados de resistividade volumétrica para os quatro traços avaliados, em função da solução de exposição.

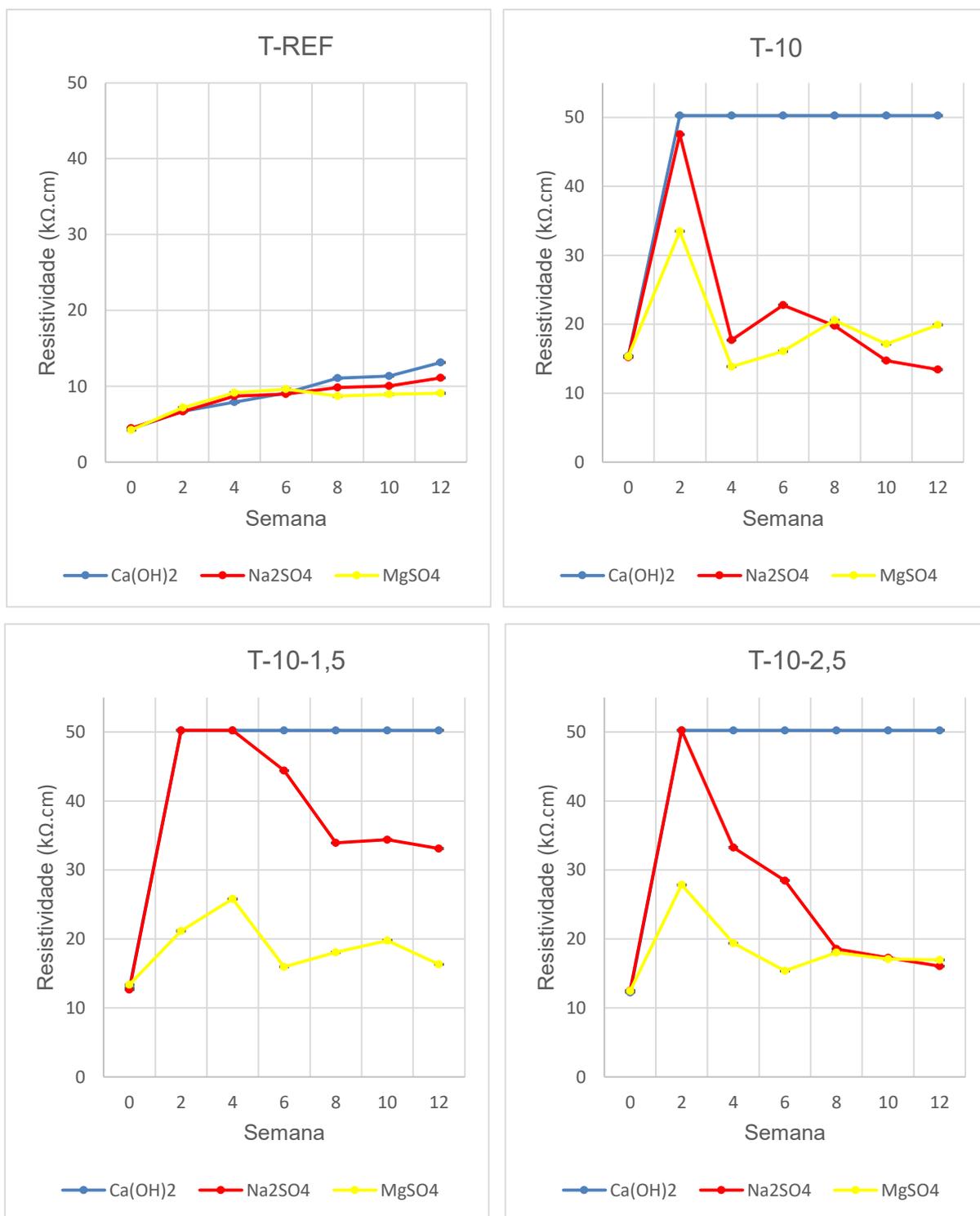


Figura 4.15 – Resistividade volumétrica de amostras expostas às soluções de Ca(OH)₂, Na₂SO₄ e MgSO₄.

Os valores da resistividade volumétrica foram obtidos por meio da Equação 3.4, apresentada no Capítulo 3 deste trabalho. A partir dos resultados obtidos observou-se uma maior resistividade volumétrica nos traços expostos à solução de referência (hidróxido de cálcio). Após o período de exposição de 12 semanas, a resistividade do CPV nessa solução foi de 13,14 k Ω .cm.

No caso das substituições de cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram resistividade volumétrica igual à 50,25 k Ω .cm, a partir da segunda semana, devido a capacidade máxima de medição do resistor utilizado (1200 k Ω .cm), não sendo possível a leitura de resistividades volumétricas com valores superiores ao apresentado após a aplicação da Equação 3.4 para o formato das amostras estudadas. Acredita-se, porém, que os valores reais da resistividade elétrica são superiores, devido a grande disponibilidade de Ca(OH)₂ para reagir com a sílica ativa e/ou coloidal, diminuindo cada vez mais a porosidade e permeabilidade das argamassas analisadas.

Quando submetidas à solução de sulfato de sódio somente as amostras de referência (CPV) apresentaram crescimento na resistividade volumétrica durante todo o período de exposição, atingindo o patamar de 11,10 k Ω .cm após 84 dias de exposição. Já as substituições de cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, as três misturas estudadas (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram um pico em suas resistividades volumétricas na segunda semana de leitura de 47,52 k Ω .cm, 50,25 k Ω .cm e 50,25 k Ω .cm respectivamente. Havendo uma redução nas leituras até estabilizarem na 12^a semana e apresentarem resistividades superficiais de 13,43 k Ω .cm (T-10), 33,11 k Ω .cm (T-10-1,5) e 16,05 k Ω .cm (T-10-2,5). Porém, mesmo após essa redução na resistividade elétrica volumétrica é possível verificar que todas as leituras finais das amostras com substituição parcial foram superiores ao do T-REF.

Ao se analisar a resistividade volumétrica das amostras expostas ao sulfato de magnésio, houve diferentes comportamentos entre os tipos de traços estudados. No caso das amostras de T-REF e de T-10-1,5 as leituras realizadas foram as menores entre todas as soluções estudadas. Após o período de 12 semanas de exposição as resistividades volumétricas registradas foram de 9,08 k Ω .cm (T-REF) e 16,31 k Ω .cm (T-10-1,5). Já as amostras de T-10 e T-10-2,5, quando expostas ao MgSO₄, apresentaram resistividades volumétricas superiores às de quando foram expostas à solução de sulfato de sódio. Aos 84 dias apresentaram leituras iguais a 19,91 k Ω .cm e 16,96 k Ω .cm, respectivamente.

Dentre as misturas estudadas a de referência (T-REF) apresentou as menores resistividades volumétricas, independente da solução na qual ele era submetido, isso reforça os dados obtidos anteriormente pela resistividade elétrica superficial, demonstrando coerência entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. É importante a análise da resistividade superficial das amostras para avaliar os efeitos deletérios das soluções agressivas de sulfato em cada tipo de traço estudado (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Redução da resistividade elétrica volumétrica em amostras submetidas às soluções agressivas

| Redução da resistividade elétrica volumétrica em relação a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | | |
|--|--------------------------|-----------------|
| Traço | Solução agressiva | |
| | Na_2SO_4 | MgSO_4 |
| T-10 | -274% | -152% |
| T-10-1,5 | -52% | -208% |
| T-10-2,5 | -213% | -196% |

Foram realizadas análises estatísticas nos quatro tipos de argamassas estudados, conforme o tipo de solução agressiva na qual as amostras eram expostas (Figura 4.16).

