A SEGURANÇA DAS OBRAS NO BRASIL DISCUTIDA SOB DIFERENTES PONTOS DE VISTA. TRAGA O SEU.

1° CONGRESSO BRASILEIRO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES

21 a 23 de maio de 2014 - Foz do Iguaçu - PR

POTENCIAL DE MITIGAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS PROVOCADO POR ADIÇÕES MINERAIS

HOPPE FILHO, Juarez[1]; SOUZA, Diego J.[2]; MEDEIROS, Marcelo H. F.[3]; PEREIRA, E.[4]

[1] Universidade Federal do Oeste da Bahia, docente, Doutor Eng. Civil, e-mail: juarez.hoppe@gmail.com
[2] Universidade Federal do Paraná, discente, Eng. Civil, e-mail: diegojesusdesouza@hotmail.com
[3] Universidade Federal do Paraná, docente, Doutor Eng. Civil, e-mail: medeiros.ufpr@gmail.com
[4] Universidade Estadual de Ponta Grossa, docente, M.Sc. Eng. Civil, e-mail: engenheiroeduardopereira@gmail.com

RESUMO

A exposição do concreto à ambientes úmidos e na presença de íons de sulfato desencadeia reações químicas na matriz hidratada, formando compostos deletérios para a microestrutura. O uso de adições minerais na composição do material ligante interfere nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco quanto no endurecido, o que altera a durabilidade da estrutura frente aos agentes agressivos a que estará exposta. O presente trabalho busca avaliar o potencial de mitigação do ataque por sulfatos quando da presença de adições minerais em estruturas de concreto. A determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland, conforme preconiza a ABNT NBR 13.583 (2014), foi utilizada para avaliar o potencial mitigativo de material ligante composto por cimento CP V – ARI (referência) e composições com a substituição parcial do cimento, em teor de 10% em massa, por sílica ativa, metacaulim, cinza de casca de arroz, filler calcário, filler quartzoso e resíduo de cerâmica vermelha com diferentes tempos de moagem. A argamassa com cimento CP V – ARI excedeu a expansão limite estabelecida em norma, bem como as argamassas contendo metacaulim, filler calcário e resíduo de cerâmica vermelha, independentemente do tempo de moagem. A utilização de sílica ativa, cinza de casca de arroz ou filler quartzoso na composição do material ligante das argamassas reduziu a expansão à níveis aceitáveis, tornando-as resistentes ao ataque por sulfatos.

PALAVRAS-CHAVE: Ataque por sulfatos, mitigação da expansão, adições minerais inertes, adições pozolânicas.

ABSTRACT

The concrete exposure to humid environments and when sulfate ions are present create chemical reactions, forming damaging compounds in the microstructure. The use of mineral admixtures in the composition of the binder material interferes in the concrete properties, both freshly and hardened, which changes in the durability of the concrete subjected to aggressive agents. This paper aims to evaluate the mineral admixtures capacity of reducing the sulfate attack in concrete structures. Dimensional changes of Portland cement mortar bars were determined, as required by ABNT NBR 13.583 (2014), and were used to evaluate the mitigatory potential binder material composed by cement CP V - ARI (reference) and compositions with partial replacement of 10% by cement mass, using silica fume, metakaolin, rice husk ash, limestone filler, quartz filler and red ceramic residue with different milling times. The mortar with cement CP V - ARI exceeded the limit established in standard expansion as well as mortars containing metakaolin, limestone filler and red ceramic residue, regardless of the milling time. The silica fume, rice husk ash and quartz filler in the composition of the binder material of mortar reduced expansion to acceptable levels, making them resistant to attack by sulphates.

KEYWORDS: Sulfate attack, expansion mitigation, inert mineral additions, pozzolanic additions.

1. INTRODUÇÃO

O concreto deve ser capaz de desempenhar, adequadamente, as funções prescritas em projeto e, por outro lado, resistir à ação dos agentes agressivos provenientes do meio no qual está exposto. A durabilidade do concreto em serviço requer especificação dos materiais a serem utilizados na sua execução, intrinsicamente relacionados à agressividade do entorno a que estará sujeito durante a vida útil. Caso contrário, haverá degradação prematura, principalmente quando os materiais utilizados são inapropriados para garantir a *performance* do concreto exposto a determinados agentes deletérios. Na prática, constata-se que inúmeras obras de infraestrutura, com ênfase às expostas em ambientes altamente agressivos, apresentam degradação precoce, remetendo à falhas de especificação prévia que garantam adequada funcionalidade e durabilidade. O avanço nas pesquisas relacionadas à durabilidade do concreto disponibiliza, ao meio técnico-científico, informações capazes de melhorar a durabilidade das estruturas, além de serem perfeitamente aplicáveis às obras correntes. A adoção de práticas relacionadas ao aprimoramento da durabilidade do concreto, além de prolongar a vida útil, reduz as intervenções para a recuperação da estrutura e, consequentemente, o aporte financeiro para restabelecer o adequado desempenho.

