RUI BARBOSA DE SOUZA

**SUSCETIBILIDADE DE PASTAS DE CIMENTO AO
ATAQUE POR SULFATOS – MÉTODO DE ENSAIO
ACELERADO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2006

RUI BARBOSA DE SOUZA

**SUSCETIBILIDADE DE PASTAS DE CIMENTO AO
ATAQUE POR SULFATOS – MÉTODO DE ENSAIO
ACELERADO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia de Construção Civil e
Urbana

Orientador:
Vanderley Moacyr John

**São Paulo
2006**

Ao meu pai.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram para a conclusão deste trabalho e conseqüente alcance do Título de Mestre em Engenharia de Construção Civil, em especial agradeço:

À Petrobras, através de Cristina Aiex Simão, do Químico de petróleo Gilson Campos e do Técnico químico de petróleo Kleber de Carvalho Teixeira, que foram parceiros deste projeto, apoiando financeiramente o mesmo e contribuindo nas discussões sobre os resultados e discussões nas diversas reuniões ocorridas no andamento dos trabalhos.

Ao Professor Vanderley John, que me orientou com paciência, cuidado e respeito em todos os momentos do curso de mestrado, além da fundamental atuação nas discussões sobre o planejamento, execução, interpretação dos resultados do presente trabalho e conclusão do texto de dissertação.

À Professora Maria Alba Cincotto, que trabalhou como segunda orientadora, por sua vital colaboração em todo o projeto, principalmente na interpretação dos resultados, cobrando o rigor científico necessário para o trabalho e ensinando-me muito sobre a química do cimento.

Ao Professor Yushiro Kihara, pelas observações feitas no exame de qualificação e defesa, que foram de grande valia para as conclusões desta dissertação.

Ao IPT, através de Valdecir Quarcioni, que viabilizou uma etapa importante do trabalho.

Ao Professor Henrique Kahn, que coordenou toda a equipe envolvida neste projeto.

Ao Mário Takeashi, cuja ajuda foi fundamental na realização de muitos dos ensaios deste trabalho, principalmente nos meus primeiros meses de mestrado.

Ao Ismael, nas idéias sobre a realização dos ensaios e construção dos equipamentos, principalmente na reforma da autoclave.

À CAPES, peça concessão de bolsa de estudos.

À minha namorada, Rosiany.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. 2006. 139p. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo investigar e propor uma metodologia rápida e eficaz de avaliação da reatividade do cimento Portland frente ao ataque por soluções agressivas de sulfatos, fundamentada em ferramentas de caracterização comumente utilizadas em engenharia de materiais, como difração de raios-X, termogravimetria e análise química. O método proposto consiste na utilização de amostras de pasta de cimento hidratada em pó, colocadas em contato direto com soluções concentradas de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm de SO_4^{2-}) e $MgSO_4$ (2810 e 54424ppm de SO_4^{2-}), em temperatura elevada (65°C), para acelerar o ataque e eliminar variáveis que são função da porosidade e permeabilidade da pasta. Como diferencial o método apresenta a vantagem de eliminar a interferência da difusão (utilização das amostras em pó) e considerar a reação química deletéria. Apesar dos cimentos estudados possuírem composição química parecida, os resultados de SO_3 combinado mostraram que o cimento para cimentação de poços petrolíferos (Classe G) foi pouco menos suscetível ao ataque por sulfatos em função do maior teor de Fe_2O_3 presente. Da TG e DRX observou-se a formação de etringita no ataque por ambos os sais de sulfato; e formação de gipsita no ataque por $MgSO_4$. Enquanto havia disponibilidade de portlandita na pasta hidratada, o cimento com adição mineral incorporada apresentou mesma taxa de ataque que os demais (sem adição), entretanto a partir do momento que toda a portlandita foi consumida, iniciou-se um processo de descalcificação do $C-S-H$, observado pela DRX.

PALAVRAS-CHAVE: Ataque por sulfatos; Cimento (microestrutura; durabilidade); DRX; TG; Sulfato combinado.

SOUZA, R. B. **Susceptibility of cement pastes to sulfate attack – accelerated test method**. 2006. 139p. Dissertation (master's degree) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Abstract

The main objective of this research is to propose a fast and effective method for evaluating cement reactivity to sulfate attack. Resistance to sulfate attack was measured by determining the combined sulfate in cement paste samples with exposure to Na_2SO_4 solution (2810 and 45426ppm of SO_4^{2-}) and $MgSO_4$ solution (2810 and 54424ppm of SO_4^{2-}), at a high temperature (65°C). The samples of cement paste were triturated (powdered) in the proposed method. Using this procedure, the attack was accelerated and the variables that are a function of the porosity and permeability of the paste were eliminated. This method has the advantage of eliminating the diffusion interference as well as accounting for the chemical reaction. Despite the similarities of the chemical composition of the cements studied herein, the results of combined SO_3 showed that the Class G cement was somewhat less susceptible to the sulfate attack because it has a larger amount of Fe_2O_3 . The ettringite formation was observed in the attack for both sulfate salts, while the gypsum formation was observed in the attack for $MgSO_4$ (results of TG and XRD). The blended cement presented the same results as the others; however, when the $Ca(OH)_2$ was totally consumed, the decalcification of the $C-S-H$, by XRD was observed.

KEYWORDS: Sulfate attack; Cement (microstructure; durability); XRD; TG; combined sulfate.

SUMÁRIO

<i>Resumo</i>	<i>iv</i>
<i>Abstract</i>	<i>v</i>
<i>Lista de figuras</i>	<i>ix</i>
<i>Lista de tabelas</i>	<i>xii</i>
<i>Lista de siglas e terminologia</i>	<i>xiv</i>
Introdução	1
<i>Objetivo</i>	<i>2</i>
<i>Justificativas</i>	<i>2</i>
<i>Estrutura do Trabalho</i>	<i>3</i>
Capítulo I	4
1. Ataque por Sulfatos em Materiais Cimentícios	4
1.1. <i>Introdução</i>	<i>4</i>
1.2. <i>Mecanismos de Ataque</i>	<i>6</i>
1.2.1. Reações químicas no ataque por sulfato de sódio	<i>8</i>
1.2.2. Reações químicas no ataque por sulfato de magnésio	<i>9</i>
1.3. <i>Modelos de Ataques</i>	<i>10</i>
1.3.1. Modelos de previsão de vida útil.....	<i>10</i>
1.3.2. Modelo para ataque por sulfato de sódio.....	<i>13</i>
1.3.3. Modelo para ataque por sulfato de magnésio	<i>15</i>
1.4. <i>Indicadores de Degradação</i>	<i>17</i>
1.5. <i>Mecanismos de Enfraquecimento e Expansão</i>	<i>18</i>
1.6. <i>Influência da Permeabilidade e Porosidade</i>	<i>19</i>
1.7. <i>Influência da Geometria dos Corpos-de-Prova</i>	<i>20</i>
1.8. <i>Influência da Composição do Cimento</i>	<i>21</i>
1.8.1. Cimentos compostos e ataque por sulfatos.....	<i>24</i>
1.9. <i>Influência da Concentração da Solução de Ataque</i>	<i>25</i>
1.10. <i>Influência do pH</i>	<i>28</i>

1.11.	<i>Influência da Temperatura</i>	29
Capítulo II		31
2. Métodos de Avaliação do Ataque por Sulfatos em Materiais Cimentícios		31
2.1.	<i>Princípios dos Métodos de Ensaio Acelerado</i>	31
2.2.	<i>Métodos de Ensaio Acelerado mais Comuns</i>	34
2.2.1.	Norma Brasileira NBR 13583/96	34
2.2.2.	Norma ASTM C1012	34
2.2.3.	Norma ASTM C452	35
2.2.4.	Método Koch & Steinegger.....	36
2.3.	<i>Conclusões</i>	37
Capítulo III		39
3. Método Proposto e Plano Experimental		39
3.1.	<i>Método Proposto</i>	39
3.1.1.	Indicadores de degradação	40
3.1.2.	Fluxograma do método proposto	41
3.2.	<i>Plano Experimental</i>	42
3.2.1.	Projeto de pesquisa.....	42
3.2.2.	Variáveis	42
3.2.3.	Fluxograma de atividades.....	46
3.2.4.	Caracterização dos cimentos	47
3.2.5.	Preparação de amostras e envelhecimento acelerado	48
3.2.6.	Preparo das soluções	49
3.2.7.	Ataque a 65°C	51
3.2.8.	Ensaio indicadores de degradação	51
Capítulo IV		56
4. Caracterização dos Cimentos		56
4.1.	<i>Análise Química</i>	56
4.2.	<i>Quantificação de Fases Presentes – Método Rietveld</i>	58
4.3.	<i>Área Específica por BET</i>	62
4.4.	<i>Massa Específica por Picnometria de hélio</i>	63
4.5.	<i>Análise Granulométrica</i>	63

4.6.	<i>Conclusões</i>	64
Capítulo V.....		67
5.	Suscetibilidade ao Ataque por Sulfatos	67
5.1.	<i>Evolução do pH da Solução Agressiva</i>	67
5.2.	<i>Variação da Massa Específica</i>	68
5.3.	<i>Alterações nos Compostos Hidratados</i>	69
5.3.1.	Caracterização das amostras de referência – branco	72
5.3.2.	Análise do consumo da portlandita	74
5.3.3.	Compostos deletérios formados no ataque por Na ₂ SO ₄	79
5.3.4.	Compostos deletérios formados no ataque por MgSO ₄	84
5.4.	<i>Teor de Sulfato Combinado</i>	90
5.4.1.	Influência da composição do cimento no SO ₃ combinado	93
5.4.2.	Influência da disponibilidade de portlandita	97
5.4.3.	Correlação entre os resultados de SO ₃ e TG.....	101
5.5.	<i>Conclusões sobre a Suscetibilidade ao Ataque por Sulfatos</i>	102
Capítulo VI.....		105
6.	Conclusões	105
6.1.	<i>Métodos de Monitoramento do Ataque</i>	106
6.2.	<i>Resultados Obtidos</i>	108
6.2.1.	Identificação dos compostos deletérios	108
6.2.2.	Influência da composição do cimento	108
Referências Bibliográficas		110
Anexo A – Resultados de DRX		115
Anexo B – Resultados de TG		131

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio em função do tempo (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).	13
Figura 2 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de sódio.	14
Figura 3 – Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de magnésio em função do tempo (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).	15
Figura 4 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de magnésio.....	16
Figura 5 – Influência do diâmetro na expansão de cilindros de cimento Portland ASTM tipo I (FERRARIS et al., 1997).....	20
Figura 6 – Correlação entre expansão e C_3A presente no cimento (TIKALKY et al., 2002).....	22
Figura 7 – Correlação entre expansão e C_4AF presente no cimento (TIKALKY et al., 2002).....	22
Figura 8 – Correlação entre o teor de Fe_2O_3 , álcalis presentes no cimento e a expansão (TIKALKY et al., 2002).....	23
Figura 9 – Relação entre o teor de Na_2O e o tipo de C_3A presentes na composição do cimento (GOBBO, 2003).	23
Figura 10 – Relação entre o teor de Na_2O e C_3A ortorrômbico presentes na composição do cimento (GOBBO, 2003).	24
Figura 11 – Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland, imersas em solução de sulfato de sódio em diferentes concentrações. (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).....	27
Figura 12 – Expansão versus tempo de imersão em solução com diferentes valores de pH, e em solução de sulfato de sódio a 5%, constantemente renovada. (FERRARIS et al., 1955).	29
Figura 13 – Tendência observada na expansão de argamassa de cimento Portland imersas em solução de sulfato de sódio em várias temperaturas. (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).....	30
Figura 14 – Fluxograma do método proposto.	41
Figura 15 – Esquema das variáveis estudadas para o cimento Classe G, Especial e CP II-Z-32.	43
Figura 16 – Fluxograma de atividades de análise do ataque de pastas de cimento.	46
Figura 17 – Erlenmeyer com tubo em ‘U’ que permite o alívio de pressão e impede que o CO_2 presente no ar entre em contato com a solução.....	50
Figura 18 – Banhos térmicos termostáticos.....	51
Figura 19 – Difratograma do resíduo do cimento CP II-Z-32 – verifica-se nitidamente um halo de material amorfo entre 15 e $30^\circ 2\theta$ ($0,02^\circ 2\theta$; 5s/passos angular).....	58
Figura 20 – Indicador gráfico de refinamento cimento Classe G. $R_{wp} = 3,8$	59
Figura 21 – Indicador gráfico de refinamento do cimento Especial. $R_{wp} = 5,4$	60