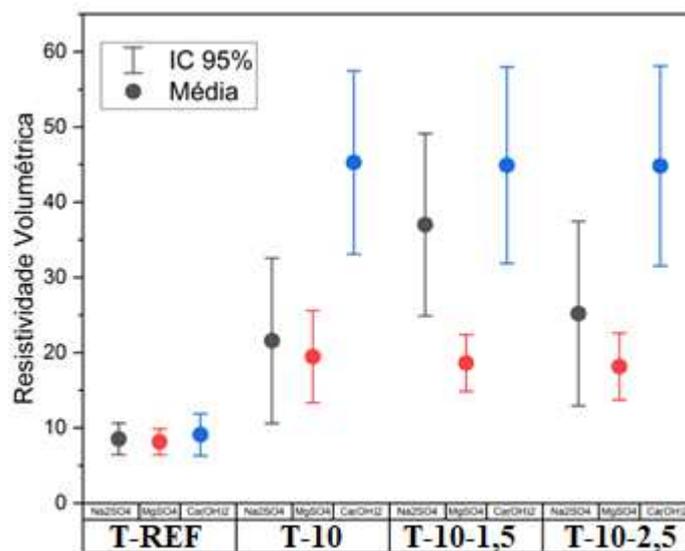


Figura 4.16 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistividade volumétrica de argamassas expostas às soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4 .

Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de variação volumétrica, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.00148$), ao se comparar os diferentes tipos de argamassa expostas aos diferentes tipos de solução (Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 ou MgSO_4). Nos casos onde as amostras foram expostas às soluções agressivas, o traço T-REF apresentou resistividade volumétrica inferior a dos demais traços estudados, assim como havia sido verificado nas análises feitas no ensaio de resistividade elétrica superficial. Dentre os traços com substituição parcial do cimento Portland tipo CPV-ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, o traço T-10 foi o que apresentou maior resistividade volumétrica na solução de Ca(OH)_2 .

As amostras de T-10-1,5 e T-10-2,5 não apresentaram diferenças significativas entre as resistividades obtidas quando expostos às soluções de sulfato de sódio e hidróxido de cálcio (Tabela 4.7). Para as amostras de referência (CPV-ARI) expostas às três soluções, não se verificou diferença estatística significativa nos resultados.

Tabela 4.7 - Análise estatística ($\alpha=0,05$) variação resistividade volumétrica.

| F (6, 72) = 4.0539, p = 0.00148 | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------|
| Grupo | Solução | RES V Média | RES V Erro Padrão | RES V -95.00% | RES V +95.00% | N |
| CPV | Na_2SO_4 | 8.54251 | 0.855535 | 6.44910 | 10.63593 | 7 |
| CPV | MgSO_4 | 8.13931 | 0.710352 | 6.40114 | 9.87748 | 7 |
| CPV | Ca(OH)_2 | 9.10086 | 1.139076 | 6.31364 | 11.88808 | 7 |
| CP10 | Na_2SO_4 | 21.58830 | 4.490629 | 10.60013 | 32.57647 | 7 |
| CP10 | MgSO_4 | 19.48054 | 2.503450 | 13.35482 | 25.60626 | 7 |
| CP10 | Ca(OH)_2 | 45.27479 | 4.976470 | 33.09780 | 57.45177 | 7 |
| CP11,5 | Na_2SO_4 | 37.00088 | 4.952796 | 24.88182 | 49.11993 | 7 |
| CP11,5 | MgSO_4 | 18.62926 | 1.540653 | 14.85941 | 22.39910 | 7 |
| CP11,5 | Ca(OH)_2 | 44.91453 | 5.335886 | 31.85809 | 57.97098 | 7 |
| CP12,5 | Na_2SO_4 | 25.19582 | 5.011899 | 12.93214 | 37.45950 | 7 |
| CP12,5 | MgSO_4 | 18.16204 | 1.812409 | 13.72723 | 22.59685 | 7 |
| CP12,5 | Ca(OH)_2 | 44.82233 | 5.428930 | 31.53821 | 58.10644 | 7 |

Assim como discutido para as medidas utilizando o método superficial, é recomendada que a análise de resistividade elétrica volumétrica possa ser realizada de forma cuidadosa, analisando as condições de degradação das amostras submetidas ao ataque de sulfatos. A instabilidade das medições observadas em amostras com adições de sílica ativa e coloidal foi observada a partir da 4ª semana para ambos os métodos de ensaio (superficial e volumétrico).

4.6 Resistência à compressão

As bibliografias estudadas para a realização dessa pesquisa, incluindo a norma brasileira vigente NBR 13583 (ABNT, 2014), avaliam o ataque por sulfatos somente por meio da expansão linear. Conforme pesquisas realizadas por Biczók (1972), Hekal *et al.* (2002), Santhanam *et al.* (2002), Skalny *et al.* (2002), Lee *et al.* (2005), Diab *et al.* (2012) e Ouyang *et al.* (2014) o ensaio de resistência à compressão avalia uma propriedade essencial e de grande importância a ser considerada quanto ao grau de severidade do ataque por sulfatos. Portanto, além de todos os ensaios descritos anteriormente, com o intuito de tornar ainda mais abrangente a avaliação da resistência ao ataque por sulfatos, fez-se a análise das resistências à compressão dos traços em estudo nas idades de 0 e 84 dias.

Na Figura 4.17 são apresentados os resultados obtidos para a resistência à compressão dos corpos de prova do Grupo B dos traços em estudo, levando-se em conta as soluções de exposição (Na_2SO_4 , MgSO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e as idades dos ensaios (0 e 84 dias).

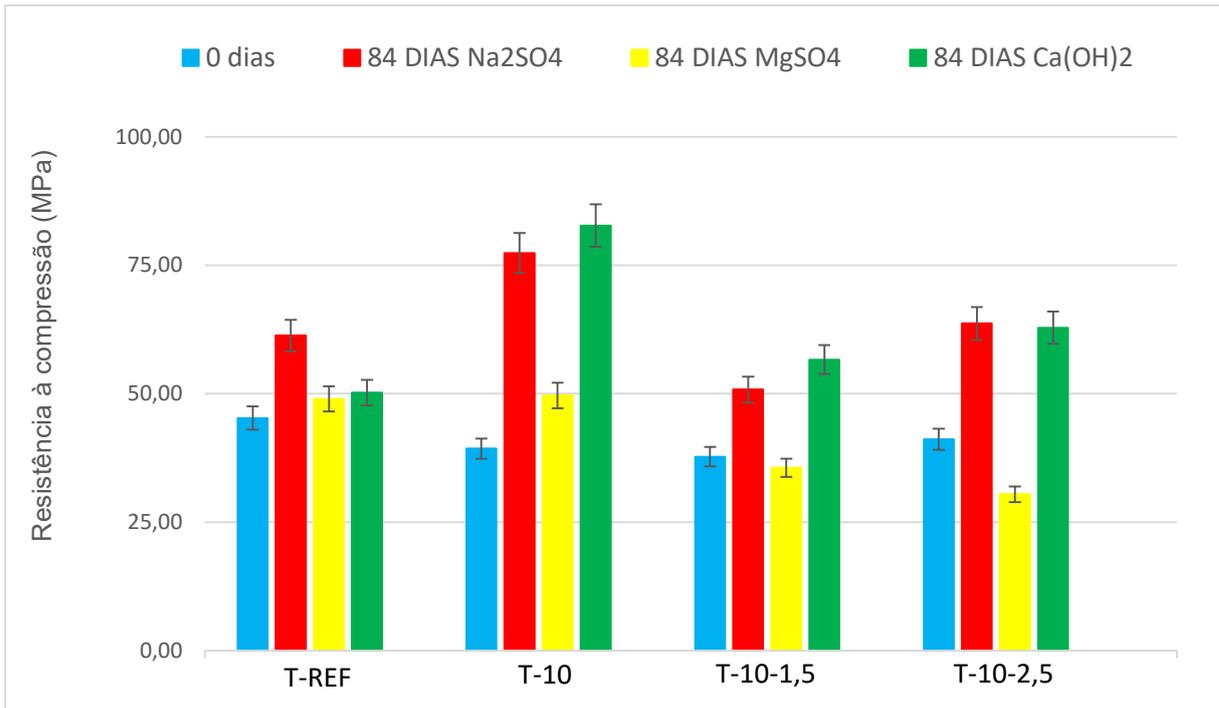


Figura 4.17 – Resistência à compressão de argamassas antes e após a exposição de 12 semanas às soluções de Na_2SO_4 , MgSO_4 e Ca(OH)_2 .