A deterioração do concreto, na prática, ocorre por fenômenos físico-químicos e normalmente se deve a mais de uma causa. As causas estão, geralmente, intrinsecamente relacionadas e reforçam-se mutuamente, tornando impossível separar a causa e o efeito (MEHTA & MONTEIRO, 2008). No caso do ataque por sulfatos, escopo deste trabalho, a presença de íons sulfato (SO_4^{-2}), provenientes do meio, na solução dos poros da matriz hidratada resulta em reação com o hidróxido de cálcio (portlandita), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), formando gipsita (sulfoaluminato de cálcio di-hidratado), etringita secundária (AFt) (OUYANG *et al.*, 2014) e também a taumasita ($CaSiO_3.CaCO_3.CaSO_4.15H_2O$). A concentração de íons sulfato na solução aquosa dos poros, a composição do cimento Portland utilizado e a permeabilidade e absorção capilar de água da matriz hidratada são fatores determinantes do grau de degradação por expansão, fissuração, perda de massa e, consequentemente, perda de resistência à compressão e integridade do concreto, podendo levar a estrutura ao colapso (AL-AKHRAS, 2006). Nas situações onde não há como intervir na agressividade do meio a que o concreto estará exposto, passa a ser de suma importância a especificação do cimento Portland a ser empregado e, sobretudo, a redução da permeabilidade e da absorção capilar de água da matriz hidratada (NEVILLE & BROOKS, 2013).

A utilização de adições minerais na composição do material ligante, em substituição parcial ao clínquer, provoca alterações microestruturais que interferem na porosidade da matriz hidratada e, principalmente, na distribuição do tamanho dos poros e na interconectividade dos mesmos (MEHTA & MONTEIRO, 2008), o que influencia positiva ou negativamente no ingresso de água contendo íons sulfato para o interior da estrutura. As adições minerais, independentemente do tipo (inertes, cimentantes ou pozolânicas), exercem efeito físico sobre a cinética de hidratação do cimento, através dos efeitos de diluição e nucleação heterogênea (LAWRENCE *et al.*, 2003; RAHHAL *et al.*, 2012; ZENG *et al.*, 2012), enquanto as adições ativas (cimentantes e pozolânicas),

além do efeito físico, exercem efeito químico, com formação de C-S-$H_{SECUNDÁRIO}$. As diferentes microestruturas hidratadas formadas quando da presença de adições minerais comportam-se distintamente frente à ação de agentes deletérios. Assim sendo, o presente trabalho objetiva avaliar a influência da substituição parcial do cimento Portland por adições minerais inertes e pozolânicas na expansão de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio, conforme preconiza a ABNT NBR 13.583 (2014).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Cimento Portland

O cimento Portland CP V – ARI, de massa específica 3,13 g/cm^3, foi utilizado como referência por ser composto basicamente por clínquer e gipsita (95% no mínimo), cabendo o restante (5% no máximo) ao filler calcário, conforme preconiza a ABNT NBR 5.733 (1991). Assim sendo, não há influência de qualquer adição mineral no sistema de referência a ser avaliado, a não ser do teor de material carbonático permitido por norma. A Tabela 1 apresenta a caracterização físico-química do cimento.

Tabela 1: Características físico-químicas do cimento Portland CP V – ARI.

Análise química									
Cao (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	CaO livre (%)	Perda Fogo (%)	Resíduo Insolúvel (%)	Equivalente Alcalino (%)
59,72	18,34	4,12	2,52	5,35	3,05	1,49	3,20	0,63	0,62

Análise física										
Expansão Quente (mm)	Início Pega (h)	Fim Pega (h)	Consistência Normal (%)	Blaine (cm^2/g)	# 200 (%)	# 325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
0,50	02:15	03:00	27,6	4.370	0,10	2,80	23,40	37,60	42,70	51,10

2.2 Hidróxido de cálcio p.a.

O hidróxido de cálcio foi caracterizado por análise térmica (TG/DTG), usando o equipamento METTLER-TOLEDO Star^e SW 9.30. O reagente químico contém aproximadamente 1,50% de água que foi completamente volatilizada até 350ºC e 8,97% de carbonato de cálcio. O hidróxido de cálcio representa 86,93% da massa do material.

2.3 Adições minerais inertes

As adições minerais inertes utilizadas foram o filler calcário, o filler quartzoso e o resíduo de cerâmica vermelha (blocos de vedação).

O filler calcário, de massa específica 2,70 g/cm^3, provém da Votorantim Cimentos, onde é utilizado na composição dos cimentos produzidos na fábrica localizada no município de Itaú de Minas – MG.

O filler quartzoso, fornecido pela Mineração Jundu, possui massa específica de 2,60 g/cm^3 e teor de SiO_2 > 99,0%, sendo constituído de material passante da peneira com abertura de malha de 45 μm

(325 Mesh).

O resíduo de cerâmica vermelha, com massa específica de 2,63 g/cm^3, foi obtido pela moagem inicial em moinho de martelo, até dimensão máxima dos grãos inferior a 4,8 mm, seguido de moagem em moinho de bolas por períodos de 0,5; 1,0 e 1,5 horas.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de filler calcário e do resíduo de cerâmica vermelha, coletados em equipamento RIGAKU Ultima IV X-ray Diffractometer. A mensuração foi realizada entre 5º e 75º 2θ e tempo por passo de 1 segundo, utilizando tubo com ânodo de cobre, 40 KV / 30 mA e fenda divergente de 1º.

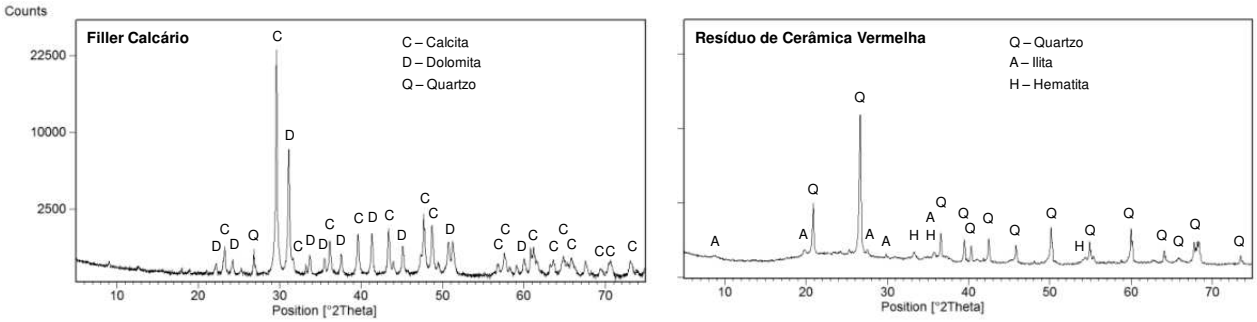

Figura 1: Difração de raios X do filler calcário e do resíduo de cerâmica vermelha.