Figura 22 – Indicador gráfico de refinamento do cimento CP II-Z-32. $R_{wp} = 5,8$.	60
Figura 23 – Curvas de distribuição granulométrica.	64
Figura 24 – Evolução do pH nas suspensões das amostras de referência e atacadas por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) e MgSO_4 (2810 e 54424ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, em função do tempo de ataque a 65°C.	67
Figura 25 – Variação da massa específica em função do tempo para o ataque a 65°C.	69
Figura 26 – Dados de referência da perda de massa volatilizável dos compostos hidratados C-S-H, portlandita e fases AFt, de pasta de cimento, sob condições de temperatura e parâmetros de ensaios tipicamente usados em análises de termogravimetria (taxa de aquecimento de 10°C/min, em ambiente de nitrogênio com taxa de 10ml/min; massa da amostra = 50mg). (TAYLOR, 1997).	71
Figura 27 – Difratogramas das amostras de referência hidratadas Classe G, Especial e CP II-Z-32, aos 28 dias de envelhecimento em solução saturada de cal a 65°C.	72
Figura 28 – Detalhes: 1º) halo de amorfização entre 25°2Th à 37°2Th, referente ao C-S-H, é maior no difratograma do cimento CP II-Z-32; 2º) presença de picos referentes ao quartzo e à calcita na amostra de cimento CP II-Z-32. Difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, entre 22°2Th à 41°2Th. Amostras de referência (Branco) com 28 dias de envelhecimento em solução saturada de cal a 65°C.	74
Figura 29 – Portlandita formada na hidratação (valores de CaO combinado como portlandita) aos 3, 7 e 28 dias de envelhecimento a 65°C das amostras de referência (Branco). Todos os valores foram calculados a partir da perda de massa na base de não-voláteis da TG, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.	77
Figura 30 – Portlandita consumida no ataque (valores de CaO combinado como portlandita) por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) e MgSO_4 (2810 e 54424ppm), aos 3, 7 e 28 dias de ataque a 65°C. Todos os valores foram calculados a partir dos da perda de massa na base de não-voláteis da TG, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.	78
Figura 31 – Difratogramas do cimento Classe G referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.	79
Figura 32 – Difratogramas do cimento Especial referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.	80
Figura 33 – Difratogramas do cimento CP II-Z-32 referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.	81
Figura 34 – Trecho da TG e DTG entre temperatura ambiente e 300°C das amostras de referência e atacadas por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm). Cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. Valores de perda de massa do pico 'S' calculados na base de não-voláteis.	83
Figura 35 – Difratogramas do cimento Classe G referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de MgSO_4 (2810 e 54424ppm) a 65°C.	84
Figura 36 – Difratogramas do cimento Especial referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de MgSO_4 (2810 e 54424ppm) a 65°C.	85

Figura 37 – Difrátogramas do cimento CP II-Z-32 referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de MgSO_4 (2810 e 54424ppm) a 65°C.....	86
Figura 38 – MgO combinado como brucita, calculado dos valores de perda de massa na base de não-voláteis da TG aos 3, 7 e 28 dias das amostras atacadas por MgSO_4 (54424ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.....	87
Figura 39 – Trecho da TG e DTG entre temperatura ambiente e 300°C das amostras de referência e atacadas por MgSO_4 . Cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. Valores de perda de massa do pico 'S', calculados na base de não-voláteis.	88
Figura 40 – Diferença entre o SO_3 medido nas amostras atacadas por MgSO_4 (54424ppm) e amostras de referência, determinados por análise química via úmida. Os valores expostos não representam o SO_3 combinado, pois há sulfato adsorvido na amostra.	91
Figura 41 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por MgSO_4 (2810ppm) para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.	92
Figura 42 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por Na_2SO_4 (2810ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.	92
Figura 43 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por Na_2SO_4 (45426ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.	93
Figura 44 – Índice de correlação para o ataque por MgSO_4 (2810ppm) e Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) entre o teor SO_3 combinado e os teores de Al_2O_3 , C_3A total, Fe_2O_3 , C_4AF , alita e relação $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ nos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.	96
Figura 45 – Difrátogramas do cimento CP II-Z-32 onde o pico isolado de 80% do C-S-H perde intensidade e o halo de amorfização do C-S-H diminui na amostra atacada 28 dias por MgSO_4 (54424ppm) com relação ao Branco, indicando a descalcificação deste composto hidratado.....	98
Figura 46 – Difrátogramas dos cimentos Classe G e Especial onde o halo de amorfização e o pico isolado de 80% do C-S-H não se alteram na amostra atacada 28 dias por MgSO_4 (54424ppm) com relação ao Branco, indicando que não há descalcificação deste composto hidratado.....	99
Figura 47 – Correlação para o ataque por MgSO_4 (2810ppm) e Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) entre o teor de sulfato combinado determinado por análise química via úmida e a portlandita consumida no ataque, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. A quantidade de portlandita consumida foi calculada a partir dos resultados de perda de massa da TG na base de não voláteis... 102	

Lista de tabelas

Tabela 1 – Concentração dos íons SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Na^+ nas águas do mar (BICZÒK, 1972).....	25
Tabela 2 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos, conforme NBR 12655.....	26
Tabela 3 – Nível de exposição aos sulfatos em função da concentrações de SO_4^{2-} , conforme algumas normas técnicas existentes em outros países.	26
Tabela 4 – Nível de exposição aos sulfatos em função da concentrações de SO_4^{2-} , com presença simultânea de Mg, NH_4 e Cl, conforme a Norma TGL 11 357.	27
Tabela 4 – Resumo de alguns métodos de ensaio acelerado da resistência do cimento frente ao ataque por sulfatos.	32
Tabela 5 – Dados de composição química da água de injeção e água de formação encontrados nos principais campos produtores de petróleo do Brasil.	44
Tabela 6 – Massas dos reagentes e água misturadas nas soluções de ataque.	49
Tabela 7 – Concentrações das soluções de ataque e solução de referência, em ppm.	50
Tabela 8 – pH das soluções de ataque e branco.	51
Tabela 9 – Análises químicas por via úmida.	56
Tabela 10 – Valores médios da composição química de cimentos nacionais, segundo dados fornecidos pela ABCP.	57
Tabela 11 – Análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) do resíduo insolúvel do cimento CP II-Z-32.	58
Tabela 12 – Resultados quantitativos obtidos pelo método de Rietveld (% massa).	61
Tabela 13 – Área específica por BET.	62
Tabela 14 – Massa específica do grão por picnometria de hélio (g/cm^3). Média de 3 determinações.	63
Tabela 15 – Sumário de resultados de análise granulométrica.	63
Tabela 16 – Legenda das siglas utilizadas nos difratogramas, e a posição do pico mais intenso (intensidade 100%) dos compostos relacionados.	70
Tabela 17 – Siglas de identificação os compostos relacionados a cada pico da DTG.....	71
Tabela 18 – Redução da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da portlandita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na_2SO_4	75
Tabela 19 – Redução da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da portlandita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por MgSO_4	76
Tabela 20 – Variação da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da etringita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na_2SO_4 a 65°C	81
Tabela 21 – Variação da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da etringita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por MgSO_4 a 65°C	89

Tabela 22 – Valores de SO_3 obtidos por análise química via úmida e calculados na base de não-voláteis.	90
Tabela 23 – Comparação dos dados de análise química dos cimentos estudados com alguns dos requisitos químicos exigidos pelo texto de norma de especificação de cimentos e materiais para cimentação da API – ISO 10426-1:2000. Valores em negrito estão de acordo com o exigido pela norma técnica.	94
Tabela 24 – Intensidade dos picos (principal e secundário) do C-S-H nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por MgSO_4 (2810 e 54424ppm).	98
Tabela 25 – Intensidade dos picos principal (intensidade 100%) e secundário (intensidade 80%) do C-S-H nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm).	100
Tabela 26 – Intensidade do pico secundário (intensidade 80%) do C-S-H nos difratogramas do cimento CP II-Z-32 atacado a 65°C.....	100

Lista de siglas e terminologia

Abreviações utilizadas na teoria da química do cimento:

C	CaO
S	SiO_2
A	Al_2O_3
F	Fe_2O_3
H	H_2O
M	MgO
N	Na_2O
S	SO_3 .

Fórmulas abreviadas dos compostos do cimento:

C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	Silicato tricálcico
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	Silicato dicálcico
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	Aluminato tricálcico
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	Ferroaluminato tetracálcico
CH	$Ca(OH)_2$	Portlandita (hidróxido de cálcio)
$C-S-H$	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$	Silicato de cálcio hidratado
$M-S-H$	$xMgO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$	Silicato de magnésio hidratado

INTRODUÇÃO

A primeira preocupação sistemática dos pesquisadores, com relação à durabilidade dos materiais de base cimentícia, foi estudar a resistência do concreto exposto à água do mar, uma vez que se observaram sinais de deterioração em estruturas de concreto expostas a este meio ambiente. Depois de alguns estudos, os pesquisadores acreditavam que a ação dos sulfatos presentes na água do mar era a mais severa dentre os agentes agressivos que se tinha conhecimento.

Além da água do mar, os sulfatos estão presentes na natureza na água de rios, lençol freático, água de pântanos e decomposição de matéria orgânica, além de ambientes poluídos como esgotos, ambientes industriais, ou ainda no próprio agregado constituinte do concreto. Os danos que o concreto, e demais materiais cimentícios, podem sofrer devido ao ataque por sulfatos incluem perda de resistência, expansão, lascamento das camadas superficiais e desintegração.

Apesar da deterioração de materiais de base cimentícia por soluções contendo sulfatos ser estudada de longa data, mesmo com os avanços ocorridos nos últimos anos, o fenômeno ainda não é completamente compreendido. Os mecanismos envolvidos são complexos e podem ocorrer de várias formas, onde ações físicas e químicas de deterioração acontecem simultaneamente. Segundo Cohen e Mather (1991) a natureza complicada do ataque por sulfatos conduziu à formulação de várias teorias sobre o fenômeno, que muitas vezes são conflitantes.

Avanços significativos ocorreram na maneira de se estudar o fenômeno. A partir da última década, as pesquisas passaram analisar o ataque por sulfatos pela ótica da ciência dos materiais. Ferramentas de caracterização e de microestrutura como difração de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura vêm sendo aplicadas com sucesso (BONEN e COHEN, 1992); (DIAMOND e LEE, 1999); (GOLLOP e TAYLOR, 1992).

A pesquisa sobre o ataque por soluções agressivas de sulfatos precisa ainda avançar, especialmente para o melhor entendimento dos efeitos da formação dos vários produtos oriundos do ataque, como gipsita, etringita e taumasita, e também na influência dos cátions (*Na*, *Mg*, *Ca* etc) combinados com os sulfatos (SO_4^{2-}) na deterioração (SANTHANAM, 2001).

Objetivo

O objetivo deste trabalho é investigar e propor uma metodologia rápida e eficaz de avaliação da reatividade do cimento Portland frente ao ataque por soluções agressivas de sulfatos, fundamentada em ferramentas de caracterização comumente utilizadas em engenharia de materiais, como difração de raios-X, termogravimetria e análise química.

Justificativas

Os métodos de avaliação do ataque por sulfatos utilizados na atualidade têm sofrido várias críticas de pesquisadores (CLIFTON et al. 1999); (SKALNY e PIERCE, 1999). Skalny e Pierce (1999) criticam as normas ASTM C1012^{ver1} e ASTM C452^{ver2}, que são bastante empregadas no estudo do ataque por sulfatos, afirmando que estas não indicam o que ocorre de fato nas estruturas de campo. Segundo Santhanam (2001) estes métodos permitem a determinação quantitativa do desempenho dos diferentes materiais de base cimentícia submetidos ao ataque por sulfatos, porém não são capazes de prever o comportamento das estruturas de campo.

A maioria dos pesquisadores acredita que algumas mudanças são necessárias, a fim de tornar os métodos mais confiáveis e fiéis às condições reais as quais as estruturas de materiais cimentícios são submetidas. Santhanam (2001) sugere que os estudos sejam realizados simultaneamente com testes de laboratório e monitoramento de estruturas de campo.

---

¹ American Society for Testing and Materials. Designation C 1012, Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortar Exposed to Sulfate. Philadelphia, PA, 1996.

² American Society for Testing and Materials. Designation C 452, Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate. Philadelphia, PA, 1996.

A maior dificuldade para o aperfeiçoamento dos métodos de avaliação do ataque por sulfatos é o não conhecimento completo do fenômeno. É necessário melhorar o entendimento dos mecanismos de ataque, com ênfase na formação de gipsita e taumasita, e ataque pelo íon magnésio.

Os diversos métodos de avaliação do ataque por sulfatos analisam o fenômeno através de alterações em indicadores de degradação do material cimentício. Estes indicadores em geral não consideram adequadamente todos os mecanismos envolvidos no ataque, ou ainda sofrem interferência de outras variáveis (FERRARIS et al., 1997); (SANTHANAM, 2001). O aperfeiçoamento destes métodos e o desenvolvimento de indicadores de degradação mais apropriados deveriam ser considerados.

O ataque por sulfatos ocorre devido a efeitos físicos e químicos simultaneamente, que devem ser considerados. Existe um grande volume de conhecimento sobre o assunto, que precisa ser mais bem traduzido e adaptado para a realidade das estruturas de materiais cimentícios.

Em virtude das dificuldades mencionadas, justifica-se a realização do presente trabalho, que apresenta uma proposta de metodologia rápida e eficaz que avalia a reatividade do cimento Portland frente ao ataque por soluções de sulfatos, sem a interferência de variáveis como difusão, permeabilidade, porosidade etc, tornando a metodologia mais confiável, uma vez que mede diretamente a reação química de degradação.