Quando analisa-se as resistências à compressão das amostras, expostas à solução de Ca(OH)_2 aos 84 dias, observa-se maiores valores para o traço T-10, seguido pelos traços T-10-2,5, T-10-1,5 e T-REF (Figura 4.17). Um resultado que chama a atenção, é o aumento da resistência à compressão em todas as amostras expostas ao sulfato de sódio, pelo período de 84 dias, quando comparadas aos resultados obtidos à idade de 0 dias, onde os corpos de prova ainda não haviam sido expostos a nenhum tipo de ataque. Segundo pesquisas realizadas por Biczók (1972) e Ouyang *et al.* (2014), as amostras expostas à solução de sulfato de sódio por um curto período de tempo (84 dias), têm sua resistência aumentada quando comparada à leitura realizada inicialmente (0 dias). Ouyang *et al.* (2014) analisaram o aumento na dureza superficial do concreto quando expostos ao sulfato de sódio, podendo observar ganhos significativos de resistência nas primeiras idades, porém apresentaram uma perda brusca nesta propriedade ao serem realizados ensaios com maiores tempos de exposição.

De acordo com Biczók (1972) e Ouyang *et al.* (2014) o aumento inicial da resistência das amostras quando expostas ao sulfato de sódio é possível devido ao preenchimento dos poros das argamassas por produtos (cristais) das reações dos sulfatos. Entretanto, com o passar do tempo de exposição à solução agressiva, estes cristais aumentam de volume, iniciando o processo de fissura da matriz cimentícia, sendo este o ponto de queda abrupta de resistência mecânica.

Quando expostas ao sulfato de magnésio, as amostras com substituição parcial do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram uma redução de 39,8%, 36,8% e 52,4% na resistência à compressão, respectivamente, quando comparadas aos mesmos traços expostos à solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Segundo Skalny *et al.* (2002) e Lee *et al.* (2005) devido à decomposição do gel C-S-H, transformando-se em estruturas M-S-H, ocorre uma elevada perda nas propriedades aglomerantes e de resistência à compressão das amostras expostas à esta solução.

As amostras com substituição parcial do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) quando expostas ao sulfato de magnésio sofreram perdas expressivas de massa, volume, resistividades elétricas e resistências mecânicas, quando comparadas as amostras de mesmo traço expostas à solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Os dados obtidos reforçam os ensaios já analisados na bibliografia atual, como por exemplo as pesquisas de Hekal *et al.* (2002), Santhanam *et al.* (2002), Diab *et al.* (2012), nas quais é observado uma maior relevância na resistência mecânica das amostras para determinar sua resistência ao sulfato de magnésio, quando comparada a expansão dimensional linear das mesmas.

Os resultados aqui apresentados indicam, portanto, que somente a avaliação da variação dimensional linear limita a análise da resistência do traço quanto sua resistência ao ataque por MgSO_4 , uma vez que não se observam grandes expansões nas amostras, durante o mesmo período de exposição à solução agressiva. Entretanto, quando realizados os ensaios de resistência à compressão, os resultados evidenciam as grandes perdas sofridas em decorrência da exposição das amostras ao sulfato de magnésio.

Foram realizadas as análises estatísticas da resistência à compressão das amostras, nas idades de 0 e 84 dias, conforme o tipo de solução na qual as amostras eram expostas (Figura 4.18).

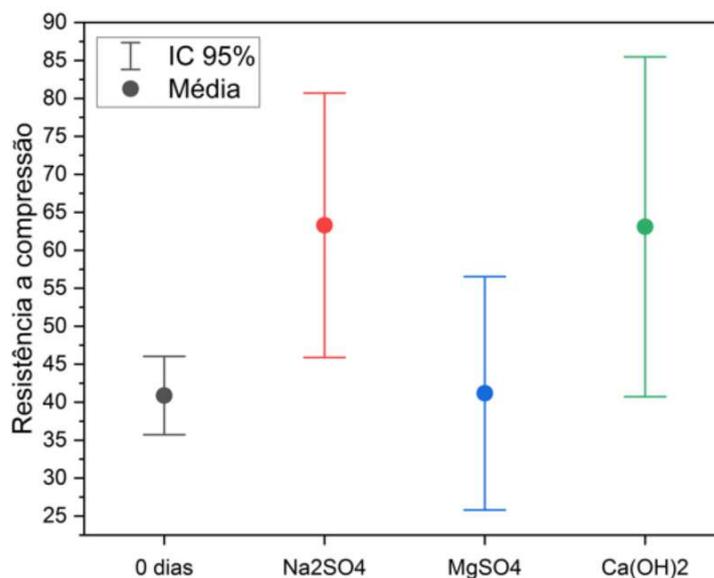


Figura 4.18 – Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à compressão de argamassas expostas às soluções de Ca(OH)₂, Na₂SO₄ e MgSO₄.

Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de resistência à compressão, foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.00853$), ao se comparar os diferentes tipos de traços expostos aos diferentes tipos de soluções (Ca(OH)₂, Na₂SO₄ ou MgSO₄). A resistência é inferior na idade inicial (0 dias) quando comparada às resistências obtidas nas idades de 84 dias das amostras expostas às soluções de sulfato de sódio e hidróxido de cálcio (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Análise estatística (alfa=0,05) da resistência à compressão.

| F (3, 12) = 6.2327, p = 0.00853 | | | | | |
|--|------------------|------------------------|--------------------|--------------------|---|
| Exposição | Compressão Média | Compressão Erro Padrão | Compressão -95.00% | Compressão +95.00% | N |
| 0 dias | 40.87367 | 1.619729 | 35.71897 | 46.02837 | 4 |
| Na ₂ SO ₄ | 63.29648 | 5.465542 | 45.90269 | 80.69028 | 4 |
| MgSO ₄ | 41.17057 | 4.828980 | 25.80260 | 56.53854 | 4 |
| Ca(OH) ₂ | 63.10672 | 7.031007 | 40.73092 | 85.48252 | 4 |

4.7 Resistência à tração na flexão

Os resultados obtidos para a resistência à tração na flexão das amostras em argamassa pertencentes ao Grupo B são apresentados na Figura 4.19. Em função do traço das amostras são expostos os resultados na idade inicial (0 dias) e nas três soluções de estudo (Na_2SO_4 , MgSO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) na idade de 12 semanas de exposição (84 dias).