No difratograma de raios X do filler calcário foram identificados a calcita ($CaCO_3$), a dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) e o quartzo (SiO_2), através do International Centre of Diffraction Data (ICDD).

O resíduo de cerâmica vermelha é composto por quartzo (SiO_2), ilita ($K.Al_2.(Si3.Al).O_{10}.(OH)_2$) e hematita ($Fe_2O_3$). Os difratogramas dos materiais não apresentam halo amorfo e, portanto, não dispõem de fração vítrea passível de atividade química.

2.4 Adições minerais pozolânicas

A sílica ativa, o metacaulim e a cinza de casca de arroz foram utilizados como adições pozolânicas na composição do material ligante.

A sílica ativa possui teor de SiO_2 > 90% e massa específica de 2,18 g/cm^3. A sílica que a compõe apresenta-se totalmente amorfa (vítrea), conforme apresentado na Figura 2.

O metacaulim, de massa específica 2,50 g/cm^3, é composto por 51% de SiO_2 e 41% de Al_2O_3, sendo o restante proveniente de outros óxidos que complementam a sua composição química. O difratograma apresentado na Figura 2 salienta que, além das fases cristalinas presentes, identificadas como quartzo (SiO_2), caulinita ($Al_2.Si2.O_5.(OH)_4$) e muscovita ($K.Al_2.(Al.Si_3.O_{10}).(OH)_2$), há uma estrutura vítrea, representada pelo halo amorfo, constituída basicamente de sílica e alumina sem arranjo atômico característico.

A cinza de casca de arroz utilizada, decorrente da combustão em leito fluidizado, com massa específica de 2,12 g/cm^3, é produzida e comercializada pela Geradora de Energia Elétrica Alegrete,

localizada no município de Alegrete – RS. A composição química, conforme o fornecedor, é de 93,77% de SiO_2, 0,19% de Al_2O_3, 0,20% de Fe_2O_3, 0,78% de CaO, 0,25% de MgO e 1,35% de K_2O, sendo o restante proveniente de outros óxidos presentes em baixos teores. A sílica, principal constituinte da pozolana, encontra-se na sua grande maioria em estado vítreo, conforme apresentado no difratograma da Figura 2, e uma pequena parcela está organizada como cristobalita (SiO_2), uma das formas polimórficas do dióxido de silício.

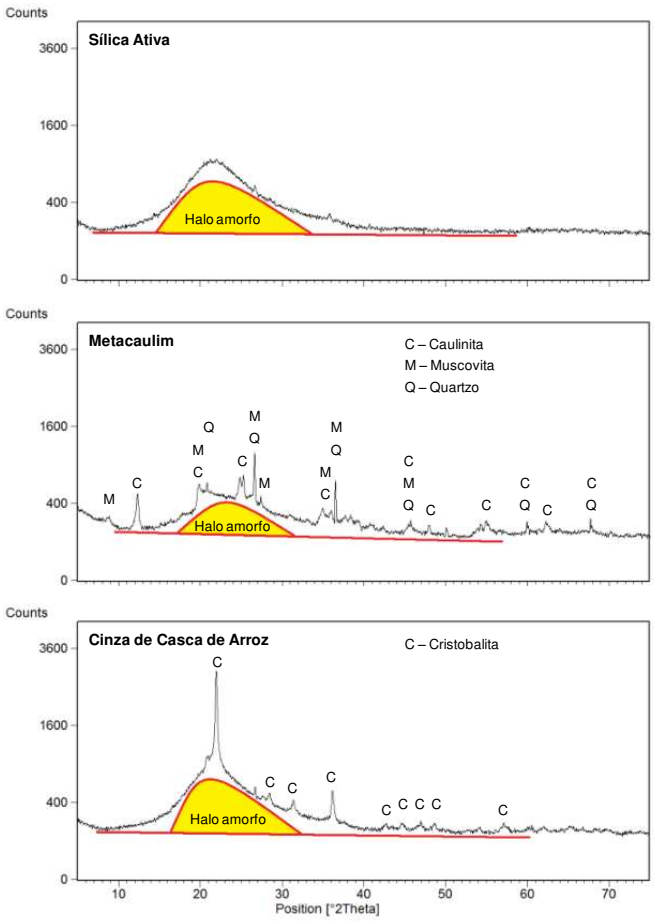

Figura 2: Difração de raios X da sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz.

2.5 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal – ABNT NBR 5.751 (2012)

A determinação do IAP com cal, conforme preconiza a ABNT NBR 5.751, requer que as argamassas a serem submetidas ao ensaio de resistência à compressão, aos 7 dias de idade, apresentem, no estado fresco, um índice de consistência pré-estabelecido (225 ± 5 mm). Tal imposição conduz a variados volumes de água de mistura quando da substituição parcial de cimento Portland pelas diferentes adições minerais utilizadas, as quais interferem na demanda de água em função das suas características físico-químicas. A Tabela 2 apresenta as proporções de mistura das argamassas, em massa, para os diferentes tipos de adições minerais avaliados.

Tabela 2: Proporções de mistura das argamassas para determinação do IAP com cal.