Estrutura do Trabalho

O Capítulo I apresenta os mecanismos do ataque por sulfatos em materiais cimentícios dos principais sais encontrados na natureza (Na_2SO_4 e $MgSO_4$). No Capítulo II é apresentada a revisão da bibliografia sobre os métodos de avaliação do ataque por sulfatos. No Capítulo III é explicada a metodologia utilizada, que é a proposta do presente trabalho para a verificação da suscetibilidade de materiais cimentícios frente ao ataque por sulfatos. No Capítulo IV são apresentados os resultados da caracterização dos cimentos utilizados no estudo. No Capítulo V são apresentados os resultados experimentais e as discussões sobre o ataque por sulfatos na temperatura de 65°C. Por fim a conclusão do trabalho é realizada no Capítulo VI.

CAPÍTULO I

1. ATAQUE POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

1.1. Introdução

Os materiais de base cimentícia, incluindo o concreto de cimento Portland, são suscetíveis à ação destrutiva de meios aquosos contendo sulfatos; esta ação danosa é chamada de “ataque por sulfatos”. O ataque por sulfatos está classicamente associado à interação de íons sulfatos com pasta de cimento hidratada, segundo os vários estudos sobre o assunto, que vêm sendo realizados há mais de um século. Entretanto, o ataque por sulfatos pode se manifestar de várias formas, pois a origem dos íons sulfato pode ser tanto externa quanto interna.

Solos compostos por gipso (minério da gipsita – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), associados à ação de águas de chuva, lençol freático etc, são grandes fontes de sulfatos no ataque em estruturas de concreto, argamassas ou outros produtos de base cimentícia, uma vez que estes depósitos são em geral de origem marinha (evaporitos), contendo elevados teores de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$). Os meios agressivos contendo sulfatos podem ser: água do mar, lençol freático, água de pântanos (decomposição de matéria orgânica), esgotos, efluentes industriais, chuvas ácidas e até agregado contendo pirita constituinte do concreto.

O ataque por sulfatos ocorre de diferentes formas, podendo ser classificadas em quatro categorias (BROWN, 2002):

- forma clássica de ataque por sulfatos, associada à formação de etringita e formação de gipsita;
- efeito físico, associado à cristalização dos sais de sulfato;
- ataque interno, associado à formação de etringita tardia (DEF);
- formação de taumasita.

A forma mais comum de ataque por sulfatos, objeto de estudos clássicos, é a resultante do ingresso de íons sulfato de alguma fonte externa para o interior da pasta de cimento hidratada. Os sulfatos difundem-se no concreto, e demais materiais de base cimentícia, através da rede de poros dos mesmos. Dentro da pasta de cimento hidratada, os sulfatos reagem com o cálcio para formar gipsita e com as fontes de cálcio e alumínio para formar etringita. Estes compostos formados são deletérios à estrutura cimentícia, sendo que os mecanismos envolvidos são discutidos do item 1.2, a seguir.

A expansão oriunda da cristalização de sais (normalmente sulfato de sódio, carbonato de sódio e sulfato de magnésio) é também conhecida como “ataque por ação física”. A cristalização de sais pode ser considerada uma forma específica de ataque, uma vez que não está relacionada a reações químicas entre sulfatos e compostos da pasta de cimento hidratado. Os sais de sulfato em meio aquoso penetram no interior dos materiais de base cimentícia por capilaridade, permeabilidade ou difusão. Entretanto, a concentração de sais pode ficar muito elevada devido à evaporação da água, o que pode causar cristalização (QUANBING; XUELI; SHIYUAN, 1997). Ocorrendo a cristalização, os sais de sulfato passam a ocupar maior volume do que quando estavam dissolvidos no meio líquido, causando expansão.

A formação de etringita tardia é um efeito deletério aos materiais de base cimentícia, onde o íon sulfato, que é agressivo a estes materiais, não é oriundo de alguma fonte externa. O íon agressivo tem origem no interior do próprio material de base cimentícia, através de agregados que contenham sulfatos, por exemplo. Os mecanismos de ataque são em essência os mesmos do ataque externo.

O ataque simultâneo de sulfatos e carbonatos, associado a baixa temperatura, resulta na formação de taumasita. Os cimentos Portland resistentes aos sulfatos têm teores menores de aluminatos. Infelizmente, esta característica necessariamente não previne a formação de taumasita ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$), uma vez que o ataque ocorre preponderantemente no silicato de cálcio hidratado ($C-S-H^{ver3}$), ao invés das fases aluminato (CRAMMOND, 2003); (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003).

---

³ C-S-H: abreviação de silicato de cálcio hidratado.

A grande quantidade de pesquisas sobre este tema, em alguns casos, resulta em conflitos de opiniões, principalmente no que tange aos mecanismos de ataque. Por exemplo, Collepardi (2003), em seu estudo sobre o estado-da-arte da DEF, afirma que “dois tipos diferentes de DEF são estudados, dependendo da fonte de sulfato: DEF causado por ataque externo de sulfatos ou ataque interno de sulfatos”. Entretanto, apesar do termo *delayed ettringite formation – DEF* – ser aplicado muitas vezes como referência à formação de etringita oriunda do ataque externo, neste trabalho adotou-se que a definição se limita à formação de etringita tardia resultante do ataque por uma fonte interna de sulfatos. No caso do ataque oriundo de uma fonte externa de sulfatos, ocorre a formação de etringita secundária, ou *secondary ettringite formation – SEF*. (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2001)

O escopo desta dissertação é o estudo da forma clássica de ataque, oriunda do ingresso de íons sulfato de alguma fonte externa para o interior da pasta de cimento hidratada.

1.2. Mecanismos de Ataque

Os sais que contêm sulfato mais importantes, pela agressividade ao concreto, são (BICZÒK, 1972):

- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gipsita, presente nos evaporitos);
- $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ e K_2SO_4 (presente em águas com sais de Glauber, encontrados na natureza nos minerais tenardita e mirabilita);
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
- $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $SrSO_4$ (presente em águas industriais).

O mecanismo de ataque para o ânion SO_4^{2-} é diferente para cada um dos cátions (Ca , Na , Mg , Fe etc) aos quais está associado, uma vez que os mecanismos de interação com a matriz cimentícia são característicos de cada sal. Muitos estudos têm mostrado, por exemplo, que soluções de $MgSO_4$ são mais agressivas que soluções de Na_2SO_4 para a mesma concentração. Isso acontece porque no ataque por Na_2SO_4 , a reação com a pasta de cimento ocorre com os íons SO_4^{2-} , entretanto no ataque por $MgSO_4$, o cátion Mg^{2+} também participa da ação agressiva. O ataque por Na_2SO_4 é oriundo de duas reações principais: reação do Na_2SO_4 com o $Ca(OH)_2$, formando gipsita; e a reação da gipsita

com os aluminatos, formando etringita (HEKAL; KISHAR; MOSTAFA, 2002). Já no ataque por $MgSO_4$, o ataque também ocorre no $C-S-H$, com sua descalcificação, sendo formadas brucita ($Mg(OH)_2$) e serpentina pouco cristalina ($M_3S_2H_2$ ^{ver⁴}) (TAYLOR, 1997).

Influem sobre os efeitos observados: a concentração da solução agressiva de sulfatos; a presença de um ou mais agentes agressivos, como é o caso da água de mar; a temperatura do meio; ciclos de molhamento e secagem (SANTHANAM, 2001) e; efeitos de tensão mecânica (SCHNEIDER e CHEN, 1998). Com relação aos ensaios de laboratório, influem ainda o tamanho e a forma do corpo de prova, o controle da concentração do reagente, da temperatura e do pH da solução de sulfato empregada, e o critério de avaliação do ataque (FERRARIS et al., 1997).

O processo completo de deterioração do ataque por sulfatos envolve três etapas:

- difusão dos íons agressivos para o interior da matriz cimentícia, que é função da porosidade e permeabilidade;
- reações químicas entre o íon sulfato e certos constituintes hidratados do cimento (portlandita, monossulfoaluminato e outros aluminatos hidratados) formando espécies químicas que resultam em expansão (etringita e gipsita);
- fissuração da matriz, algumas vezes associada à reação química de descalcificação do $C-S-H$, resultando em perda de resistência e desintegração.

Paralelamente a este processo de deterioração, pode ocorrer uma ação danosa oriunda da cristalização de sais. Irassar; Maio; Batic (1996) concluíram em estudo que o mecanismo de ataque por sulfato de sódio pode ser dividido entre formação de etringita, formação de gipsita e cristalização de sais. Os compostos formados pela reação química de degradação ocupam mais espaço que os compostos originais, causando expansão, ruptura e fissuração. Conjuntamente a este efeito, os sais de sulfatos cristalizados também ocupam mais espaço na matriz cimentícia do que dissolvidos.

O ataque por sulfatos se dá por um mecanismo de deslocamento interno de uma frente de ataque. Então, justifica-se o lascamento freqüentemente observado em materiais

---

⁴ $M_3S_2H_2$: abreviação de $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (silicato de magnésio hidratado).

cimentícios atacados por sulfatos, onde camadas superficiais aumentam de tamanho por tração e progressivamente são removidas da superfície dos corpos-de-prova.

1.2.1. Reações químicas no ataque por sulfato de sódio

A etringita e a gipsita são os primeiros produtos da reação química entre o sulfato e os produtos hidratados. Estes compostos formam-se primeiro nas regiões próximas da superfície, e por serem expansivos, inferem tensões internas à pasta de cimento hidratada, que geram expansão e fissuração. Segundo Hekal; Kishar; Mostafa (2002) o ataque por sulfato de sódio no concreto causa duas reações principais: reação do Na_2SO_4 e $Ca(OH)_2$, formando gipsita; reação da gipsita formada com os aluminatos de cálcio hidratados, formando etringita.

A primeira reação química no ataque por sulfato de sódio é a transformação do monossulfoaluminato em etringita, que é formada como microcristais intimamente misturados com o *C-S-H* (TAYLOR, 1997). Esta transformação é a reversão de uma reação de hidratação. Durante a hidratação da pasta de cimento Portland, a gipsita, adicionada ao cimento para controlar a pega, combina-se com os aluminatos, formando etringita. Depois que todo o sulfato tiver sido consumido, a etringita é gradativamente convertida em monossulfoaluminato, que é o produto final da hidratação do cimento.

Quando os produtos hidratados do cimento entram em contato com meio ambiente contendo sulfatos, muda-se a condição do equilíbrio e esta reação tende a retornar ao seu estado inicial, formando etringita:

A formação de etringita a partir do monossulfoaluminato ocorre por dissolução e precipitação. Para isso é necessário que haja fontes para o suprimento de Ca^{2+} , SO_4^{2-} e H_2O . O SO_4^{2-} é proveniente do meio externo; o íon Ca^{2+} provindo parcialmente do $Ca(OH)_2$, e, depois quando se reduz a disponibilidade desta espécie química, do *C-S-H*, que é parcialmente descalcificado, justificando o decréscimo da relação Ca/Si

(TAYLOR, 1997). Segundo esta teoria, no ataque por Na_2SO_4 também pode haver descalcificação do $C-S-H$, porém de forma menos agressiva que no caso do ataque por $MgSO_4$.

Paralelamente a este mecanismo, o Na_2SO_4 reage com o $Ca(OH)_2$ formando gipsita:

Parte da gipsita formada reage quimicamente com aluminatos de cálcio hidratado ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$), sulfoaluminatos de cálcio hidratado (monossulfoaluminato – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) ou aluminato remanescente do cimento anidro (C_3A), formando etringita (SANTHANAM, 2001):

Mais próximo da superfície, a relação Ca/Si do $C-S-H$ diminui, devido ao fato do $Ca(OH)_2$ ser consumido para a formação de gipsita, parcialmente como microcristais misturados com o $C-S-H$, e parcialmente como veios, freqüentemente paralelos à superfície (TAYLOR, 1997). Fissuras, freqüentemente associadas com os veios de precipitação de gipsita, são formadas, e existe a maior formação de gipsita expansiva e fissuração na superfície.

1.2.2. Reações químicas no ataque por sulfato de magnésio

Materiais de base cimentícia quando submetidos ao contato com ambientes agressivos de $MgSO_4$, reagem quimicamente. Tanto o ânion SO_4^{2-} quanto o cátion Mg^{2+} combinam-se rapidamente com a portlandita, formando uma camada superficial composta, quase contínua, de brucita e gipsita, com a brucita na parte externa (SANTHANAM, 2001). Segundo Bonen e Cohen (1992) e Cohen e Mather (1991) o

principal efeito danoso do sulfato de magnésio é a decomposição do *C-S-H* para o *M-S-H*⁵, produto de baixa resistência mecânica.

Segundo Hekal; Kishar; Mostafa (2002) a reação do $MgSO_4$ com a portlandita do cimento Portland hidratado é:

Santhanam (2001) detalha a reação de descalcificação do *C-S-H*, a partir da reação química do sulfato de magnésio com o *C-S-H*, formando gipsita e brucita:

Da mesma forma como ocorre para o ataque por sulfato de sódio, parte da gipsita formada reage com aluminatos de cálcio hidratado, sulfoaluminatos de cálcio hidratado ou trissulfoaluminato, formando etringita (SANTHANAM, 2001). Além disso, a brucita ($Mg(OH)_2$) e os silicatos hidratados ($Si_2O_3 \cdot yH_2O$) oriundos da reação acima, podem formar *M-S-H*:

A descalcificação do *C-S-H* é mais evidenciada do que no Na_2SO_4 , e leva à completa destruição do *C-S-H*, mas em outros aspectos as alterações de microestrutura são essencialmente as mesmas.