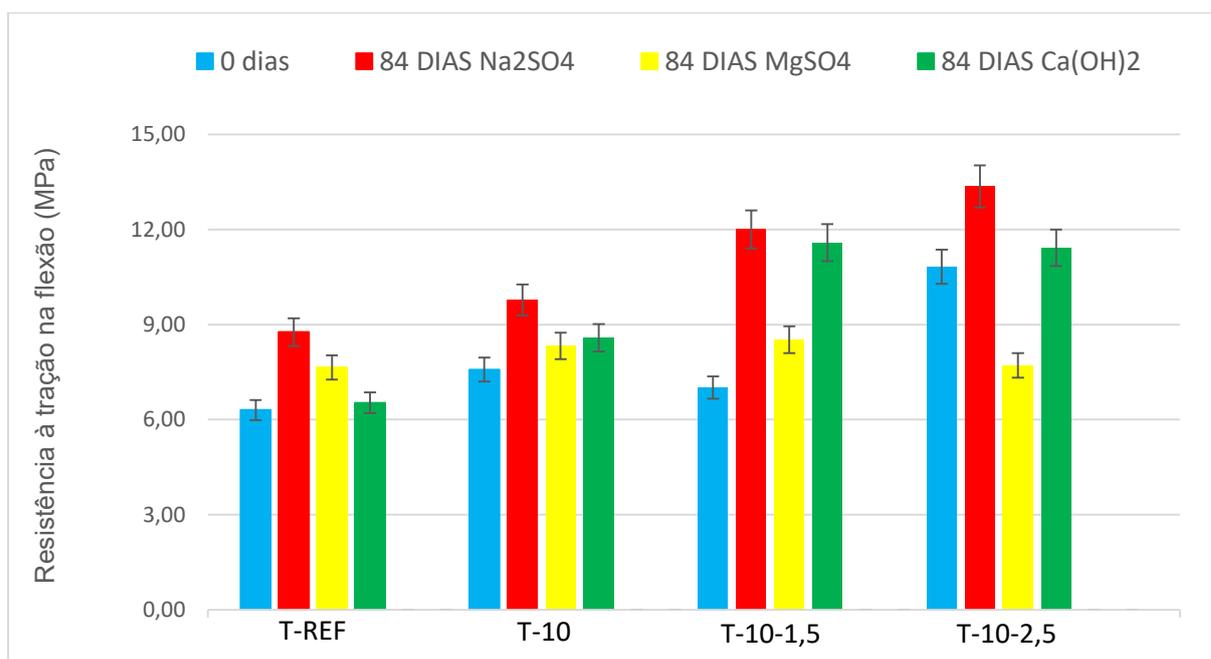


Figura 4.19 – Resistência à tração na flexão de argamassas antes e após a exposição de 12 semanas às soluções de Na_2SO_4 , MgSO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Assim como na análise da resistência à compressão, na resistência à tração na flexão observa-se aumento na sua resistência de todas as amostras expostas à solução de sulfato de sódio por um curto período de tempo (84 dias), quando comparadas as leituras iniciais (0 dias). As amostras de referência (CPV-ARI) também apresentaram ganhos expressivos de resistência quando expostas ao sulfato de magnésio, porém não é observado mesmo ganho quando exposto à solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aos 84 dias.

Apesar de não haver relatos na literatura de casos de ganho de resistência à tração na flexão em amostras expostas ao sulfato de magnésio, é possível que os resultados obtidos neste estudo não estejam relacionados a inconsistências de equipamentos, uma vez que foram calibrados em todos os ensaios e ao fato de todas as amostras apresentarem valores semelhantes à tendência, não havendo “outliers” nos dados obtidos.

No caso das amostras de T-10 e T-10-1,5 houve um ganho de 9,76% e 21,54% respectivamente, na solução agressiva de MgSO_4 . Quando expostas ao Ca(OH)_2 as amostras apresentaram um ganho de 13,19% e 65,19% respectivamente. Já no caso das amostras de T-10-2,5 houve uma redução de (-28,74%) na resistência à tração na flexão quando expostas ao sulfato de magnésio e houve um aumento de 5,55% quando expostas ao Ca(OH)_2 .

Foram realizadas as análises estatísticas da resistência à tração na flexão das amostras, nas idades de 0 e 84 dias, conforme o tipo de solução na qual as amostras eram expostas (Figura 4.20).

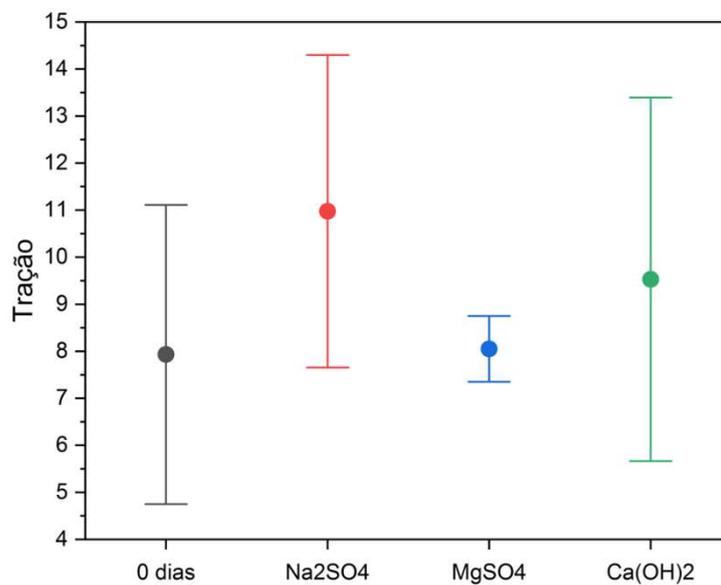


Figura 4.20 – Análise estatística ($\alpha=0,05$) da resistência à tração na flexão de argamassas expostas às soluções de Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 e MgSO_4 .

Ao gerar intervalos de confiança de 95% em torno das médias de resistência à tração na flexão, não foi possível identificar diferenças estatísticas significativas ($p=0.13182$), ao se comparar os diferentes tipos de amostras expostas aos diferentes tipos de solução (Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 ou MgSO_4). Mesmo após 12 semanas (84 dias) de exposição, a resistência não apresentou variação significativa em relação a resistência à tração na flexão realizada na idade inicial (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 - Análise estatística ($\alpha=0,05$) da resistência à tração na flexão.

| F (3, 12) = 2.2771, p = 0.13182 | | | | | |
|--|---------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Exposição | Tração Média | Tração Erro Padrão | Tração -95.00% | Tração +95.00% | N |
| 0 dias | 7.93031 | 0.999024 | 4.750971 | 11.10965 | 4 |
| Na₂SO₄ | 10.97453 | 1.043676 | 7.653088 | 14.29597 | 4 |
| MgSO₄ | 8.05031 | 0.219628 | 7.351359 | 8.74927 | 4 |
| Ca(OH)₂ | 9.52938 | 1.214569 | 5.664074 | 13.39468 | 4 |

4.8 Inspeção visual

Após 140 dias de exposição (20 semanas) realizou-se uma avaliação visual das amostras, evidenciando o comportamento distinto de cada traço quando expostos às soluções específicas para este estudo.

Na Figura 4.21 pode-se observar amostras do traço T-REF após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 . Notam-se fissuras, destacamentos, mudanças de tons e texturas, desintegração de material e formação de produtos na superfície das amostras.

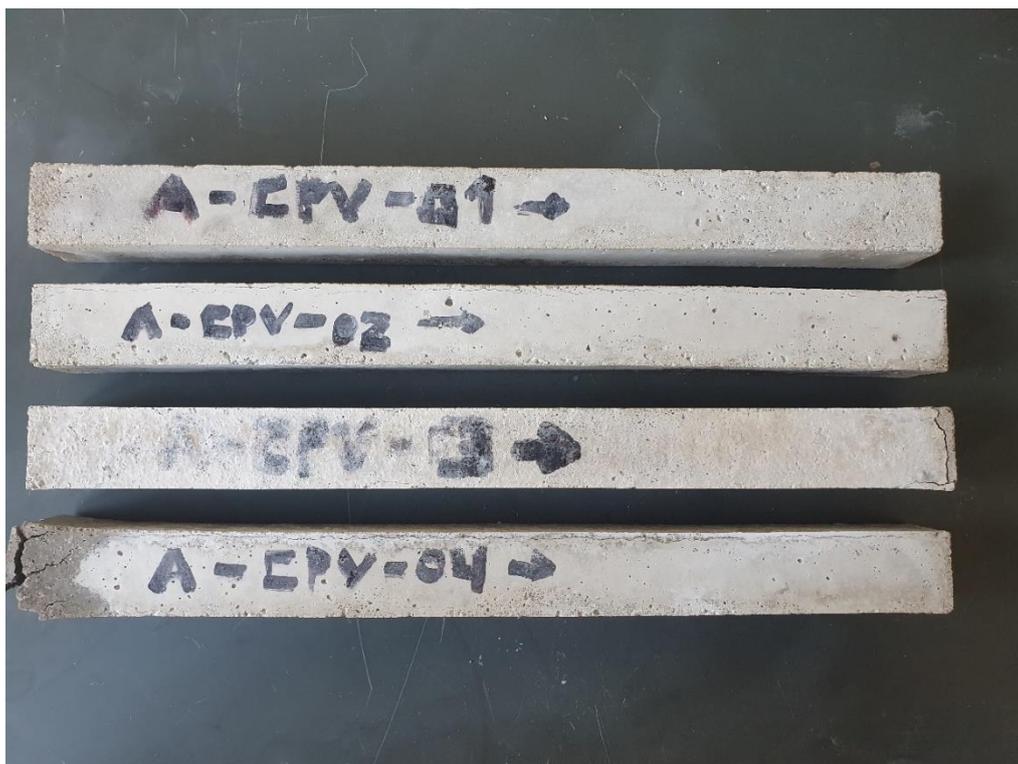


Figura 4.21 – Amostras T-REF após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4

Após a exposição das amostras ao sulfato de sódio, por um período de 20 semanas, é possível observar o processo de expansão dimensional linear ocorrido na mistura de referência (CPV-ARI). Ao atingir uma variação dimensional linear de 0,186% na 18ª semana as amostras apresentaram elevado grau de fissuração nas extremidades do corpo de prova como pode ser observado no detalhe da Figura 4.22.