Argamassas		Massa dos materiais (g)				Relação Água/Sólidos[2] (g/g)
		Hidróxido de cálcio	Areia normal[1]	Adição mineral	Água	
Adições INERTES	Filler calcário	104,0	936,0	250,7	180,0	0,51
	Filler quartzoso			241,4	200,0	0,58
	Resíduo de cerâmica vermelha – 0,5 h			244,2	150,0	0,43
	Resíduo de cerâmica vermelha – 1,0 h			244,2	150,0	0,43
	Resíduo de cerâmica vermelha – 1,5 h			244,2	150,0	0,43
Adições ATIVAS	Sílica ativa			202,4	340,0	1,11
	Metacaulim			232,1	270,0	0,80
	Cinza de casca de arroz			196,9	200,0	0,66

[1] Areia normal brasileira (NBR 7.214): 234 gramas de cada fração granulométrica.
[2] Relação água/sólidos: quociente entre a massa de água e a soma das massas de hidróxido de cálcio e adição mineral contidas na argamassa – água/(hidróxido de cálcio + adição mineral).

2.6 Composição dos materiais ligantes

O objetivo do deste trabalho é avaliar o potencial mitigativo de adições minerais inertes e pozolânicas no que se refere ao ataque por sulfatos à matriz hidratada. Para tanto, o cimento CP V – ARI, utilizado como referência, teve parte da sua massa (10%) substituída pelas adições minerais caracterizadas anteriormente, o que resulta, em todos os casos, em aumento de volume de pasta, já que a massa específica das adições é menor que a do cimento. O teor de substituição de 10% do cimento, em massa, foi escolhido em virtude de representar teor similar ao utilizado (recomendado) na prática, quando do uso das adições minerais pozolânicas de alta reatividade.

2.7 Variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio

A eficiência em mitigar o ataque por sulfatos das adições minerais estudadas foi realizada através da determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio, conforme preconiza a ABNT NBR 13.583 (2014). As argamassas, na proporção de 1,0:3,2 (cimento:agregado miúdo – areia normal brasileira), em massa, foram moldadas na relação água/material ligante 0,60, onde o volume de água foi estabelecido em relação à soma da massa de cimento e adição mineral. A referida norma estabelece, para cada série de 4 corpos-de-prova, uma massa de 500 gramas de cimento. A alteração da composição do material ligante, para todas as séries, resulta no consumo de 450 gramas de cimento CP V – ARI e 50 gramas de adição mineral, o que mantém o volume de água de amassamento das argamassas constante, ou seja, 300 mL. A massa de areia normal brasileira (ABNT NBR 7.214, 2012) para a mistura é de 1.600 gramas, composta por 400 gramas de cada fração granulométrica.

As barras de argamassa, de dimensões 25 x 25 x 285 mm, mantidas nos moldes, foram inicialmente curadas ao ar, por 2 dias em câmara úmida (temperatura ≈ 21 ºC ~ 25 ºC e U.R. ≥ 95%) e, na sequência, retiradas dos moldes e submetidas à cura intermediária, onde os corpos-de-prova (CP's) são imersos em água saturada com cal durante 12 dias, em temperatura entre 21 ºC e 25 ºC. Ao término da cura intermediária, os CP's são submetidos à cura final em temperatura de 40 ºC ± 2 ºC, onde 4 CP's são imersos em água saturada com cal e outros 4 CP's são imersos em solução

agressiva de sulfato de sódio em recipiente hermético. A cura térmica (final) dura 42 dias, sendo que as leituras de variação dimensional das barras de argamassa devem ser realizadas aos 14, 28 e 42 dias. A solução agressiva deve ser preparada com a concentração de 100 gramas de sulfato de sódio (Na_2SO_4) por litro de água.

O aumento ou a diminuição da expansão da argamassa, devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da mesma argamassa curada em água saturada de cal, indica o potencial das adições minerais em mitigar a degradação da matriz hidratada pela ação dos íons sulfato.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal

A avaliação do potencial reativo de adições minerais com cal hidratada, através de método indireto normatizado, está baseada na determinação da resistência à compressão de corpos-de-prova moldados com proporção de mistura volumétrica dos materiais particulados fixa e volume de água variável, já que as argamassas, no estado fresco, devem apresentar um índice de consistência pré-estabelecido (225 ± 5 mm). No ensaio com cal hidratada, conforme ABNT NBR 5.751 (2012), não há qualquer restrição quanto ao volume de água de amassamento, o que resulta, para cada adição mineral avaliada, uma determinada relação água/sólidos. A demanda de água de mistura para conferir à argamassa o índice de consistência pré-estabelecido depende das características físico-químicas da adição mineral, principalmente da distribuição granulométrica e da área específica BET. Assim sendo, não há como realizar a análise comparativa dos resultados de resistência à compressão obtidos aos 7 dias de idade, já que o variado volume de água de amassamento interfere, diretamente, na porosidade da matriz no estado endurecido e, consequentemente, na capacidade portante dos diferentes materiais. Desta forma, os resultados devem ser relacionados a um valor mínimo de resistência à compressão que, para o ensaio com cal hidratada é de 6,0 MPa, conforme exigência da ABNT NBR 12.653 (2012).

A Figura 3 apresenta os resultados de resistência à compressão das argamassas contendo os diferentes tipos de adições minerais. As argamassas contendo adições minerais inertes, ou seja, filler calcário, filler quartzoso e resíduo de cerâmica vermelha com diferentes finuras, apresentaram resistência à compressão inferior ao mínimo de 6,0 MPa e, portanto, não podem ser consideradas adições minerais pozolânicas.