1.3. Modelos de Ataques

1.3.1. Modelos de previsão de vida útil

Um amplo levantamento da literatura feito por Santhanam; Cohen; Olek (2001) traz como conclusão a afirmação de que as teorias que buscam explicar o mecanismo de ataque das soluções de sulfatos são complexas e os modelos conflitantes. Contudo, as publicações mais recentes, inclusive desses mesmos autores, já trazem conclusões consistentes sobre o mecanismo de interação desses íons com o cimento hidratado.

---

⁵ M-S-H: abreviação de $xMgO \cdot xSiO_2 \cdot xH_2O$ (silicato de magnésio hidratado). Segundo Bonen e Cohen (1993) o silicato de magnésio mais provável é o M_2SH_x . Gollop e Taylor (1997) indicam que é a serpentina ($M_3S_2H_2$).

Pesquisas empregando as leis de difusão de íons para explicar os efeitos expansivos do ataque por sulfatos vêm sendo realizadas, porém a taxa de deterioração associada ao ataque por sulfatos não condiz com as projeções destes modelos (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003).

A falta de correlação dos modelos baseados em leis de difusão e a degradação real das estruturas cimentícias deve-se ao fato da difusão da solução agressiva ser apenas uma das etapas do ataque por sulfatos, que é composta ainda por formação dos compostos deletérios e expansão com desintegração da matriz cimentícia. Além disso, existe uma série de fatores intervenientes, como a reatividade do cimento, grau de hidratação, sais de ataque presentes na solução, dentre uma série de variáveis.

Atkinson e Hearne (1990) incorporaram dados de expansão em um modelo global, onde são considerados os efeitos mecânicos de degradação por sulfatos. De acordo com estes pesquisadores, este modelo foi mais eficiente quando comparado aos modelos baseados nas leis de difusão, que omitem efeitos mecânicos. Além disso, foi observado que a expansão aumenta linearmente com tempo. Assim, modelos baseados nas leis de difusão (quadráticos) tenderiam a subestimar a expansão.

Alguns modelos analisam a progressão do ataque por sulfatos com base em dados experimentais e análise estatística. Kurtis; Monteiro; Madanat (2000) realizaram uma análise estatística de dados de expansão coletados em um experimento de longo prazo, correlacionando com a composição química do cimento. Ferrais et al. (1997) estudaram o efeito do pH e concentração da solução de ataque, bem como o tamanho e forma dos corpos-de-prova, na expansão de barras de argamassa submetidas ao ataque por sulfato de sódio. Em função dos resultados experimentais, uma modelagem por elementos finitos foi proposta para o desenvolvimento de modelos de previsão de expansão.

Os modelos baseados em dados experimentais e análises estatísticas podem ser confiáveis quando simulam uma condição específica de ataque, criada em laboratório. Para o emprego como ferramenta de previsão de vida útil das estruturas de campo, estes modelos devem considerar as muitas variáveis envolvidas no ataque. A composição química do cimento é uma delas, além das condições de ataque, que são diversas na natureza, e quase sempre com influência de outros agentes agressivos que alteram os

processo de ataque por sulfatos. Por exemplo, segundo Hossain^{ver6}, em trabalho ainda não publicado, queda de resistência e expansão são mais severos em corpos-de-prova imersos em soluções de sulfatos do que em soluções contendo sulfatos e cloretos.

O Bureau of Reclamation realizou um estudo não acelerado para desenvolver modelos estatísticos de previsão do ataque por sulfato. Neste estudo, corpos-de-prova cilíndricos para medida da expansão foram imersos em uma solução a 2,1% de sulfato de sódio ($\sim 14200\text{ppm}$ de SO_4^{2-}) por 40 anos. Os dados coletados neste período foram analisados por Kurtis et al. (2000), sendo que dois modelos baseados em regressão foram desenvolvidos para prever a expansão em função da relação a/c, tempo de exposição e teor de C_3A . Este estudo foi particularmente importante porque os dados coletados foram obtidos de um estudo de longa duração, cujas condições de meio ambiente se aproximam das condições normalmente encontradas em campo. O estudo também ressaltou a necessidade de análise estatística de modo a desenvolver modelos de previsão. Em consonância com outros pesquisadores, esses autores entendem que a expansão sozinha não pode ser usada como base de um modelo de previsão relativo à vida útil uma vez que é somente uma das manifestações do ataque por sulfato.

Santhanam (2001) propôs modelos de previsão da expansão em função da temperatura, com base na equação de Arrhenius, e em função da concentração, obtendo boa correlação com os dados experimentais coletados ($R^2=0,9593$). Estes modelos podem ser aplicados a outros estudos, de modo a confirmar se as equações propostas são efetivamente válidas.

Uma crítica à maioria dos modelos é o indicador de degradação utilizado, que quase sempre são variação dimensional e resistência à tração, os quais podem inferir erros de interpretação por não representarem bem os mecanismos envolvidos no ataque por sulfatos. Ensaio de resistência à compressão também é aplicado, sendo ainda menos representativo e sensível às alterações oriundas do ataque. Por exemplo, a formação de etringita e gipsita e a cristalização de sais podem ocasionar expansão, porém sem a investigação dos compostos formados, é impossível descobrir as causas da expansão.

---

⁶ HOSSAIN, Khandaker M. Anwar. Durability of volcanic ash based blended cement mortars in sulfate and mixed sulfate-chloride environments. Trabalho ainda não publicado, em fase de julgamento pela revista E-Mat.

Outras várias propostas de modelo de ataque por sulfatos existem na bibliografia sobre o assunto, o que ratifica que a modelagem das alterações microestruturais é uma tarefa desafiadora devido ao mecanismo complicado de ataque por sulfato. O ataque por diferentes sulfatos produz efeitos diversos, e o mecanismo devido a cada um pode ser mais bem compreendido se estudado separadamente. O efeito combinado apresenta complexidade de interpretação. Assim, novos parâmetros, análogos ao critério de tempo de fissuração, devem ser desenvolvidos para que se disponha de um modelo de impacto do ataque por sulfato no desempenho de uma dada estrutura.

1.3.2. Modelo para ataque por sulfato de sódio

O ataque por sulfato de sódio em materiais de base cimentícia ocorre em dois estágios. No primeiro a taxa de expansão é bastante baixa e linear, sendo chamado de período de indução. No segundo estágio a taxa de expansão aumenta repentinamente, permanecendo constante até o colapso do material (KURTIS; MONTEIRO; MADANAT, 2000); (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002); (TIAN e COHEN, 2000).

Figura 1 – Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio em função do tempo (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).

No período de indução os produtos expansivos formados pelo ataque preenchem os vazios da pasta de cimento hidratada, não conferindo tensões internas ao material. Este período durou 6 semanas do estudo de Santhanan; Cohen; Olek (2002). O aumento súbito da expansão verificado no segundo estágio de ataque ocorre devido ao aumento nas quantidades de gipsita e etringita formados, cujo volume não cabe mais nos poros existentes na estrutura da argamassa. O aumento progressivo da camada atacada provoca um aumento da força expansiva e uma redução da seção resistente (núcleo não atacado), aumentando a expansão.

O modelo pelo qual ocorre o ataque por sulfato de sódio em materiais de base cimentícia pode ser dividido em passos (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2003):

PASSO 1 – A solução agressiva de Na_2SO_4 difunde-se para o interior do material cimentício;

PASSO 2 – Nas primeiras regiões por onde a solução agressiva difundiu (próximo da superfície), começam a ser formadas etringita e gipsita. Estes compostos expansivos são formados nos vazios da pasta de cimento, não gerando tensões internas;

PASSO 3 – Os compostos expansivos preenchem os vazios da pasta, esgotando a capacidade de acomodação da estrutura da pasta de cimento. Inicia-se a geração de tensões internas no material, que são suportadas pela região inalterada da pasta de cimento;

PASSO 4 – A região inalterada quimicamente não suporta mais as tensões de tração geradas pelos compostos expansivos, iniciando um processo de fissuração;

PASSO 5 – A solução agressiva de sulfatos continua a difundir-se para o interior do material com mais intensidade via área fissurada, reagindo com os compostos hidratados da pasta de cimento. Formam-se etringita e gipsita nesta região fissurada, que tende a expandir e dar sequência ao modelo de ataque.

Por fim a seção do material cimentício fica dividida em quatro regiões: região desintegrada; região de depósito de produtos de ataque; região com fissuração e; região sã (Figura 2).

Figura 2 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de sódio.

1.3.3. Modelo para ataque por sulfato de magnésio

Diferentemente do modelo anterior, o ataque por sulfato de magnésio acontece a uma taxa continuamente crescente. Nesta solução, uma camada superficial de brucita cria uma barreira à passagem da solução externa para o interior do material cimentício. Sob esta camada de brucita, forma-se gipsita e a etringita em reação expansiva. O aumento contínuo na taxa de expansão pode ser atribuído à difusão de íons de sulfato por esta camada de brucita (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).

Figura 3 – Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de magnésio em função do tempo (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2002).

Nas áreas altamente deterioradas, onde a camada de brucita estiver fissurada, acontece a descalcificação do silicato de cálcio hidratado (*C-S-H*), formando o silicato de magnésio hidratado (*M-S-H*).

O modelo pelo qual ocorre o ataque por sulfato de magnésio em materiais de base cimentícia pode ser dividido em passos (SANTHANAN; COHEN; OLEK, 2003):

PASSO 1 – A solução agressiva de $MgSO_4$ difunde-se para o interior do material;

PASSO 2 – Uma camada de brucita ($Mg(OH)_2$) forma-se rapidamente na superfície do corpo-de-prova, a partir da reação da solução agressiva com a portlandita ($Ca(OH)_2$) da pasta de cimento hidratada. Forma-se também gipsita junto à camada de brucita (Eq. 7 , página 10);

PASSO 3 – A formação de brucita consome muita portlandita, conseqüentemente o pH da pasta diminui. Para manter o equilíbrio o *C-S-H* libera portlandita, aumentando novamente o pH. Este processo contribui para a descalcificação da estrutura;

PASSO 4 – Depois de formada a camada de brucita, a solução agressiva penetra no interior do corpo-de-prova por difusão, porém esta é dificultada pela camada de brucita, que é um gel impermeável;

PASSO 5 – Forma-se gipsita e etringita nas regiões próximas à superfície (porém sob a camada de brucita), causando expansão e tensões internas nas camadas inalteradas, o que gera fissuração nessa região (similar ao que acontece no ataque por sulfato de sódio);

PASSO 6 – Em algumas regiões a solução agressiva de sulfatos, devido à ação do cátion Mg^{2+} , degrada diretamente o *C-S-H*, resultando em perda de resistência e desintegração da pasta.

A seção do material cimentício fica dividida em regiões: camada de brucita e gipsita paralela à superfície do corpo-de-prova; região de depósito de produtos de ataque; regiões isoladas de descalcificação do *C-S-H*, formando *M-S-H*; região com fissuração e; região sã.

Figura 4 – Modelo de ataque em material de base cimentícia por sulfato de magnésio.

A expansão observada no ataque por sulfato de magnésio é muitas vezes inferior à observada no ataque por sulfato de sódio, devido ao fato da camada de brucita dificultar a difusão dos íons sulfato, reduzindo a taxa de formação de etringita, porém, pelo fato de ocorrer acentuada descalcificação do *C-S-H*, o ataque por sulfato de magnésio pode ser mais severo, com acentuada redução da resistência e desintegração da pasta de cimento.

1.4. Indicadores de Degradação

Irassar (1990) propõe um novo critério para avaliação da resistência aos sulfatos, denominado de “tempo de fissuração” (*crack-time*). Empregando ensaios de resistência à tração na flexão em corpos-de-prova, observa-se que a resistência aumenta com o tempo de ataque, atingindo um ponto máximo, a partir do qual a resistência começa a decrescer. Este comportamento tende a uma parábola, onde o ponto máximo é o “tempo de fissuração”, que representa o ponto a partir do qual os efeitos do ataque passam a danificar os corpos-de-prova.

Dunstan (1982) propôs a utilização de um fator de resistência (F_{SR}), que incorpora vários outros, relativos à química do cimento (isto é, a quantidade de C_3A e C_4AF no cimento), relação a/c, teor de pozolana ou de adições, e a concentração de sulfatos na solução agressiva. Utiliza-se este fator para realizar a previsão da vida útil da estrutura.

Schneider e Chen (1998) estudaram concretos de alto desempenho sob carga, submetidos ao ataque por sulfato de amônio (5%). Os resultados experimentais permitiram sugerir que o nível de tensão de trabalho pode afetar a velocidade de ataque. Esses autores consideram que o processo de deterioração do concreto sob tensão é acelerado em função da energia de ativação^{ver7} da reação, descrito por uma equação matemática tendo como parâmetros a vida útil, a energia de ativação da reação, a tensão de ensaio e a resistência inicial do concreto.