Figura 4.22 – Detalhe amostra T-REF após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 .

Já no caso da exposição das amostras T-REF ao sulfato de magnésio, conforme mostrado na Figura 4.23, é possível observar que as amostras não apresentam variação dimensional linear aparente, porém, observam-se mudanças no tom e na textura do cimento, além de início de deslocamentos e deterioração do material.

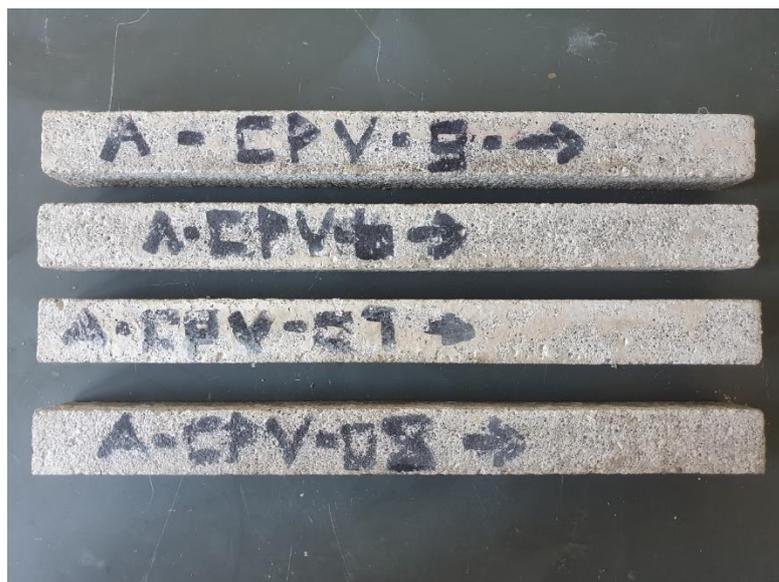


Figura 4.23 – Amostras T-REF após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.

Como mostrado na Figura 4.24, não houve o aparecimento de fissuras nas amostras de T-10 mesmo após o longo período de exposição, demonstrando a superioridade do traço em resistir à solução de sulfato de sódio, quando comparado com o traço de referência (CPV-ARI) na Figura 4.21.

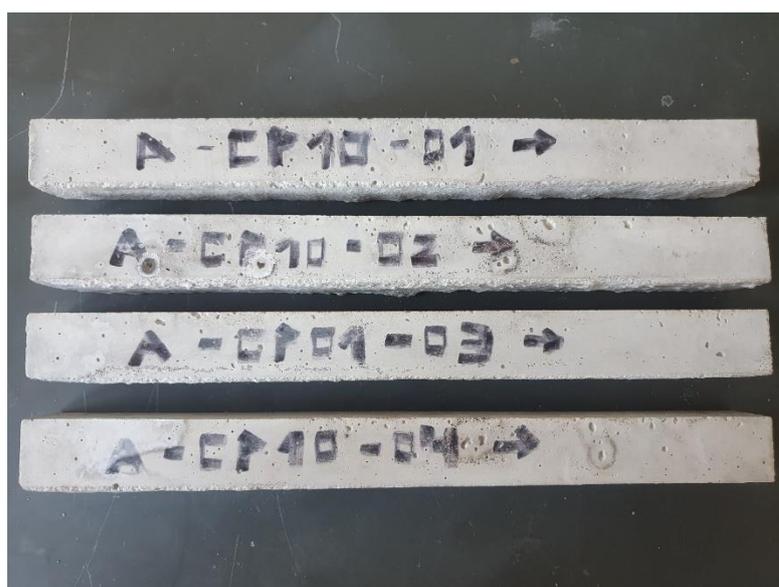


Figura 4.24 – Amostras T-10 após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 .

As amostras de T-10 quando expostas ao sulfato de magnésio é possível observar a importância dos ensaios complementares propostos nesta pesquisa. Apesar de não apresentar variação dimensional linear resultante significativa, a partir da inspeção visual é possível notar a elevada perda de massa e volume das amostras. Houve uma deterioração elevada do material, dificultando até a identificação dos corpos de prova (Figura 4.25), além da formação de cristais por toda a superfície da argamassa (Figura 4.26).



Figura 4.25 – Cimento T-10 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.



Figura 4.26 – Detalhe amostra T-10 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.

Com o intuito de sempre manter o pH das soluções agressivas entre 6 e 8 conforme especificado pela norma NBR 13583 (ABNT, 2014), eram realizadas medições de pH das soluções e as mesmas eram substituídas a cada 6 semanas (42 dias), pois na 6ª semana as soluções apresentavam pH's superiores a 10. Ao serem realizadas essas substituições, foi possível identificar deposição de material no fundo do recipiente utilizado no ensaio (Figura 4.27), comprovando a alta perda de massa das amostras (~27%).



Figura 4.27 – Depósito de material no fundo do recipiente utilizado em amostras T-10 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.

As amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram comportamentos semelhantes quando expostos à ambas as soluções agressivas de sulfatos. No caso do sulfato de sódio não apresentaram fissuras aparentes ou sinais de deterioração durante todo o período estudado (Figura 4.28). Quando expostas ao sulfato de magnésio as amostras de T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram uma redução ainda mais elevada na massa e no volume das amostras, quando comparadas aos traços T-REF e T-10 (Figura 4.29).

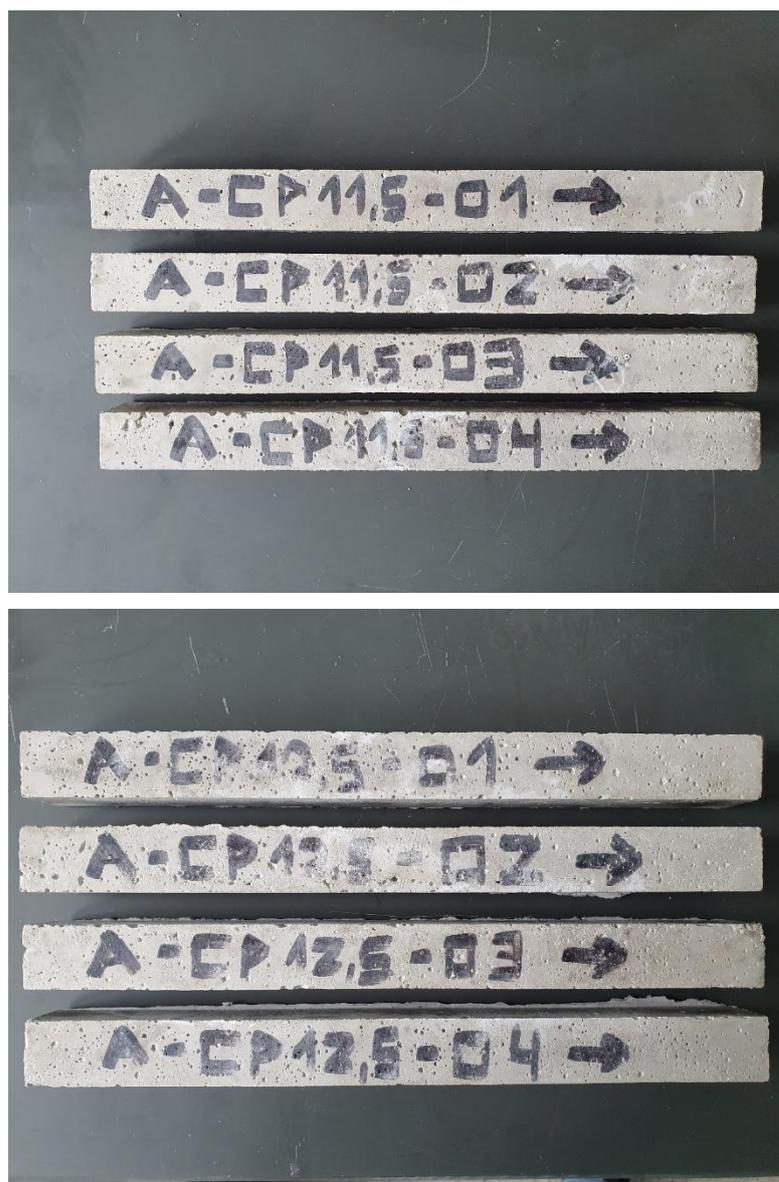


Figura 4.28 – Amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de Na_2SO_4 .