O resíduo de cerâmica vermelha apresentou resistência à compressão crescente em função do aumento do tempo de moagem. A maior finura desta adição, além de interferir no empacotamento das partículas, expõe maior área superficial a ser molhada, o que deveria demandar maior volume de água de amassamento para a mesma consistência, o que de fato não ocorreu, conforme dados apresentados na Tabela 2. O maior empacotamento das partículas propicia redução no volume de água de enchimento, com incremento do volume de água disponível para conferir fluidez à argamassa, o que justifica a constância na relação água/sólidos de mistura com obtenção da mesma consistência da argamassa. A variação na resistência à compressão das argamassas constituídas

pelos mesmos materiais, exceto pela finura da adição mineral, resulta em porosidade similar, entretanto com distribuição do tamanho dos poros distinta, obtendo-se poros mais finos quando há melhor empacotamento das partículas e, consequentemente, maior resistência à compressão.

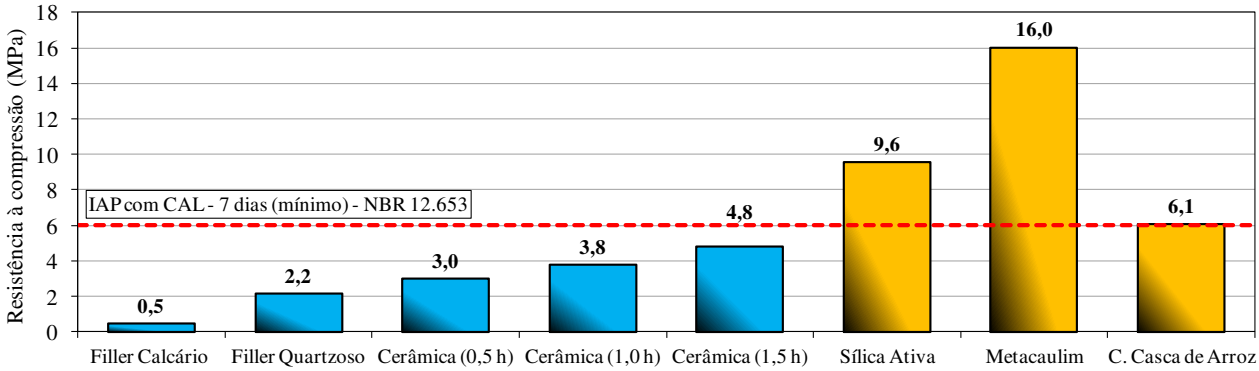

Figura 3: Resistência à compressão de argamassas com hidróxido de cálcio e diferentes adições minerais, conforme preconiza a NBR 5.751.

O aumento da finura do resíduo de cerâmica vermelha poderia conferir à argamassa resistência à compressão superior a 6,0 MPa, porém tal adição mineral não pode ser classificada como material pozolânico, destacando, desta forma, a vulnerabilidade do método indireto de avaliação da atividade pozolânica proposto pela ABNT NBR 5.751 (2012). O difratograma desta adição, apresentado na Figura 1, não apresenta um halo amorfo característico de fração vítrea, portanto, não há como haver atividade pozolânica quando da sua mistura com cal hidratada.

As adições minerais ativas, isto é, a sílica ativa, o metacaulim e a cinza de casca de arroz, conhecidas como super pozolanas, em virtude da alta reatividade, apresentaram resistência à compressão, aos 7 dias, superior ao limite estabelecido na ABNT NBR 12.653 (2012). Assim sendo, são classificadas como pozolanas passíveis de incorporação na composição de cimento Portland composto ou pozolânico.

A argamassa contendo metacaulim apresentou a maior resistência à compressão dentre as adições pozolânicas estudadas, atingindo 16,0 MPa aos 7 dias, seguido da argamassa com sílica ativa, com resistência à compressão de 9,6 MPa e, por fim, a argamassa com cinza de casca de arroz, com valor de 6,1 MPa. As diferentes relações água/sólidos utilizadas no amassamento das argamassas interferem na resistência à compressão e, desta forma, a argamassa com metacaulim tende a apresentar maior capacidade portante quando comparada à argamassa com sílica ativa, já que esta última demandou maior volume de água de mistura. A argamassa com cinza de casca de arroz, apesar de demandar a menor quantidade de água de mistura, apresentou a menor resistência à compressão, indicando que a estrutura alveolar das partículas desta pozolana e a microestrutura da matriz hidratada formada exercem maior influência na carga de ruptura à compressão do que o volume de água de amassamento.

A argamassa com cinza de casca de arroz apresentou resistência à compressão muito próxima do limite mínimo exigido pela ABNT NBR 12.653 (2012) para classificá-la como pozolana, mesmo possuindo elevado teor sílica vítrea, decorrente da queima em leito fluidizado. A atividade pozolânica da cinza de casca de arroz é significativa mesmo quando queimada sem controle de temperatura, onde há presença de fração cristalina, inerte à reação com o hidróxido de cálcio (Hoppe Filho *et al.*, 2012). Os resultados apresentados por Hoppe Filho *et al.* (2013) mostram que a cinza de casca de arroz queimada em leito fluidizado consome praticamente toda a cal disponível no sistema ao término do ensaio, conforme as prescrições da ABNT NBR 5.751 (2012), o que evidencia a alta reatividade desta adição, independentemente da resistência à compressão obtida. Portanto, a classificação de adição mineral baseada única e exclusivamente na determinação da atividade pozolânica através do IAP com cal não é recomendado, haja vista a possibilidade de esgotamento da reserva alcalina quando pozolanas de alta reatividade são avaliadas. Tal condição implica em disponibilidade de matriz vítrea e falta de cálcio para a formação dos compostos hidratados e, consequentemente, interrupção na evolução da resistência à compressão.