O procedimento de determinação da evolução da deterioração mais utilizado nas pesquisas sobre ataque por sulfatos é o da medida da variação dimensional, e freqüentemente a variação na resistência mecânica. Outros critérios são a perda ou ganho de massa, sendo que a perda de massa somente é detectável quando a deterioração já se encontra em estágio avançado, isto é, com desintegração, sendo mais importante a identificação do tempo em que se inicia a deterioração, a partir do qual o processo prossegue com taxas cada vez maiores. Normalmente realiza-se a análise visual e procura-se identificar a profundidade de ataque e as transformações de fase e de microestrutura a elas associadas.

---

⁷ A energia de ativação de uma reação química é a energia adquirida pelos reagentes envolvidos para começar a reagir.

1.5. Mecanismos de Enfraquecimento e Expansão

Embora estes quatro parâmetros estejam muitas vezes associados, em estudos de laboratório muita atenção é direcionada para a expansão e fissuração oriundas do ataque por sulfatos, entretanto experiências reais de campo mostram que as desintegração e perda de resistência são usualmente mais importantes (TAYLOR, 1997). Parte da perda de resistência e desintegração pode ser atribuída à descalcificação e destruição do $C-S-H$, o que é particularmente sério no caso do ataque por solução de $MgSO_4$.

O colapso da estrutura pela expansão da matriz cimentícia tem sido atribuído à formação de etringita (COHEN, 1983); (MEHTA, 1983); (ODLER e GASSER, 1988), que pode causar expansão de até 2,5 vezes (IRASSAR; MAIO; BATIC, 1996), entretanto Odler e Gasser (1988) afirmam que ainda não foi conseguida uma relação entre a expansão e a sua formação.

Segundo Taylor (1997) há várias hipóteses sobre a expansão reportada à etringita. Dentre estas hipóteses, há duas que considera mais realistas:

- O crescimento direcionado dos cristais de etringita causa ruptura da matriz cimentícia;
- Cristais de etringita de dimensões coloidais absorvem água, que produz uma pressão similar à resultante da osmose.

Existem pelo menos quatro formas diferentes de C_3A , que alteram a razão de expansão, mas não a quantidade de etringita formada (MEHTA, 1983). O C_3A cúbico é mais expansivo que o tetragonal, o clínico e o ortorrômbico (SANTHANAM, 2001), porém a maioria das pesquisas não discute as variações de reatividade do C_3A em função das diferenças em sua estrutura cristalina.

Da revisão bibliográfica realizada, em nenhum dos recentes estudos de laboratório houve relato da formação de etringita em veios ou outros depósitos massivos, e em uma série de casos de investigação, nenhuma etringita foi detectada.

No ataque por soluções de sulfatos com elevada concentração, a gipsita é o primeiro produto da reação (BICZÒK, 1972) uma vez que a etringita não é estável em ambiente com baixo teor de cal, grande quantidades de sulfato e quando o pH está abaixo de 11,5 – 12 (BICZÒK, 1972), podendo se decompor em gipsita. Segundo Cohen e Mather (1991) não é totalmente entendido se a formação de gipsita causa alguma expansão, mas

certamente enfraquece a estrutura. Já segundo Santhanam (2001) a formação de gipsita pode causar lascamento da superfície e também causar perda de massa, e segundo Irassar; Maio; Batic (1996), na formação de gipsita pode haver expansão de até 1,2 vez. Segundo Santhanam; Cohen; Olek (2003) é difícil mensurar os efeitos que a formação de gipsita causa na expansão e perda de resistência do material cimentício, porque estes efeitos sofrem interferência dos efeitos da formação de etringita durante o ataque.

1.6. *Influência da Permeabilidade e Porosidade*

O processo de deterioração do ataque por sulfatos foi discutido em itens anteriores, onde foi mostrado que este envolve as etapas de: a) difusão dos íons agressivos para o interior da matriz cimentícia; b) reações químicas entre o íon sulfato e certos constituintes hidratados do cimento; c) fissuração da matriz.

Para que o ataque por sulfatos tenha início, é necessário que haja a difusão dos íons agressivos para o interior da matriz cimentícia, o que depende diretamente da porosidade e permeabilidade da pasta de cimento hidratada. A maior resistência aos sulfatos de concretos densos e bem compactados, indica que a facilidade de difusão da solução de sulfato para o interior do mesmo é fator importante na taxa de ataque (SOROUSHIAN e ALHOZAIMY, 1992). Mehta (1992) apud Khatri; Sirivivatnanaon; Yang (1997) afirma que o controle da permeabilidade do concreto é mais importante que o controle químico. A alta resistência ao ataque apresentada por vários cimentos compostos, como aqueles ricos em escória, pode ser atribuída, pelo menos parcialmente, à baixa permeabilidade (GOLLOP e TAYLOR, 1996).

Na segunda etapa do ataque é desencadeada a interação dos sais de sulfato com a pasta de cimento hidratada, interação que gera um processo de deterioração da matriz cimentícia, onde ocorre expansão, perda de massa, perda de resistência, fissuração da matriz etc. Este processo de deterioração depende diretamente das características da pasta, como porosidade (e resistência à tração, que depende da porosidade), uma vez que os compostos expansivos crescem nos vazios dos poros.

Haja vista a grande influência da permeabilidade na taxa de ataque, os estudos sobre ataque por sulfatos devem considerar os mecanismos químicos e físicos envolvidos, de forma a não mascarar os resultados. Segundo Khatri; Sirivivatnanaon; Yang (1997),

tanto a permeabilidade do concreto quanto as características químicas são importantes na resistência ao ataque por sulfatos.

As pesquisas com o objetivo de avaliar a reatividade do cimento frente ao ataque por sulfatos devem assim eliminar ao máximo as variáveis causadoras de efeitos físicos, uma vez que a interferência destas variáveis pode ser maior do que as variáveis que causam os efeitos químicos envolvidos no ataque.

1.7. *Influência da Geometria dos Corpos-de-Prova*

A geometria dos corpos-de-prova submetidos ao ataque por sulfatos influencia os resultados do ataque. Ferraris et al. (1997) utilizaram corpos-de-prova cilíndricos (diâmetro de 25, 50 e 75mm), esferas e prismas para estudar a influência deste parâmetro. No estudo citado os cilindros foram capeados nas extremidades, de forma que o ataque ocorreu somente no plano horizontal (perpendicular ao eixo principal). Observou-se que a expansão foi mais lenta no corpo-de-prova de maior diâmetro, confirmando a influência da difusão do sulfato; os prismas de 25x25x279mm expandiram igualmente aos corpos-de-prova de 25mm de diâmetro, embora com um padrão de fissuração diferente, evidenciando que esse efeito não depende da forma, mas do tamanho do corpo-de-prova (Figura 5). Assim, a diminuição do tamanho do corpo-de-prova é uma forma de acelerar o ensaio. O cilindro de maior diâmetro apresentou um descascamento em camadas sucessivas.

Figura 5 – Influência do diâmetro na expansão de cilindros de cimento Portland ASTM tipo I (FERRARIS et al., 1997).

O tipo de fissuração depende do corpo-de-prova. As arestas vivas dos prismas e dos cilindros fissuram primeiro, devido à maior exposição ao ataque e à concentração de

tensões, as quais tendem a acelerar e dominar a fissuração aleatória superficial e lascamento subseqüentes. Já as esferas, por não apresentarem arestas, mostraram somente fissuração superficial aleatória e lascamento a uma taxa menor.

Observado que a geometria dos corpos-de-prova interfere no ataque por sulfatos, percebe-se a dificuldade em se criar modelos de previsão de vida útil, uma vez que corpos-de-prova geralmente possuem pouco volume, justamente para acelerar e detectar as alterações oriundas do ataque, enquanto as estruturas de campo são maiores, com maior volume.

1.8. Influência da Composição do Cimento

A suscetibilidade ao ataque por sulfatos vem sendo historicamente atribuída a altos teores de C_3A presente no cimento Portland e alto teor de SO_4^{2-} presente no meio ambiente. Muitos estudos indicam que cimentos com teores superiores a 12% apresentam baixa resistência aos sulfatos, enquanto cimentos com teores abaixo de 9% normalmente apresentam boa resistência aos sulfatos. Na faixa entre estes limites o comportamento do cimento é variável.

Segundo Tikalsky et al. (2002), outros constituintes da composição do cimento, além do C_3A , como o C_3S^{ver8} , o C_4AF^{ver9} e os álcalis, podem influenciar no ataque por sulfatos. Exemplo disso é o fato de que cimentos com alta relação C_3S/C_2S^{ver10} são mais propensos ao ataque por sulfatos, o que pode ser atribuído à grande quantidade de portlandita liberada na hidratação.

A influência da composição do cimento Portland é diferente para cada tipo de solução agressiva de sulfatos. Hewlett (1998) observou que soluções de sulfato de sódio têm efeito mais pronunciado em cimento com alto teor de C_3A , enquanto soluções de sulfato de magnésio têm efeito mais pronunciado em cimentos com teores menores de C_3A . Cohen e Bentur (1988) confirmam estes resultados.

Tikalsky et al. (2002) estudaram a influência do teor de SO_3 ; teores de C_3A e C_4AF ; álcalis presentes e finura do cimento frente ao ataque por sulfatos. A primeira

---

⁸ C_3S : abreviação de $3CaO \cdot Si_2O_3$ (silicato tricálcico).

⁹ C_4AF : abreviação de $4CaO \cdot AlO_2 \cdot Fe_2O_3$ (ferroaluminato tetracálcico).

¹⁰ C_2S : abreviação de $2CaO \cdot Si_2O_3$ (silicato dicálcico).

constatação importante foi a de que a redução do teor de C_3A (Figura 6) e aumento do teor de C_4AF resultou em melhora na resistência ao ataque por sulfatos (Figura 7).

Figura 6 – Correlação entre expansão e C_3A presente no cimento (TIKALKY et al., 2002).

Figura 7 – Correlação entre expansão e C_4AF presente no cimento (TIKALKY et al., 2002).

O C_4AF também produz etringita com ferro e alumínio, mas a taxa de reação é bem menor que a do C_3A . O ferro presente, substituindo o alumínio na etringita, torna-a menos expansiva (ODLER e JAWED, 1989 apud TIKALKY et al., 2002).

Segundo Tikalsky et al. (2002), na maioria dos cimentos os teores de Fe_2O_3 ou C_4AF são os melhores parâmetros de previsão de expansão provocada por ataque por sulfatos (Figura 8).

Figura 8 – Correlação entre o teor de Fe_2O_3 , álcalis presentes no cimento e a expansão (TIKALKY et al., 2002).

Os álcalis do cimento podem influenciar na resistência ao ataque por sulfatos porque, dependendo da quantidade de álcalis presente, formam-se C_3A em sistemas cristalinos diferentes. Gobbo (2003) estudou clínqueres por Rietveld e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observou que quanto maior a quantidade de Na_2O no cimento, mais C_3A ortorrômbo (menos expansivo) estará presente em sua composição. No caso contrário, com menor teor de Na_2O , mais C_3A cúbico tende a ser formado (Figura 9 e Figura 10).

Figura 9 – Relação entre o teor de Na_2O e o tipo de C_3A presentes na composição do cimento (GOBBO, 2003).

Figura 10 – Relação entre o teor de Na_2O e C_3A ortorrômbico presentes na composição do cimento (GOBBO, 2003).

1.8.1. Cimentos compostos e ataque por sulfatos

A substituição parcial do cimento por adições minerais pode aumentar ou diminuir a resistência por sulfatos. Segundo Taylor (1997) a resistência do cimento Portland comum para soluções de Na_2SO_4 aumenta se mais que 65% do cimento for substituído por escória sob uma adição constante de gipsita de 5%, e também sob baixo teor de substituição quando a escória possui teor de Al_2O_3 da ordem de 11%.

Resistência inferior ao ataque por soluções de MgSO_4 destes cimentos, quando comparados com cimento Portland puro, tem sido atribuída à baixa quantidade de portlandita presente, que normalmente é atacada primeiro, protegendo portanto o C-S-H do ataque (TAYLOR, 1997). Em contraste, é atribuído ao baixo teor de portlandita presente nos cimentos compostos, o aumento da resistência ao ataque por soluções de Na_2SO_4 .

Devido ao fato da taxa de hidratação da reação da pozolana e da escória ser reduzida, o grau de hidratação é fundamental na resistência aos sulfatos de cimentos com adições. Segundo Taylor (1997), em cimentos com adição de cinza volante, o tempo para fissuração da pasta retardou extremamente quando esta sofreu cura em solução saturada de cal por 12 semanas, antes de ser transferida para uma solução de Na_2SO_4 . Mas quando o período inicial de cura reduzido para 1 semana, a expansão ocorreu mais rapidamente na pasta de cimento com cinza volante do que em cimentos sem adição mineral.