Figura 4.29 – Amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$

No detalhe apresentado na Figura 4.30, podemos notar o grau de deterioração do material, dificultando até a identificação dos corpos de prova, além da formação de cristais por toda a superfície da argamassa.



Figura 4.30 – Detalhe amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.

Também foram realizadas trocas nas soluções agressivas no caso dos cimentos T-10-1,5 e T-10-2,5 a cada 6 semanas (42 dias), porém a deposição de material no fundo do recipiente utilizado no ensaio foi ainda mais elevado, conforme mostrado na Figura 4.31. As amostras apresentaram perda de massa de cerca de 41% e 43%, respectivamente.



Figura 4.31 – Depósito de material no fundo do recipiente utilizado em amostras T-10-1,5 e T-10-2,5 após 20 semanas de exposição à solução de $MgSO_4$.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Visando analisar o comportamento e a influência da substituição parcial do cimento Portland, por sílica ativa e coloidal, de forma conjunta ou separada, com o objetivo em mitigar o grau do ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4). O presente trabalho se baseou na análise e avaliação de resultados obtidos a partir de ensaios já consagrados na literatura, além de ensaios complementares, ainda não sugeridos pela norma vigente brasileira (NBR 13583:2014). Então são apresentados neste capítulo as conclusões das análises realizadas, válidas às condições expostas ao longo desta pesquisa.

Com base nos objetivos da pesquisa, nos resultados e nas discussões apresentadas, pode-se destacar as seguintes considerações:

- Apesar de estabelecido pela norma NBR 13583 (2014) o período de exposição de 6 semanas e pela norma NBR 16697 (2018) o intervalo de 8 semanas, somente a partir de um período de exposição estendido (20 semanas) foi possível a avaliação correta do comportamento dos cimentos frente ao ataque por sulfatos.
- A substituição parcial de cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal foi eficaz em mitigar o ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4), as amostras não apresentaram expansão linear resultante superior à 0,03% durante todo o período ensaiado.

- Quando expostas à solução de sulfato de magnésio (MgSO_4), somente as amostras de T-10 não apresentaram expansão linear resultante superior à 0,03% durante todo o período ensaiado. Porém, devido ao nível elevado de deterioração no qual as amostras com substituição parcial de cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal se encontravam (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5), após 20 semanas de exposição ao sulfato de magnésio, se torna necessário a realização de ensaios complementares.
- No ensaio de variação de massa sob ataque de Na_2SO_4 não houve variações significativas nas amostras estudadas. As amostras T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram uma pequena perda de massa ($\sim -0,19\%$), enquanto que nas amostras T-REF houve um pequeno aumento de massa ($\sim 0,42\%$).
- No ensaio de variação de massa sob ataque de MgSO_4 , é possível comprovar o efeito deletério da solução agressiva. Apesar de não haver grandes variações na massa das amostras de referência (CPV-ARI), após 20 semanas de exposição ao sulfato de magnésio, todas as amostras estudadas com substituição parcial do cimento Portland (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram reduções bruscas em suas massas ($-26,9\%$, $-41,3\%$ e $-43,1\%$ respectivamente).
- O ensaio de variação volumétrica foi um importante ensaio complementar, pois reforçou os dados obtidos no ensaio de variação de massa. Sob o ataque do Na_2SO_4 não foi possível verificar variações significativas nos volumes das amostras. Já no caso do MgSO_4 comprovou-se a perda de massa das amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 através da redução nos seus volumes ($-9,16\%$, $-10,39\%$ e $13,57\%$ respectivamente).
- Todas as amostras sofreram perdas significativas em suas resistividades elétricas superficiais quando expostas as soluções agressivas de sulfatos, em comparação à solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- A substituição parcial de cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal melhorou as propriedades físicas, todas as amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram resistividades elétricas superficiais superiores as amostras T-REF, independente da solução na qual foram expostas.

- Não houve diferença significativa entre as resistividades elétricas superficiais das amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 quando expostas as soluções agressivas de Na_2SO_4 e MgSO_4 .
- O ensaio de resistividade volumétrica foi importante para reforçar os dados obtidos no ensaio de resistividade elétrica superficial. Ambas as resistividades foram semelhantes em cada tipo de cimento estudado. Entretanto, as análises de resistividade elétrica (superficial e volumétrica) devem ser realizadas de forma cautelosa, devido à degradação das amostras submetidas a soluções de sulfatos. Recomenda-se uma investigação mais cuidadosa a partir da 4ª semana de ensaio, em especial, para amostras contendo adições de sílica ativa e coloidal.
- Todas as amostras sofreram perdas significativas em suas resistividades volumétricas quando expostas as soluções agressivas de sulfatos, em comparação à solução de referência ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- A substituição parcial de cimento Portland por sílica ativa e/ou coloidal melhorou a estrutura interna da argamassa, todas as amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 apresentaram resistividades volumétricas superiores as amostras T-REF, independente da solução na qual foram expostas.
- Não houve diferença significativa entre as resistividades volumétricas das amostras de T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5 quando expostas as soluções agressivas de Na_2SO_4 e MgSO_4 .
- Com a substituição do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, houve redução na resistência à compressão na idade inicial (0 dias).
- Por se tratar de um curto período de exposição (84 dias), quando expostas à solução de sulfato de sódio todas as amostras estudadas tiveram suas resistências aumentadas. Sendo necessário um aumento no período do ensaio para 20 semanas, afim de verificar corretamente o efeito deletério do Na_2SO_4 nas propriedades mecânicas do cimento.

- Ao serem expostas ao sulfato de magnésio, as amostras com substituição parcial do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal (T-10, T-10-1,5 e T-10-2,5) apresentaram uma redução de 39,8%, 36,8% e 52,4% na resistência à compressão, respectivamente, quando comparadas aos mesmos traços expostos à solução de referência (Ca(OH)_2).
- Quando submetidas ao ensaio de resistência à tração na flexão, todas as amostras expostas ao Na_2SO_4 obtiveram aumento nessa propriedade, em relação à solução de referência (Ca(OH)_2).
- Não houve perdas expressivas nas resistências à tração na flexão de todas as amostras em ambas as soluções agressivas de sulfato (Na_2SO_4 e MgSO_4).
- A inspeção visual foi importante para a análise dos efeitos deletérios dos sulfatos nas amostras. Somente as amostras T-REF apresentaram elevado grau de fissuração nas extremidades dos corpos de prova, quando expostos ao sulfato de sódio.
- O efeito de deterioração das amostras causado pelo sulfato de magnésio foi mais visível, todas as amostras apresentaram mudanças no tom e na textura, além do deslocamento e perda de volume. O nível de degradação foi proporcional à substituição do cimento por sílica ativa e/ou coloidal ($\text{T-10-2,5} > \text{T-10-1,5} > \text{T-10} > \text{T-REF}$).
- Após cada troca de solução (de 6 em 6 semanas) era possível notar elevado nível de depósito de material cimentício no fundo do recipiente utilizado.
- Por fim, esta pesquisa permitiu ampliar o conhecimento acerca da substituição do cimento Portland tipo CPV–ARI por sílica ativa e/ou sílica coloidal, ao expor um amplo conjunto de dados experimentais sobre a durabilidade deste material frente ao ataque por sulfatos. Os resultados indicaram que essa substituição foi benéfica no caso do sulfato de sódio, porém ao sofrer os efeitos mais agressivos do sulfato de magnésio, as amostras se demonstraram inviáveis. Além disso, os ensaios complementares provaram-se essenciais para a correta avaliação quanto a resistência do cimento ao ataque por sulfatos.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO – AMECIRAN ASSOCIATION OF STATE AND HIGHWAY TRANSPORTATION OFFICIALS. T 358-17: *Standard method of test for surface resistivity incidation of concret's ability to resist chloride ion penetration*. Washington, DC. American Association of State and Highway Transportation Officials, 2017.