3.2 Resistência ao ataque por sulfatos de argamassas contendo adições minerais

A resistência ao ataque por sulfatos está relacionada ao teor de compostos hidratados expansivos formados na matriz endurecida da argamassa exposta à solução de sulfato de sódio em relação à mesma argamassa, curada em água saturada de cal, onde não há formação de compostos expansivos oriundos de fonte externa de íons sulfato. A expansão decorrente da formação de etringita secundária e sulfato de cálcio di-hidratado na estrutura porosa da matriz hidratada resulta em esforços internos que expandem a argamassa e podem levá-la à fissuração. De fato, a expansão pode ocorrer até certo limite, caso contrário, a argamassa pode perder sua integridade, o que a caracteriza como material não resistente ao ataque por sulfatos.

A Figura 4 apresenta a expansão resultante (Ae) da argamassa de referência e das argamassas com adições minerais na composição do material ligante, conforme estabelece a ABNT NBR 13.583 (2014).

Os resultados evidenciam que as adições minerais reduzem a expansão resultante das argamassas, exceto pelo resíduo de cerâmica vermelha moído durante 1,0 hora. O comportamento ambíguo do resíduo de cerâmica vermelha em função da distribuição granulométrica conduz à incerteza quanto a sua eficiência em mitigar o ataque por íons sulfato, o que de fato não ocorre com as demais adições minerais estudadas.

A exposição da argamassa de cimento CP V – ARI à solução de sulfato de sódio resulta em conversão do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) em etringita (AFt) e no consumo de íons cálcio em solução para a precipitação de gipsita. A formação da etringita secundária está relacionada ao teor de C_3A (aluminato tricálcico) presente na composição do cimento Portland que, ao hidratar-se na presença de gipsita, forma etringita (AFt) seguido de conversão para monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). A precipitação da gipsita decorrente do ataque por sulfatos requer fonte de íons cálcio, o que resulta em consumo destes íons solubilizados na solução aquosa dos poros. A portlandita é o principal responsável em repor a concentração de íons cálcio da

solução e, na sua ausência, haverá descalcificação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) para prover íons cálcio à solução e precipitar a gipsita decorrente do ataque por sulfatos. Tais reações envolvem os produtos hidratados do cimento Portland, porém cabe salientar que a hidratação das fases anidras ocorre, no ensaio acelerado, em paralelo ao ataque por sulfatos e, portanto, os produtos deletérios formados podem incorporar parte dos constituintes das fases anidras disponibilizadas na solução aquosa dos poros.

As considerações referentes aos produtos hidratados formados a partir da ação dos íons sulfatos sobre os diferentes materiais ligantes, os quais implicam na variação dimensional das barras de argamassa, não foram comprovados experimentalmente. Assim sendo, os comentários, baseados em literatura pertinente, visam respaldar os comportamentos observados na variação dimensional das barras de argamassa através do método indireto normatizado de ataque por sulfatos.

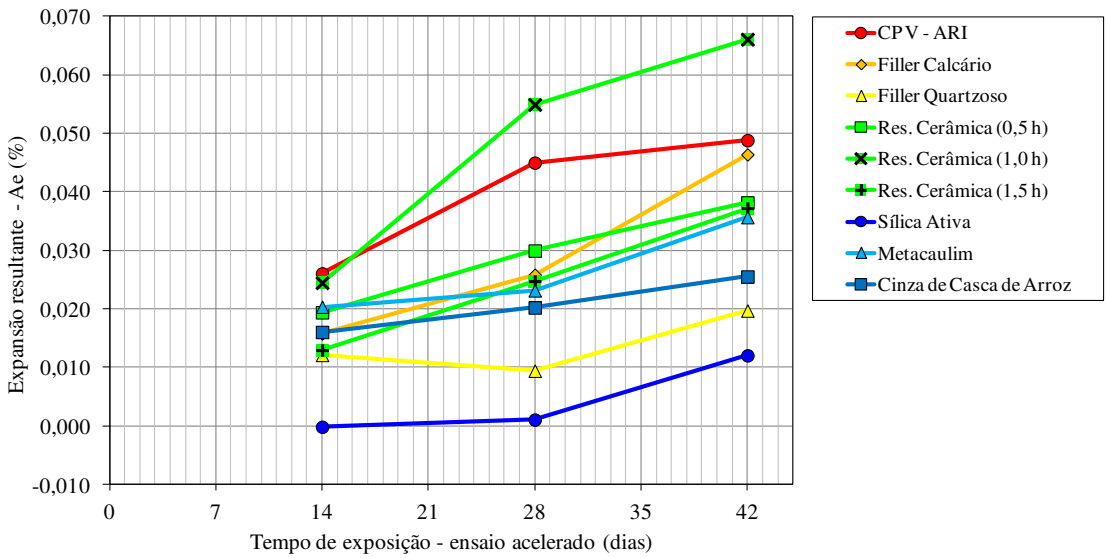

Figura 4: Expansão resultante das argamassas contendo adições minerais na composição do material ligante, conforme preconiza a NBR 13.583.

O filler calcário, *a priori*, reduz a expansão resultante, porém, aos 42 dias, há comportamento semelhante ao observado na argamassa de referência. A redução no teor de cimento Portland reduz, consequentemente, o teor de C_3A no sistema e, também, o teor de portlandita formado na hidratação. Desta forma haverá menor teor de monossulfoaluminato de cálcio hidratado a ser convertido em etringita. No que se refere à microestrutura, o filler calcário resulta em maior porosidade do sistema e menor resistência à compressão, haja vista o volume de água de mistura ser mantido constante. A maior porosidade permite maior acesso à solução de sulfato de sódio ao interior das barras de argamassa, propiciando maior interação dos íons sulfatos com a matriz hidratada e, consequentemente, maior formação de produtos deletérios. Tal condição resulta em maior expansão, aproximando-se ao comportamento apresentado pela argamassa de referência.