1.9. Influência da Concentração da Solução de Ataque

A concentração da solução agressiva de sulfatos altera o mecanismo de reação de ataque. Para o caso do ataque por sulfato de sódio, em soluções de baixa concentração ($<1000\text{ppm } \text{SO}_4^{2-}$) o primeiro produto a depositar é a etringita, enquanto em concentrações elevadas ($>8000\text{ppm}$) a gipsita é o produto principal. No intervalo entre esses dois extremos, são encontradas tanto a gipsita quanto a etringita (BICZÓK, 1972). No ataque por sulfato de magnésio, a produção de etringita é observada em concentração entre 4000 e 7500ppm de SO_4^{2-} , predominando o ataque por magnésio em concentrações acima de 7500ppm de SO_4^{2-} (BICZÓK, 1972).

Por imersão contínua, a concentração de sulfato diminui com o tempo. Isto pode levar a discrepâncias entre os resultados de ensaios de laboratório para as condições de campo. Assim em geral, em condições de laboratório, os corpos-de-prova resistem mais do que sob condições de campo. Mas além da concentração outros fatores variam onde as condições atmosféricas são variáveis, por exemplo, o molhamento e secagem, com correspondente ação do gás carbônico, mas com concentração de sulfatos quase constante.

A norma americana ASTM C1012 sugere concentração de 50000ppm de Na_2SO_4 , o que equivale à concentração de 36800ppm de SO_4^{2-} (36800mg/l de SO_4^{2-}), mas trabalhos recentes tendem a aproximar este valor das condições reais de uso (no campo esta concentração é menor que 50000ppm de Na_2SO_4). As concentrações de SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Na^+ presentes na água do mar estão indicada na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração dos íons SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Na^+ nas águas do mar (BICZÓK, 1972).

Íons	Quantidade de íons em ppm		
	Mar Báltico	Mar do Norte	Oceano Atlântico
SO_4^{2-}	580	2.220	2.810
Mg^{2+}	260	1.110	1.410
Na^+	2.190	12.20	11.100

No Brasil a norma técnica da ABNT, NBR 12655/96, estabelece requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos, definindo graus de agressividade do meio (Tabela 2).

Tabela 2 – Requisitos para concreto exposto a soluções contendo sulfatos, conforme NBR 12655.

Condição de exposição em função da agressividade	Sulfato solúvel em água (SO_4^{2-}) presente no solo, % da massa	Sulfato solúvel (SO_4^{2-}) presente na água, ppm	Máxima relação a/c em massa, para concreto com agregado normal	Resistência mínima à compressão (para concreto com agregado normal ou leve), MPa
Fraca	0,00 a 0,10	0 a 150	---	---
Moderada	0,10 a 0,20	150 a 1500	0,50	35
Severa	Acima de 0,20	Acima de 1500	0,45	40

Existem também normas internacionais que indicam o grau de agressividade por exposição aos sulfatos (Tabela 3). No Brasil, a Petrobras adota nas operações de cimentação de poços de petróleo a diretriz indicada pela TGL 11 357^{ver11}, da Alemanha Oriental (Tabela 4).

Tabela 3 – Nível de exposição aos sulfatos em função da concentrações de SO_4^{2-} , conforme algumas normas técnicas existentes em outros países.

Norma técnica	Nível de exposição aos sulfatos	Sulfato (SO_4^{2-}) na água, ppm
Norma ACI 318M-02 (Building code requirements for structural concrete)	desprezível	$0 \leq \text{SO}_4 \leq 150$
	moderado	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	forte	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	muito forte	> 10000
Manual do Concreto do U. S. Bureau of Reclamation Concrete Manual, publicado em 1966	desprezível	$0 \leq \text{SO}_4 \leq 150$
	fraco	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	regular	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	forte	> 10000
Norma canadense A23.1.94	S-3 moderado	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	S-2 forte	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	S-1 muito forte	> 10000
Norma européia EN206-1:2000	ligeiramente agressivo	$200 \leq \text{SO}_4 \leq 600$
	moderadamente agressivo	$600 \leq \text{SO}_4 \leq 3000$
	altamente agressivo	$3000 \leq \text{SO}_4 \leq 6000$

¹¹ DEUTSCHER Normenausschuss – Evaluation of liquids, soils and gases aggressive to concrete. Berlin, 1969.

Tabela 4 – Nível de exposição aos sulfatos em função da concentrações de SO_4^{2-} , com presença simultânea de Mg, NH_4 e Cl, conforme a Norma TGL 11 357.

Níveis de agressividade da água		Sulfatos em SO_4^{2-} (ppm)		
		Mg < 100 ppm NH_4 < 100 ppm		Mg ≥ 100 ppm NH_4 ≥ 100 ppm
		Cl < 1000 ppm	Cl ≥ 1000 ppm	
I	nula	< 250	< 250	< 100
II	fraca	250 a 350	250 a 400	100 a 200
III	média	350 a 600	400 a 700	200 a 350
IV	forte	600 a 1200	700 a 1500	350 a 600
V	muito forte	> 1200	> 1500	> 600

Ping e Beaudoin (1992) propuseram uma nova teoria para a expansão por sulfatos baseada na termodinâmica. A pressão de cristalização, resultado da interação dos produtos do ataque, como a etringita, com a pasta de cimento, é responsável pela expansão, sendo que duas condições são necessárias para isso:

- o crescimento dos cristais em região confinada;
- grande concentração dos reagentes.

Dados recentes confirmam que maiores concentrações de sulfato levam a uma deterioração mais rápida. Ferraris et al. (1997) observaram experimentalmente a tendência de aumento da expansão com o aumento da concentração. A Figura 11 mostra a variação da tensão de expansão em função do acréscimo na concentração de sulfatos do meio.

Figura 11 – Tendências observadas na expansão de argamassas de cimento Portland, imersas em solução de sulfato de sódio em diferentes concentrações. (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002).

Soluções de ataque com concentrações muito elevadas podem ocasionar cristalização dos sais de sulfatos no interior da matriz cimentícia, caso haja evaporação da solução e o nível de concentração se torne superior à solubilidade do sal. A cristalização de sais ocasiona grandes danos à estrutura cimentícia. Por exemplo, na formação de gipsita e etringita resultante de ataque químico, há aumento de volume entre 1,2 e 2,5 vezes, respectivamente, enquanto a cristalização do $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, causa expansão de 4 a 5 vezes o volume original (IRASSAR; MAIO; BATIC, 1996).

1.10. Influência do pH

O pH da solução de ataque também influencia a formação dos compostos deletérios à estrutura cimentícia, uma vez que a etringita é estável em pH entre 10,5 e 13,0.

Brown (1981) e Mehta (1975) consideram que a imersão contínua dos corpos-de-prova, como indicado na norma ASTM, não representa bem as condições de campo, uma vez que o pH da solução agressiva muda rapidamente do pH ~ 7 para ~ 12 , devido à lixiviação de álcalis do concreto para a solução. Mehta (1975) propôs então um novo método, no qual o pH da solução é mantido constante ($\sim 6,2$) por meio de titulação contínua com H_2SO_4 . Nestes ensaios os cimentos sem C_3A e os de baixo teor tiveram um desempenho baixo. Uma quantidade considerável de sulfato de cálcio foi detectada por DRX^{ver 12} como produto da reação. A conclusão foi a de que o efeito controlador do pH na faixa de acidez favorece o mecanismo de ataque por gipsita.

Brown (1981) usou um equipamento semelhante para estudar o efeito do controle do pH durante o experimento. Foram empregados três níveis de pH (6,5, 10,0 e 11,5) e comparados a uma referência sem controle, por imersão contínua. Observaram que ao diminuir o pH, diminuiu a resistência ao ataque pelo sulfato, medida pela expansão linear e resistência de corpos-de-prova cúbicos. Este ensaio pode ajudar a melhorar a compreensão das condições de exposição em campo, embora a reprodutibilidade não tenha sido analisada extensivamente.

Ferraris et al. (1997) adotaram como critério de análise do grau de deterioração a expansão de 0,1 %, dado que a desintegração já ocorria antes de uma expansão de 0,3 %. Com esse critério, observaram que esse valor foi atingido mais rapidamente em corpos-

---

¹² Difração de raios-X.

de-prova imersos em soluções de sulfato de sódio (0 a 10 %), em pH 7, 9 e 11, do que a observada por imersão em uma mesma solução renovada a cada medida, feita de acordo com a norma ASTM C1012 (Figura 12).

Figura 12 – Expansão versus tempo de imersão em solução com diferentes valores de pH, e em solução de sulfato de sódio a 5%, constantemente renovada. (FERRARIS et al., 1955).

1.11. Influência da Temperatura

Os resultados obtidos por Divet e Randriambololona (1998) mostram que o aumento da temperatura conduz a maior adsorção dos íons SO_4^{2-} na pasta de cimento hidratada, provavelmente devido a uma dessorção parcial dos íons OH^- localizados na superfície do $C-S-H$, gerando novos sítios propensos à fixação de íons SO_4^{2-} .

Outra explicação inclui a remoção da água interlamelar junto com os grupos OH^- , resultando em uma maior polimerização e desordenando a estrutura com um menor espaçamento basal (CONG e KIRKPATRICK, 1995).

Conseqüentemente sob temperatura elevada, as reações de ataque por sulfatos são geralmente aceleradas. Mangat e El-Khatib (1992) encontraram crescimento nos cristais de etringita até a temperatura de 40°C. O aumento no tamanho dos cristais de etringita e o aumento na adsorção do SO_4^{2-} , contribuem para o preenchimento mais rápido dos poros da matriz cimentícia, reduzindo o tempo de indução da interação. Sendo assim, é possível observar que a temperatura é um fator importante na taxa de degradação de materiais de base cimentícia submetidos ao ataque por sulfatos, pois aumenta a taxa de expansão com aumento da pressão de cristalização. Lawrence (1990) apud Santhanam; Cohen; Olek (2002) afirma que na solução de sulfato de sódio, um

aumento na temperatura reduziu o tempo para que se inicie a expansão. No sulfato de magnésio o efeito da temperatura não foi muito claro.

Santhanam; Cohen; Olek (2002) empregaram a equação de Arrhenius, que se refere à energia de ativação de uma reação química, para estudo do efeito da temperatura na expansão pela ação do sulfato de sódio, em diferentes concentrações, concluindo que o mecanismo de reação de ataque é o mesmo, apenas alterando o tempo de indução do ataque. Na Figura 13, o crescimento da expansão é apresentado segundo curvas paralelas.

Figura 13 – Tendência observada na expansão de argamassa de cimento Portland imersas em solução de sulfato de sódio em várias temperaturas. (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002).

Nota-se que os pesquisadores realizam observações semelhantes quanto ao efeito da temperatura no ataque, e a melhor análise é feita quando se associa o efeito do aumento da temperatura à equação de Arrhenius, que se refere à energia de ativação de uma reação química qualquer.

O aumento de temperatura pode ser aplicado como forma de aceleração dos métodos de verificação da suscetibilidade do cimento aos sulfatos, uma vez que reduz o tempo de indução do ataque, entretanto a temperatura limite de 60°C deve ser respeitada, pois acima desta a etringita não é estável (BROWN e BOTHE, 1993) e se decompõe em metaetringita (ZHOU e GLASSER, 2001); (ZHOU; LACHOWSKI; GLASSER, 2003).

CAPÍTULO II

2. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A forma de análise da resistência aos sulfatos de concretos que considera fielmente as condições de meio ambiente e todos os processos de deterioração, é a observação de construções já existentes em ambientes agressivos. Os problemas deste método estão no fato de que, em geral, os processos de deterioração existentes na natureza são extremamente lentos. Além disso, as condições de meio ambiente são muito variáveis, dificultando o entendimento dos processos de deterioração e impossibilitando a modelagem do ataque e repetibilidade do método para efeito comparativo.

Existem também métodos de ensaio de longo prazo, onde corpos-de-prova são confeccionados em laboratório e expostos em ambientes agressivos, ou ainda estocados em laboratório em meio ambiente agressivo controlado, mais ou menos próximo das condições de campo. Estes métodos apresentam a desvantagem de que, somente depois de um grande período de tempo de observação, é possível obter dados para se tirar conclusões e aplicar adequadamente um determinado cimento. A velocidade do avanço na tecnologia dos cimentos inviabiliza estes tipos de ensaios.

Existem ainda os ensaios acelerados, que são mais distantes das condições de campo, entretanto apresentam resultados em tempo viável.

2.1. *Princípios dos Métodos de Ensaio Acelerado*

O ataque por agentes agressivos aos materiais de base cimentícia que ocorre na natureza é normalmente muito lento, sendo assim é interessante acelerar este processo através dos ensaios de laboratório. No ataque por sulfatos, cuja ação deletéria é derivada de ações químicas e físicas, os métodos acelerados normalmente são baseados em:

- utilização do cimento anidro (reação do cimento anidro com o sulfato);
- aumento da superfície de reação por corpos-de-prova de dimensões reduzidas;
- cristalização de sais forçada por evaporação;
- aumento da concentração da solução agressiva;
- aumento da temperatura da solução agressiva.

Biczòk (1972) apresenta vários métodos de ensaio acelerado de verificação da resistência do cimento frente ao ataque por sulfatos, desde métodos que utilizam o cimento anidro e apresentam o resultado em um dia de ensaio, até os mais comuns, onde o ensaio de resistência à tração na flexão é o principal indicador de degradação. Alguns destes métodos estão apresentados na Tabela 5, sendo que nesta revisão o autor algumas vezes não informa os autores dos métodos e algumas informações relevantes, como indicador de degradação.