ABREU, A. G. Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais. Porto Alegre. 1998. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9204: *Concreto endurecido – Determinação da resistividade elétrica-volumétrica – Método de ensaio*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13956-1: *Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos*. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: *Cimento Portland – Requisitos*. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: *Areia Normal para Ensaio de Cimento – Especificação*. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

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

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15900-1: *Água para amassamento do concreto – Parte 1: Requisitos*. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. 11p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019.

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

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

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5737: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

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

A.C.I. Committee 234, Guide for the use of silica fume in concrete (ACI 234R), ACI Mater. J. 92 (4) (1995) 437–440.

Al-AKHRAS, N. M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 36, p. 1727 – 1734, 2006.

AL-AMOUDI, O. S. B. Mechanisms of sulfate attack in plain and blended cements: a review. In: Extending Performance of Concrete Structures: Proceedings of the International Seminar held at the University of Dundee. Proceedings... Thomas Telford Publishing, Escócia, 1999. p. 247-260.

E. Rasheeduzzafar, O. Al-Amoudi, S. Abdulfauwad, M. Maslehuddin, Magnesium– sodium sulfate attack in plain and blended cements, J. Mater. Civ. Eng. 6 (2) (1994) 201–222 (May).

ALEEM, S. A. E.; HEIKAL, M.; MORSI W. M. Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica, Constr. Build. Mater. 59 (2014) 151–160.

ALEKSIC, M. Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test. 178 páginas. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Toronto, 2010.

ALVES, C. H. N.; CAMPOS, F. G. V.; NETTO, P. A. Concretos e argamassas com microssílica. 1994. 185 p. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-1157: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C 1876 – 19: *Standard test method for bulk electrical resistivity or bulk conductivity of concrete*. West Conshohocken, USA. ASTM International, 2019.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G57-20. *Standard Test Method for Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method*. West Conshohocken, USA. ASTM International, 2020.

BAUER, S.; CORNELL, B.; FIGURSKI, D.; LEY, T.; MIRALLES, J.; FOLLIARD, F. Alkali-Silica reaction and delayed ettringite formation in concrete: A literature review. CTR Technical Report, Report n. FHWA/TX-06/0-4085-1. Center for Transportation Research, Texas, 2006.

BHATTY, J. I.; TAYLOR, P. C. Sulfate Resistance of Concrete Using Blended Cements or Supplementary Cementitious Materials. R&D Serial No. 2916a, Portland Cement Association. 20 páginas. Skokie, Illinois, 2006.

BICZÓK, I. La corrosion del hormigón y su proteccion. Tradução de: ASENSI, E. J.D. 1. ed. Bilbao, Espanha: URMO, 1972.

BROWN, P. W.; BOTHE J. J. V. The stability of ettringite. Advances in Cement Research. Vol. 18, p. 47 – 63, 1993.

BROWN, P. B. Thaumassite formation and other forms of sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 24, p. 301 – 303, 2002.

- BROWN, P.W.; BADGER, S. The distribution of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack. *Cement and Concrete Research*, v.30, n.10, p.1535–1542, 2000.
- COLLEPARDI, M.; OGOUMAH-OLAGOT, J. J.; SKARP, U.; TROLI, R. Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes, *Int. Conf. Challenges Concr. Constr. – Innov. Dev. Concr. Mater. Constr.* (2002) 473–483.
- BROWN, P. W.; HOOTON, R. D.; CLARK, B. A. The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 25, p. 939 – 945, 2003.
- BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; AL-MUKHTAR M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, p. 370 – 376, 2012.
- CAMPOS, A.; LOPEZ, C.M.; BLANCO, A.; AGUADO, A. Effects of an internal sulfate attack and na alkali-aggregate reaction in a concrete dam. *Construction and Building Materials*, v. 166, p. 668-683, 2018.
- CHEN, C.; CHANG, J.; YEIH, W. The effects of specimen parameters on the resistivity of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 71, p. 35-43, 2014.
- COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement e Concrete Composites*. v. 25, p. 401–407, 2003.
- CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. *Cement and Concrete Composites*, vol 25, p. 809 – 818, 2003.
- DAL MOLIN, D. C. C. Capítulo 8: Adições minerais. *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo. 1 v. 2011.
- DIAB, A. M.; AWAD, A. E. M.; ELYAMANY, H. E.; ELMOATY, A. E. M. A. Guidelines in compressive strength assessment of concrete modified with silica fume due to magnesium sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 36, p. 311 – 318, 2012.
- DUNSTER, A. *Silica Fume in Concrete*, IHS BRE Press, Garston, 2009.
- DUPUIS, A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, p. 929–961, 2005.
- EL-HACHEM, R.; ROZIÈRE, E.; GRONDIN, F.; LOUKILI, A. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 3, p. 357-364, 2012.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STARDARDIZATION. EN 196-1:2016 *Methods of Testing Cement - Part 1: Determination of Strength*”, CEN, 2016.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STARDARDIZATION. EN 197-1:2011 *Cement - Part1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. CEN, 2011.
- GANS, P. S. Correlação entre a resistividade elétrica e a resistência à compressão do concreto exposto à ciclos de molhagem e secagem com cloretos e sulfatos. *Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017*.
- GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites Part B* 2010;41:673–7.
- GOWERS, K. R.; MILLARD, S. G. Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using wenner technique. *ACI MATERIALS JOURNAL*, v. 96-M66, p.536-541, 1999.
- HARTSHORN, S. A.; SWAMY, R. N.; SHARP, J. H. Engineering properties and structural implications of Portland limestone cement mortar exposed to magnesium sulphate attack. *Advances in cement research*, v. 13, n. 1, p. 31-46, 2001.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, p. 351 – 359, 2002.

HAYNES, H. et al. Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment. *ACI Materials Journal*, v. 105, n. 1, p. 35–43, 2008.

HEKAL, E. E.; KISHAR, E.; MOSTAFA, H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 9, p. 1421-1427, 2002.

HELENE, P. R. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. Tese (Livre-Docência)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Civil, São Paulo, 1993.

H. Justness, in: P. Colombet, et al., (Eds.), *Kinetics of reaction in cementitious pastes containing silica fume as studied by ²⁹Si MAS NMR*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer, Berlin, 1998, pp. 245–267.

HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity. *ACI Materials Journal*, Vol. 90, p. 143 – 151, 1993.

HOSSACK, A. M.; THOMAS, M. D. A. Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars. *Cement & Concrete Composites*, v. 56, p. 115 – 120, 2015.

HOU, P.; WANG, X.; ZHOU, X.; CHENG, X.; SHAH, S. P. Regulations on the hydration, morphology, and sulfate-attack resistivity of C3A with micro/nano-silica particles. *Construction and Building Materials*, v. 324, 2022.

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, 2021.

J. Hjorth, J. Skibsted, H.J. Jakobsen, ²⁹Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction, *Cement and Concrete Research* 18 (1988) 789–798.

JO, B. W.; KIM, C. H.; LIM, J. H. Investigations on the development of powder concrete with Nano-SiO₂ Particles. *KSCE J Civil Eng* 2007;11(1):37–42.

JUENGER, M. C. G.; OSTERTAG, C. P. Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived Particles. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1389-1402. 2004.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *J Mater Sci* 2012; 47:1011–7.

LEE, S. T.; MOON, H. Y.; SWAMY, R. N. Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, p. 65 – 76, 2005.

LEHNE, J.; PRESTON, F. Making Concrete Change - Innovation in Low-carbon Cement and Concrete. Chathan House Report. Londres, p. 138. 2018.

LENCIONI, J. W. Estudos sobre resistividade elétrica superficial em concreto: análise e quantificação de parâmetros intervenientes nos ensaios. 2011. 262 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. São José dos Campos, São Paulo, 2011.