O filler quartzoso reduziu significativamente a expansão resultante da argamassa, apesar de propiciar maior porosidade da matriz e menor resistência à compressão. A incorporação desta adição mineral inerte reduz o teor de C_3A no sistema e não disponibiliza qualquer fonte passível de ataque por sulfatos, já que o quartzo não solubiliza significativamente em solução com pH elevado. Assim sendo, o teor de compostos deletérios formandos é reduzido em relação à argamassa de referência, melhorando o desempenho deste material ligante (cimento CP V – ARI + filler quartzoso) em mitigar o ataque por sulfatos.

As adições pozolânicas foram eficientes em reduzir a expansão resultante das argamassas à ação de sulfato de sódio, sendo que as adições compostas basicamente por sílica amorfa (sílica ativa e cinza de casca de arroz) apresentaram melhor desempenho que o metacaulim, composto por sílica e alumina, em frações cristalina e amorfa.

A sílica ativa e a cinza de casca de arroz, em solução com elevado pH, solubilizam gradativamente a sílica que compõe a matriz vítrea das partículas e, por atividade pozolânica, consomem a portlandita para formar silicato de cálcio hidratado ($C\text{-}S\text{-}H_{secundário}$). A atividade pozolânica ocorre em paralelo à hidratação do cimento Portland, alterando a microestrutura da matriz hidratada, principalmente a distribuição do tamanho dos poros e a interconectividade da rede capilar. As alterações decorrentes do efeito químico das pozolanas reduz a disponibilidade de portlandita na matriz hidratada e restringe o ingresso dos íons sulfato ao interior das barras de argamassa, reduzindo o teor de compostos deletérios formados. Portanto, a substituição parcial do cimento Portland por pozolana reduz o teor de C_3A e portlandita remanescente no sistema e aumenta o teor de C-S-H, resultando em alterações microestruturais que dificultam o ataque por sulfatos.

O metacaulim, além da sílica amorfa, contém teor considerável de alumina amorfa (MEDINA, 2011) que, sob a ação da solução com alto pH, solubilizará tanto a sílica quanto a alumina para a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e, por fim, favorecendo a conversão da etringita para monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (HOPPE FILHO *et al.*, 2013). Na presença de íons sulfato, haverá a formação da etringita secundária a partir do monossulfoaluminato de cálcio hidratado presente no cimento hidratado contendo metacaulim, além de favorecer a formação de etringita, já que haverá disponibilidade de alumina, cálcio e sulfato na solução aquosa dos poros. Portanto, a disponibilidade de alumina amorfa do metacaulim favorece a formação de etringita, composto expansível e deletério à matriz hidratada, reduzindo o potencial mitigativo desta adição mineral à ação de sulfatos.

A ABNT NBR 13.583 (2014) não menciona a expansão resultante limite para considerar a argamassa resistente ao ataque por solução de sulfato de sódio. Assim sendo, os resultados obtidos no ensaio são meramente comparativos, sem garantir a *performance* do material em serviço. Marciano (1993) propõe como expansão resultante limite, aos 42 dias, o valor de 0,030%, abaixo do qual a argamassa pode ser considerada resistente ao ataque por sulfatos.

A Figura 5 apresenta a expansão resultante, aos 42 dias, das argamassas estudadas e o limite proposto por Marciano (1993).

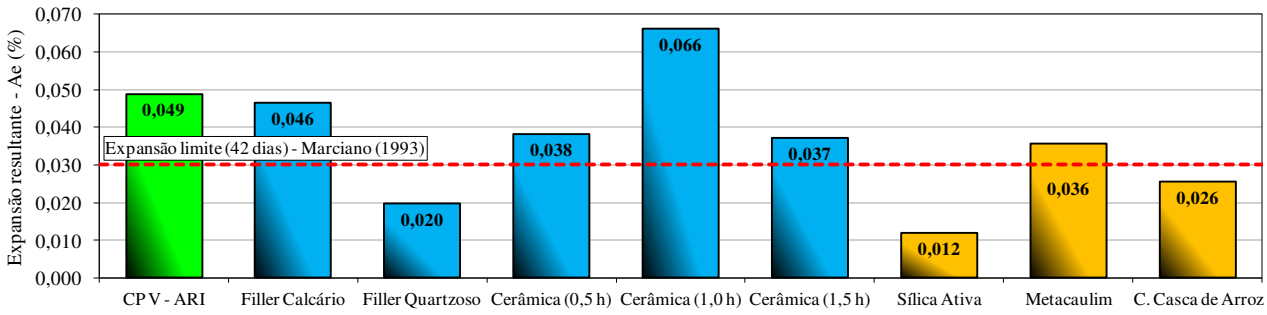

Figura 5: Expansão resultante, aos 42 dias, das argamassas contendo adições minerais na composição do material ligante, conforme preconiza a NBR 13.583, e limite de expansão resultante proposto por Marciano (1993).

Os resultados indicam que o filler quartzoso, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz são as adições minerais capazes de mitigar o ataque por sulfatos já que, quando incorporadas à composição do material ligante, resultaram em expansão resultante inferior ao valor limite proposto por Marciano (1993). As demais adições minerais estudadas, apesar de diminuir a expansão resultante, não propiciaram redução capaz de atingir o valor de 0,030%, ou seja, mantiveram-se acima do limite proposto. A eficiência do filler calcário, do resíduo de cerâmica vermelha em diferentes finuras e do metacaulim em mitigar o ataque por sulfatos requer estudos com outros teores de substituição parcial do cimento Portland por estas adições para que haja a devida comprovação do potencial mitigativo.