Tabela 5 – Resumo de alguns métodos de ensaio acelerado da resistência do cimento frente ao ataque por sulfatos.

Método	Princípio de aceleração	Geometria dos CPs	Procedimento	Indicador de degradação
Norma DIN 52111 (BICZÒK, 1972)	Cristalização de sais forçada	CPs	Os CPs são submergidos gradualmente na solução agressiva, até saturação. Estes são secos à 105 – 110°C, sendo repetido este ciclo por várias vezes.	---
Ensaio de 1 dia (BICZÒK, 1972)	Reação do SO ₃ na hidratação do cimento anidro	pó	O cimento é misturado com areia e água saturada de cal, que depois é filtrada e medido o teor de SO ₃ do filtrado.	SO ₃ não combinado
de W. Anstett (BICZÒK, 1972)	Aumento da superfície de ataque por trituração	pó	CPs de pasta de cimento com 14 dias de cura são moídos juntamente com gesso. Moldam-se CPs cilíndricos com esta mistura, mediante prensa, e determina-se a variação volumétrica diariamente por 28 dias.	Variação volumétrica
de Kühl, Nagai e Nitsche (BICZÒK, 1972)	Aumento da superfície de ataque por redução nas dimensões dos CPs	Cubos: 1,4cm Prismas: 1x1x3cm	CPs são depositados em solução agressiva e posteriormente é medida a resistência à tração na flexão e verificada a estabilidade volumétrica.	Resistência à tração na flexão e variação volumétrica
de Kallauner (BICZÒK, 1972)		Cilindros: 5,5cm (diâmetro)e 5,8cm (altura)	CPs são depositados em solução agressiva e posteriormente é medida a resistência à tração na flexão aos 28 dias.	Resistência à tração na flexão

Continuação: Tabela 5 – Resumo de alguns métodos de ensaio acelerado da resistência do cimento frente ao ataque por sulfatos.

Método	Princípio de aceleração	Geometria dos CPs	Procedimento	Indicador de degradação
de A. Prot (BICZÒK, 1972)	Aumento da superfície de ataque por redução nas dimensões dos CPs	CP em formato de “U”: 65mm (largura) 100mm (altura) 3mm (espes.)	CPs são depositados em solução agressiva com concentração constante (renovação da solução), apoiados por uma das pontas. É medido o tempo em que ocorre a ruptura do CP.	Tempo para a ruptura do CP em forma de “U”
GOST e CSN (BICZÒK, 1972)		Prismas: 1x1x3cm	Os CPs de argamassa são depositados em solução agressiva apoiados em suporte de porcelana. Mede-se a resistência à tração na flexão à tração na flexão aos 30 dias e aos 6 meses.	Resistência à tração na flexão
Húngaro (BICZÒK, 1972)		Prismas: 4x4x16cm	CPs são curados por 7 dias. Em seguida são depositados em 3 soluções agressivas com concentrações diferentes (2170, 12290 e 30700ppm de SO ₃) que são renovadas a cada 4 semanas. Mede-se a resistência à tração na flexão à tração na flexão aos 28 dias.	Resistência à tração na flexão
de Kina (BICZÒK, 1972)		Prismas: 1x1x3cm	CPs são depositados em solução agressiva com concentração próxima à dos lençóis freáticos e posteriormente é medida a resistência à tração na flexão assim que aparecerem os primeiros sinais de deterioração.	Resistência à tração na flexão
NBR 13583	Aumento da superfície de ataque por redução nas dimensões dos CPs	Prismas: 25x25x285 mm	Detalhes do procedimento no item 2.2.1	Variação dimensional
ASTM C1012		Prismas: 25x25x285 mm	Detalhes do procedimento no item 2.2.2	Variação dimensional
ASTM C452		Prismas: 25x25x285 mm	Detalhes do procedimento no item 2.2.3	Variação dimensional
Koch & Steinegger		Prismas: 1x1x6cm	Detalhes do procedimento no item 2.2.4	Resistência à tração na flexão

2.2. Métodos de Ensaio Acelerado mais Comuns

2.2.1. Norma Brasileira NBR 13583/96

O trabalho publicado por Marciano (1993) deu origem à norma brasileira NBR 13583 publicada em 1996. Esta norma descreve um método de ensaio de determinação da variação no comprimento de argamassas de cimento Portland expostas a uma solução agressiva de sulfato.

No método é preparada uma argamassa com proporção 1:3,2 (em massa) e relação água/cimento 0,60. Com esta argamassa são moldados corpos-de-prova prismáticos de 25x25x285mm por amostra, que são mantidos em câmara úmida a 23°C por 48 horas, para desmoldagem. Após a desmoldagem os corpos-de-prova são mantidos em água saturada com cal por 12 dias, e após este período é realizada a determinação do comprimento inicial dos CPs, com auxílio de um equipamento apropriado.

A seguir os corpos-de-prova são armazenados em uma solução de sulfato de sódio com concentração de 100000ppm (de Na_2SO_4), e temperatura de 40°C, sendo que após 14, 28 e 42 dias são realizadas determinações do comprimento de cada corpo-de-prova. Com estas leituras pode-se calcular a expansão das argamassas de cimento Portland submetidas ao ataque por sulfatos para cada idade.

Na publicação de Marciano (1993) realizou-se ensaios de variação dimensional e resistência à tração por flexão e compressão diametral, entretanto a autora concluiu que a variação dimensional é o melhor indicador de degradação para o ataque por sulfatos. Dos resultados obtidos a autora estabeleceu que os cimentos resistentes aos sulfatos devem apresentar expansão inferior a 0,030% aos 42 dias de idade.

2.2.2. Norma ASTM C1012

A norma americana ASTM C1012 tem grande utilização nos estudos sobre ataque por sulfatos. Esta norma descreve um método de ensaio de determinação da variação no comprimento de argamassas de cimento Portland expostas a uma solução agressiva de sulfatos, onde é possível medir a resistência aos sulfatos de argamassas de cimento Portland comum ou com adições minerais.

No método é preparada uma argamassa com proporção 1:2,75 (em massa) e relação água/cimento 0,485 (para argamassas com ar incorporado utiliza-se relação a/c 0,460).

Com esta argamassa são moldados 6 corpos-de-prova prismáticos de 25x25x285mm por amostra, que são mantidos submersos em água a 35°C por 48 horas, para desmoldagem. Após a desmoldagem é realizada a determinação do comprimento inicial dos corpos-de-prova, com auxílio de um equipamento apropriado.

A seguir os corpos-de-prova são armazenados em uma solução de sulfato de sódio com concentração de 50000ppm, sendo que após 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas são realizadas determinações do comprimento de cada corpo-de-prova. Caso a alteração no comprimento seja muito pequena, pode-se realizar novas leituras de comprimento passados 4, 6, 9 e 12 meses. Com estas leituras pode-se calcular a expansão das argamassas de cimento Portland submetidas ao ataque por sulfatos para cada idade.

2.2.3. Norma ASTM C452

O método de ensaio descrito na norma ASTM C452 origina-se no boletim número 212 da ASTM de fevereiro de 1946. O método consiste na verificação da variação dimensional de uma mistura cimento Portland com quantidade suficiente de gesso, de modo que o conjunto tenha uma quantidade total de 7% em massa de SO_3 . Desta forma o método dispensa a influência da difusão uma vez que o sulfato é incorporado à pasta, porém com isso há mudanças nas reações de hidratação.

A argamassa a ser ensaiada é preparada com 400g da mistura cimento + gesso, com 1100g de areia e 194ml de água. Com esta argamassa são moldados corpos-de-prova prismáticos de 25x25x285mm, que são curados em câmara úmida com temperatura de 23°C por 22 – 23hs até a desmoldagem.

Para a determinação do comprimento inicial dos corpos-de-prova, estes são estocados em água por 30min para saturação, e em seguida é realizada a leitura do comprimento inicial no mesmo equipamento descrito no item anterior. Os corpos-de-prova são então estocados em água, e passados 14 dias é realizada nova leitura de comprimento. O aumento do comprimento serve como índice de resistência aos sulfatos.

Este sistema de ensaio tem sido aceito nos Estados Unidos, aonde é considerado como significativo, já que oferece a possibilidade de distinguir entre distintos cimentos em função de sua capacidade de resistência aos sulfatos, já que independe da difusão (BICZÒK, 1972). A concentração de SO_3 nos vazios e poros dos corpos-de-prova deve corresponder, aproximadamente, a das soluções de gessos naturais (BICZÒK, 1972).

2.2.4. Método Koch & Steinegger

Os pesquisadores A. Koch, W. Lieber, H. Steinegger, do laboratório da fábrica de cimento Portland de Heidelberg, desenvolveram nos anos 50 um método de ensaio rápido, após terem realizado um exame crítico dos métodos de ensaio rápido normalmente utilizados. Neste sistema, são utilizados corpos-de-prova prismáticos de argamassa de 1x1x6cm usando uma proporção em massa de 1:1:2 (cimento : areia fina : areia grossa) e relação a/c = 0,6.

Os corpos-de-prova são estocados em recipientes com tampa, de modo que estes fiquem pendurados por cordas, sendo que parte destes é estocada em água destilada e outra parte é estocada em solução agressiva com concentração de 100000ppm de sulfato de sódio ou outras soluções agressivas.

O ataque é medido por:

- absorção de sulfatos pelos prismas de argamassa (análise química da solução);
- variação da resistência mecânica (tração na flexão);
- estado dos corpos-de-prova (fissuras, variação volumétrica, desagregação).

A perda de sulfatos da solução permite uma valorização quantitativa da reação do cimento com a solução de sulfato. Os íons sulfato difundem-se no interior do prisma de argamassa e combinam-se com os compostos do cimento endurecido para formar outras substâncias. A absorção de sulfatos pelos prismas pode ser determinada indiretamente pela titulação da solução de sulfato com ácido sulfúrico.

Para garantir em todas as classes de cimento as mesmas condições de ensaio, recomenda-se conservar todos os corpos-de-prova em água destilada por 21 dias, antes de iniciar o ensaio. Durante este prazo, desenvolve-se resistência suficiente para que os corpos-de-prova possam ser expostos à ação das soluções agressivas em grande concentração. Aos 21, 35, 49 e 77 dias para os corpos-de-prova estocados em água destilada, e aos 35, 49 e 77 dias para os estocados em solução agressiva, comprovam-se as resistências à tração na flexão.

Neste método podem-se observar também as alterações produzidas nas dimensões destes prismas, antes que cheguem a serem rompidos, além de observações visuais de degradação.

Segundo os autores do método, o mesmo constitui-se em um sistema rápido para a determinação da resistência aos sulfatos, aplicável a todos os tipos de cimento. Empregando corpos-de-prova de pequenas dimensões e soluções agressivas em alta concentração, pode-se obter, no prazo de dois meses e meio, dados suficientes para processar a resistência aos sulfatos de cimento Portland.

Irassar (1990) utilizou o método Koch & Steinegger com cimentos compostos, e concluiu que o método é um bom teste para avaliar a resistência aos sulfatos de cimentos compostos. Em contrapartida o método é criticado por Macías; Goñi; Madrid (1999), que afirmam que o método não fornece bons parâmetros para avaliar o grau de degradação em pastas de cimento em soluções ácidas, uma vez que há duas ações deletérias atuando simultaneamente: corrosão por ácidos e por sulfatos. No Brasil o pesquisador J. G. Djanikian utilizou o método Koch & Steinegger, que foi considerado adequado quando aplicado em muitas amostras de cimento para a verificação da resistência aos sulfatos.

2.3. Conclusões

Após a apresentação de vários métodos de verificação da resistência de cimento Portland frente ao ataque por sulfatos, observa-se que na maioria estes consistem em expor corpos-de-prova a soluções concentradas de sulfatos de sódio e magnésio. Os métodos atualmente mais utilizados são os da ASTM C1012 (1996) e C452 (1996), e o método alemão Koch & Steinegger.

Aplicando estes métodos é possível realizar uma avaliação, sob condições controladas, da suscetibilidade de um material de base cimentícia a um meio agressivo. O controle das condições de ensaio é importante na repetibilidade do método, porém estas condições são significativamente diferentes do que ocorre em situações reais, pois não envolvem mecanismos de molhamento e secagem, diferentes graus de mobilidade da água de contato, presença de sulfato no solo, diferenças no pH e produtos dissolvidos na água, efeito de restrições mecânicas ao fenômeno de expansão.

Os métodos ASTM C1012 (1996), ASTM C452 (1996) e Koch & Steinegger já são uma evolução dos métodos até então existente, porém ainda não satisfazem as necessidades de um estudo de suscetibilidade do cimento aos sulfatos, haja vista que a eficiência destes métodos têm sido de longa data questionada. De acordo com vários

pesquisadores (CLIFTON et al., 1999); (SANTHANAM et al., 2001); (SKALNY e PIERCE, 1999), esses métodos omitem importantes fatos que podem ser críticos com relação ao desempenho de estruturas expostas a sulfatos.