LI, L. G.; ZHENG, J. Y.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H. Combined usage of micro-silica and nano-silica in concrete: SP demand, cementing efficiencies and synergistic effect. *Construction and Building Materials*, v.168, p.622-632, 2018.

LIMA, A. L. C. Influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais. Dissertação (Mestrado Profissional) – Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1244-1256. 2011.

MALHOTRA, V. M.; RAMACHANDRAN V. S.; FELDMAN, R. F.; AİTCIN, P. C. *Condensed Silica Fume in Concrete*, CRC Press, Boca Raton, 1987.

MARCIANO, Z. A. N. Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, 1993.

MASSAZZA, F. Em *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Hewlett, P. C., ed.; 4th ed., J. Wiley: New York, 1988, cap. 10.

M.Á. Sanjuán et al., Effect of silica fume fineness on the improvement of Portland cement strength performance, *Constr. Build. Mater.* 96 (2015) 55–64.

MEDEIROS. M. H. F. Estudo de variáveis que influenciam nas medidas de resistividade de estruturas de concreto armado. *Revista de Engenharia Civil, Ázurem*, n.12, p. 55-64, 2001.

MEDEIROS JUNIOR, R. A. Estudo da resistividade do concreto para proposta de modelagem de vida útil – Corrosão das armaduras devido à penetração de cloretos. 243 páginas. Dissertação (doutorado), Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica, ITA, 2014.

MEDEIROS JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; MEDEIROS, M. H. F.; REAL, L. V. Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. *Revista Alconpat*, 2014.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. *Construction and Building Materials*, vol. 107, p. 11-16, 2016.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; GANS, P. S.; PEREIRA, E.; PEREIRA, E. Electrical Resistivity of Concrete Exposed to Chlorides and Sulfates. *ACI Materials Journal*, 116-M40. Maio, 2019.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2014.

MILLARD, S. G. Reinforced concrete resistivity measurement techniques. *Proceedings of Institute of Civil Engineers*. Vol. 91, parte 2, (1991), p. 71-88.

NAJJAR, M. F.; NEHDI, M. L.; SOLIMAN, A. M.; AZABI, T. M. Damage mechanisms of two-stage concrete exposed to chemical and physical sulfate attack. *Construction and Building Materials*, v. 137, p. 141-152, 2017.

NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 8, p. 1275–1296, 2004.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 5. ed. Editora Bookman, 2015. SILICA FUME ASSOCIATION; Federal Highway Administration: *Silica fume in concrete: Chapter 1*. Lovettsville, Virginia, EUA: SFA, [2004].

OUYANG, W.; CHEN, J.; JIANG, M. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 53, p. 419 – 424, 2014.

PAUL, S. C.; VAN ROOYEN, A. S.; VAN ZIJL, G. P. A. G.; PETRIK, L. F. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*, v. 189, p. 1019–1034, 2018.

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

PINTO, S. Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e de cimentos Portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos. 199 páginas. Dissertação (mestrado), Engenharia de Construção Civil, UFPR, 2019.

POLDER, R. B. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete: a RILEM TC-154 technical recommendation. *Construction and Building Materials*, n. 15, p. 125-131, 2001.

Q. Huang a, X.H. Zhu, L. Zhao, M. Zhao, Y.Y. Liu, X.C. Zeng, Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion, *Constr. Build. Mater.* 231 (2020) 117180.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, *Constr. Build. Mater.* 21 (3) (2007) 539–545.

QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In: *International PhD Symposium in Civil Engineering*, 8, 2010, Lyngby, Dinamarca. Anais... Copenhagen: DTU – Denmark Technical University, 2010.

RAISDORFER, J. W. Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos, 2015. Universidade Federal do Paraná.

RAMEZANIANPOUR, A. M.; HOOTON, R. D. Thaumassite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution. *Construction and Building Materials*, Vol. 40, p. 162 – 173, 2013.

RILEM. TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion. *Materials and Structures*, v. 33, p.603-611, 2000.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H. JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa – *Cerâmicas* v. 54, p 456-461, 2008.

SAKULICH, A. R. Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability. *Sustainable Cities and Society* v. 1, 2011. p. 195-210.

SALEEM, M.; SHAMEEM, M.; HUSSAIN, S. E.; MASLEHUDDIN, M. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 3, p. 209-214, 1996.

SANTHANAM, M. Studies on sulfate attack: mechanisms, test methods, and modeling. 275f. PhD. Thesis – Purdue University, United States, 2001.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars. *Cement and Concrete Research*, n.32, p.585-592, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 915 – 921, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look: Part 2. Proposed mechanisms. *Cement and concrete research*, v. 33, n. 3, p. 341- 346, 2003.

SANTOS, L. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. Dissertação (Mestrado em estruturas e Engenharia Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SCHMALZ, R. Durabilidade de argamassas submetidas ao ataque de sulfatos: efeito da adição da nanossílica. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal de São Carlos, 2018.

SCHNEIDER, U.; CHEN, S. W. The chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete subjected to stress corrosion. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, p. 509 – 522, 1998.

SENGUL, O. Use of electrical resistivity as an indicator for durability. *Construction and Building Materials*, v. 73, p. 434-441, 2014.

SIBBICK, T.; FENN, D.; CRAMMOND, N. The occurrence of thaumasite as a product of seawater attack. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 25, p. 1059 – 1066, 2003.

SILVA FILHO, L. C. P. Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.

SILVA, J.; FERREIRA, M.; JALALI, S. Estimating electrical resistivity based on early age measurements In: *Proceedings of the international RILEM workshop performance based evaluation and indicators for concrete durability. Proceedings...* Madrid, 2006.

SINGH, N. B. *Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials*. Elsevier Inc., 2020.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. *Sulfate Attack on Concrete*. 1. ed. Londres e Nova Iorque: SPON PRESS, 2002.

SOUZA, D. J. Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland. 229 páginas. Dissertação (mestrado), Engenharia de Construção Civil, UFPR, 2016.

SOUZA, R. B. Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado. 131 páginas. Dissertação (mestrado), Engenharia de Construção Civil e Urbana, USP, 2006.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIEVENER, K. L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 683-693, 2001.

THAULOW, N.; JAKOBSEN, U.H.; JOHANSEN V. What causes delayed ettringite formation? In: *Scrivener, K. L.; Young, J.F (editors). Proceedings of the Materials Research Society's. Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E&FN SPON, London: 219– 226, 1997.

TIKALSKY, P. J.; ROY, D.; SCHEETZ, B.; KRIZE, T. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 8, Pages 1239-1246, 2002.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. *Física para Cientistas e Engenheiros*. 5. ed. vol 3. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

TOSUN-FELEKOGLU, K. The effect of C3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars. *Construction and Building Materials*. v. 36, p.437–447, 2012.

WHITTINGTON, H. W; MCCARTER, W. J; FORDE, M. C. The conduction of electricity through concrete. *Magazine of Concrete Research*, Vol 33, n. 114, 1981. p. 48-60.

WILLIAMS, M.; ORTEGA, J. M.; SÁNCHEZ, I.; CABEZA, M.; CLIMENT, M. Á. Nondestructive study of the microstructural effects of sodium and magnesium sulfate attack on mortars containing silica fume using impedance spectroscopy. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 7, n. 7, 2017.

WOELF, G. A.: LAUER, K. The electrical resistivity of concrete with emphasis on the use of electrical resistance for measuring moisture content. *Cement, concrete and Aggregates*, v. 1, n. 2, 1979.

YOSHIDA, N. et al. Salt Weathering in Residential Concrete Foundations Exposed to Sulfate-bearing Ground. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 8, n. 2, p. 121–134, 2010.

Z.H. Guo, Y. Wang, P.K. Hou, Y.L. Shao, X.Y. Zuo, Q.F. Li, N. Xie, X. Cheng, Comparison study on the sulfate attack resistance of cement-based materials modified with nanoSiO₂ and conventional SCMs: Mechanical strength and volume stability, *Constr. Build. Mater.* 211 (2019) 556–570.

Z. Zhang, B. Zhang, P. Yan, Comparative study of effect of raw and densified silica fume in the paste, mortar and concrete, *Constr. Build. Mater.* 105 (2016) 82–93.