A sílica ativa apresentou o melhor desempenho em mitigar o ataque por sulfatos, apresentando como expansão resultante o valor de 0,012%. A alta reatividade desta pozolana resulta em acentuado consumo de portlandita por atividade pozolânica (Hoppe Filho *et al.*, 2013) e, consequentemente, em alterações microestruturais que modificam a interconectividade da rede capilar e a distribuição do tamanho dos poros, dificultando o acesso dos íons sulfato ao interior das barras de argamassa. Em suma, a incorporação da sílica ativa ao material ligante reduz o teor de C_3A no sistema, além de reduzir o teor remanescente de portlandita na matriz hidratada e aumentar o teor de C-S-H.

A cinza de casca de arroz propicia os mesmos efeitos à matriz hidratada, porém, em virtude da sua menor reatividade em relação à sílica ativa e da morfologia das partículas, os efeitos em mitigar o ataque por sulfatos são menos intensos.

O filler quartzoso, uma adição mineral inerte, simplesmente reduz uma das fontes potenciais de ataque por sulfatos, ou seja, diminui o teor de C_3A no material ligante e, consequentemente, o teor de etringita / monossulfoaluminato de cálcio hidratado na matriz da argamassa.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na investigação experimental permitem tecer as seguintes considerações:

1. A obtenção do índice de consistência pré-estabelecido na norma ABNT NBR 5.751 pela

variação do volume de água de amassamento, sem qualquer restrição, influencia na resistência à compressão das argamassas avaliadas, não permitindo a comparação dos resultados. Assim sendo, a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) para pozolanas com elevada área específica demandará grande volume de água de mistura, reduzindo significativamente a resistência à compressão da argamassa e, em alguns casos, a resistência à compressão mínima (6,0 MPa) pode não ser atingida.

2. O metacaulim apresentou o maior IAP com cal, superando a sílica ativa e a cinza de casca de arroz. As adições minerais inertes não atingiram a resistência mínima de 6,0 MPa, apesar de que o incremento no tempo de moagem do resíduo de cerâmica vermelha propicia aumento de resistência à compressão.

3. A substituição parcial do cimento Portland CP V – ARI por adições minerais, em teor de 10% em massa, propicia redução da expansão resultante conforme ensaio acelerado preconizado pela ABNT NBR 13.583, exceto pelo resíduo de cerâmica vermelha moído por 1,0 hora. A expansão resultante preconizado pela referida norma permite, única e exclusivamente, a análise comparativa dos materiais ligantes ensaiados, já que não estabelece um valor limite para a classificação da argamassa como resistente ao ataque por sulfatos.

4. O valor limite máximo de 0,030% para a expansão resultante (Ae), proposto por Marciano (1993), classifica a sílica ativa, o filler quartzoso e a cinza de casca de arroz como adições minerais eficientes em mitigar o ataque por sulfatos quando substituem, parcialmente, o cimento CP V – ARI, em teor de 10% em massa.

5. O metacaulim, uma adição pozolânica que contém alumina na composição da matriz amorfa, apesar de reduzir a expansão resultante da argamassa, não é eficiente em mitigar o ataque por sulfatos conforme classificação proposta por Marciano (1993).

5. REFERÊNCIAS

Al-Akhras, N. M. **Durability of metakaolin concrete to sulfate attack.** Cement and Concrete Research, Vol. 36, Issue 09, p. 1727 – 1734, September 2006.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5.751: Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal.** Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 13.583: Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio.** Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 7.214: Areia Normal para ensaio de Cimento.** Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 12.653: Materiais pozolânicos — Requisitos.** Rio de Janeiro, 2012.

Hoppe Filho, J; Tanaka, S. I.; Garcez, M. R.; Isaia, G. C. **Atividade pozolânica de cinza de casca de arroz residual com diferentes tamanhos de partículas.** 54º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON, Anais. Maceió – Alagoas, 2012.

Hoppe Filho, J.; Gobbi, A.; Tanaka, R. S.; Pereira, E.; Medeiros, M. H. F. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland: Índice de atividade pozolânica (IAP) e difração de raios-X (DRX).** 55º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON, Anais. Gramado – Rio Grande do Sul, 2013.

Lawrence, P.; Cyr, M.; Ringot, E. **Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration.** Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 12, p. 1939 – 1947, December 2003.

Medina, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio.** Mestrado em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo, USP. São Paulo. 2011.

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.** Mestrado em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo, USP. São Paulo, 1993.

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. **Concreto – Microestrutura, propriedades e materiais.** 3ª edição, IBRACON, São Paulo – SP, 2008.

Neville, A. M.; Brooks, J. J. **Tecnologia do concreto.** 2ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2013.

Ouyang, W.; Chen, J.; Jiang, M. **Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack.** Construction and Building Materials, Vol. 53, p. 419 – 424, February 2014.

Rahhal, V.; Bonavetti, V.; Trusilewicz, L.; Pedrajas, C.; Talero, R. **Role of the filler on Portland cement hydration at early ages.** Construction and Building Materials, Vol. 27, Issue 1, p. 82 – 90, February 2012.

Zeng, Q.; Li, K.; Fen-chong, T.; Dangla, P. **Determination of cement hydration and pozzolanic extents for fly-ash cement pastes.** Construction and Building Materials, Vol. 27, Issue 1, p. 560 – 569, February 2012.