Das técnicas de verificação das alterações na composição dos produtos hidratados, aplicadas ao estudo de materiais cimentícios, destacam-se como as mais freqüentes a análise por difração de raios-X (DRX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementada pela análise da distribuição dos elementos (EDS), a análise petrográfica, a análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), perda de massa ou ganho de massa. Na verdade, essas técnicas complementam-se e alguns pesquisadores ressaltam a necessidade de que elas sejam aplicadas em conjunto para que a determinação das espécies químicas formadas leve à conclusão de que existe, de fato, um processo de deterioração na estrutura de concreto, por interação de agentes agressivos com a pasta cimentícia.

CAPÍTULO III

3. MÉTODO PROPOSTO E PLANO EXPERIMENTAL

3.1. *Método Proposto*

A maioria dos métodos existentes, onde se verifica a suscetibilidade de materiais de base cimentícia ao ataque por sulfatos, utiliza corpos-de-prova prismáticos, submersos em soluções ricas em sulfatos (de sódio ou magnésio), utilizando-se como indicador do ataque parâmetros como expansão ou variação na resistência à flexão.

Este tipo de abordagem apresenta dois problemas críticos:

- oferece resultados somente em longo prazo – em alguns casos vários anos de estudo – pois o ataque inicia-se na superfície e aprofunda-se lentamente de forma que somente em estágios mais avançados é possível medir uma resposta significativa em termos de variação dimensional ou de resistência;
- sofre interferência de variáveis oriundas de características físicas da matriz cimentícia e geometria dos corpos-de-prova, que influenciam os resultados. Estas variáveis em muitos casos causam alterações maiores no material estudado do que as variáveis oriundas das características químicas envolvidas no ataque, haja vista a grande influência da permeabilidade na taxa de ataque.

O desafio atual para a avaliação do ataque por sulfatos é pois eliminar estes problemas citados, com a aceleração do método e a medida direta da deterioração química na estrutura cimentícia, eliminando as interferências físicas presentes nos métodos atuais.

Com a finalidade de eliminar este importante problema, no método proposto são aplicados três mecanismos de aceleração do ataque nas amostras de cimento:

- estudo do ataque em pequenas partículas de pasta de cimento curado (amostras em pó) com grande área superficial, tornando as reações mais rápidas;
- aumento da concentração do agente agressivo (solução de sulfato);
- aumento da temperatura de ensaio.

Em todos os casos, deve-se levar em conta que os mecanismos de aceleração – e particularmente os dois últimos – podem afetar a natureza dos produtos formados e seu potencial de deterioração. Entretanto, as medidas de degradação do ataque não sofrerão interferência das características físicas da amostra, como tamanho e geometria do corpo-de-prova, ação da cristalização dos sais agressivos etc.

3.1.1. Indicadores de degradação

Os indicadores de ataque empregados rotineiramente, como variação dimensional e da resistência mecânica, apresentam falhas devido à interferência das características físicas da amostra, que pode inclusive se sobrepor às alterações químicas oriundas do ataque. Entretanto, estes indicadores de degradação não se aplicam ao método proposto, que utiliza amostras de cimento em pó.

Os mecanismos de ataque químico por sulfatos ao cimento hidratado se dá pela combinação do SO_4^{2-} dos sais de sulfato (Na_2SO_4 , $MgSO_4$ etc) com o Ca^{2+} da portlandita da pasta de cimento hidratada, e no caso do ataque por $MgSO_4$, com o $C-S-H$ também. Em função disso a melhor forma de medir o avanço do ataque diretamente é determinar a quantidade de sulfato do meio ambiente que se combinou quimicamente com a estrutura cimentícia.

Deste modo, foi desenvolvida uma maneira de se medir a quantidade de **sulfato combinado** com a estrutura cimentícia através da análise química de amostras de cimento antes e depois do ataque. Aplicando a norma técnica da ABNT, NBR 5745/89^{ver13}, determinou-se o anidrido sulfúrico das amostras atacadas por sulfatos e amostras de referência, e a diferença entre as duas determinações resultou na quantidade de SO_3 combinado no cimento devido ao ataque, ao longo do tempo.

---

¹³ NBR 5745/89 – Cimento Portland – Determinação de anidrido sulfúrico.

Aliada à determinação do sulfato combinado, é importante a observação das alterações nas fases hidratadas do cimento, para se analisar as alterações causadas pelo ataque e poder corroborar ou contestar o que existe na bibliografia sobre o assunto. Para a identificação das alterações nas fases mineralógicas, as técnicas mais indicadas são a **DRX** e **TG**. Através da DRX é possível determinar qualitativamente as alterações oriundas do ataque nas fases hidratadas do cimento, e quando aliada à análise da TG, é possível quantificar estas alterações. Como complementação na análise das alterações nos compostos hidratados, realizou-se a análise da variação da **massa específica** por picnometria de gás hélio, admitindo-se que a transformação ocorrida pode, em princípio, alterar a massa específica.

3.1.2. Fluxograma do método proposto

Figura 14 – Fluxograma do método proposto.

3.2. Plano Experimental

3.2.1. Projeto de pesquisa

O presente trabalho foi realizado conjuntamente pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras e Escola Politécnica da USP, através dos Departamentos de Engenharia de Construção Civil e de Engenharia de Minas e de Petróleo.

A Petrobras é consumidora de cimentos para cimentação de poços petrolíferos, porém não dispunha de uma ferramenta capaz de definir o melhor cimento a ser aplicado nas operações de cimentação, considerando que este deve apresentar boa resistência aos sulfatos presentes na água do mar. Com a finalidade de desenvolver esta ferramenta, a Petrobras, por meio do seu centro de pesquisa, propôs a realização deste trabalho conjunto, cujo produto final é o método apresentado por esta dissertação de mestrado. Através do projeto de pesquisa estabeleceu-se uma metodologia para avaliar a reatividade do cimento por meio ambientes com sulfato, adequado às condições de exposição verificadas em revestimento de poços de extração de petróleo.

3.2.2. Variáveis

O método proposto foi aplicado em três cimentos utilizados atualmente nas operações de cimentação da Petrobras, sendo um cimento Classe G (cimento apropriado para cimentação de poços de petróleo), outro cimento Especial (similar ao Classe G) e o terceiro CP II-Z-32 (cimento composto, com adição de material pozolânico, normalmente usado em construção civil).

O ataque dos sais de sulfato aos cimentos foi realizado à temperatura de 65°C, que é superior à ambiente, mas inferior a de poços de petróleo. Conforme aumenta a profundidade do poço de petróleo, maior é a temperatura e pressão no poço, sendo possível existir temperaturas superiores a 65°C, porém o cimento hidratado, quando submetido a altas temperaturas, tem o seu potencial expansivo diminuído, pois a etringita não é mais expansiva a partir de temperaturas em torno de 70°C, (MORALES *et al*, 2003). Sendo assim a temperatura adotada neste estudo é a mais crítica para a resistência aos sulfatos, uma vez que em temperaturas superiores outros fatores intervenientes relativos à decomposição térmica de compostos hidratados, interfeririam nos resultados.

Existem vários tipos de sais de sulfato na natureza, sendo que na água do mar normalmente são encontrados $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dentre estes, os sais mais importantes são o Na_2SO_4 e MgSO_4 , devido à abundância e grau de agressividade ao cimento Portland; por este motivo as amostras de cimento estudadas foram submetidas ao ataque por Na_2SO_4 e MgSO_4 no método proposto. Uma amostra de cada cimento foi submetida também ao envelhecimento em solução saturada de cal, constituindo as amostras de referência, chamadas de “branco”.

As soluções de ataque foram preparadas em duas concentrações, sendo uma próxima da concentração de sulfatos da água do mar (Tabela 6), simulando esta condição de ataque (2810ppm de SO_4^{2-} para ambos os sais) e outra elevada, acelerando o ataque (45426ppm de SO_4^{2-} para Na_2SO_4 e 54424ppm de SO_4^{2-} para MgSO_4). A concentração elevada foi definida em função da massa total da amostra, onde foi calculada a quantidade teórica de cada sal de sulfato necessária para reagir com toda a portlandita e aluminatos presentes nos cimentos hidratados, considerando os mecanismos de ataque apresentados no item 1.2 Mecanismos de Ataque.

A concentração mais baixa (2810ppm), adotada no envelhecimento das amostras moídas de pasta de cimento, é representativa na intenção simular o ambiente marinho, uma vez que é próxima da realidade.

A Figura 15 resume as variáveis estudadas:

Figura 15 – Esquema das variáveis estudadas para o cimento Classe G, Especial e CP II-Z-32.

Tabela 6 – Dados de composição química da água de injeção e água de formação encontrados nos principais campos produtores de petróleo do Brasil.

Campo / Poço	Constituintes	Concentração (ppm)	
		Água de injeção	Água de formação
Roncador Poço 3 – RO-5-RJS		cátions	
	sódio – Na ¹⁺	11.500	65.000
	cálcio – Ca ²⁺	504	7100
	potássio – K ¹⁺	226	410
	magnésio – Mg ²⁺	1.390	800
		ânions	
	cloreto – Cl ¹⁻	21.300	116.982
	sulfato – SO ₄ ²⁻	2.834	32
	bicarbonato – HCO ₃ ¹⁻	150	20
	pH	8,0	6,4
Três Marias		cátions	
	sódio – Na ¹⁺	NC	6130
	cálcio – Ca ²⁺	NC	2400
	magnésio – Mg ²⁺	NC	68
		ânions	
	cloreto – Cl ¹⁻	NC	12.800
	sulfato – SO ₄ ²⁻	NC	15
	pH	NC	7,1
Campo de Namorado		cátions	
	sódio – Na ¹⁺	11.500	33.500
	cálcio – Ca ²⁺	504	2.706
	potássio – K ¹⁺	226	554
	magnésio – Mg ²⁺	1.390	374
		ânions	
	cloreto – Cl ¹⁻	21.300	59.100
	sulfato – SO ₄ ²⁻	2.834	14
	bicarbonato – HCO ₃ ¹⁻	150	968
	brometo – Br ¹⁻	-	125
Curimã Poço 7 – CR-3D-CES Formação Mundaú		cátions	
	sódio – Na ¹⁺	NC	6130
	cálcio – Ca ²⁺	NC	2400
	magnésio – Mg ²⁺	NC	68
		ânions	
	cloreto – Cl ¹⁻	NC	12.800
	sulfato – SO ₄ ²⁻	NC	15
	pH	NC	7,1
Barracuda Poço 6 – BR-3 Formação Carapebus		cátions	
	sódio – Na ¹⁺	NC	6130
	cálcio – Ca ²⁺	NC	2400
	magnésio – Mg ²⁺	NC	68
		ânions	
	cloreto – Cl ¹⁻	NC	12.800
	sulfato – SO ₄ ²⁻	NC	15
	pH	NC	7,1

Continuação: Tabela 6 – Dados de composição química da água de injeção e água de formação encontrados nos principais campos produtores de petróleo do Brasil

Campo / Poço	Constituintes	Concentração (ppm)	
		Água de injeção	Água de formação
Carmópolis	cátions		
	sódio – Na ¹⁺	7,2	6215
	cálcio – Ca ²⁺	< 1	490
	potássio – K ¹⁺	< 1	85
	magnésio – Mg ²⁺	< 1	198
	ânions		
	cloreto – Cl ¹⁻	60	10380
	sulfato – SO ₄ ²⁻	< 1	100
	bicarbonato – HCO ₃ ¹⁻	230	459
Buracica	brometo – Br ¹⁻	< 1	30
	cátions		
	sódio – Na ¹⁺	13	10000
	cálcio – Ca ²⁺	< 1	4100
	potássio – K ¹⁺	< 1	85
	magnésio – Mg ²⁺	1,2	460
	ânions		
	cloreto – Cl ¹⁻	16	24,7
	sulfato – SO ₄ ²⁻	3,4	3
Canto do Amaro	bicarbonato – HCO ₃ ¹⁻	24	43
	brometo – Br ¹⁻	< 5	597
	cátions		
	sódio – Na ¹⁺	360	360
	cálcio – Ca ²⁺	8	8
	potássio – K ¹⁺	11	11
	magnésio – Mg ²⁺	7	7
	ânions		
	cloreto – Cl ¹⁻	118,7	118,7
	sulfato – SO ₄ ²⁻	19,8	19,8
	bicarbonato – HCO ₃ ¹⁻	405	405

3.2.3. Fluxograma de atividades

O fluxograma da Figura 16 resume as etapas do experimento:

Figura 16 – Fluxograma de atividades de análise do ataque de pastas de cimento.

O acompanhamento da interação dos íons agressivos (sulfato e magnésio) com os cimentos foi realizado pela análise por difração de raios-X, termogravimetria, massa específica e por análise química via úmida, onde foi determinado o teor de sulfato combinado ao longo do tempo.

3.2.4. Caracterização dos cimentos

Os três cimentos estudados foram caracterizados no Laboratório de Química dos Materiais (LQM), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT); e Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), do Departamento de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Análise química

Para a determinação da composição química em óxidos dos cimentos estudados, realizou-se a análise química por via úmida segundo as normas técnicas vigentes da ABNT. Os ensaios foram realizados no LQM, no IPT.

No caso do cimento CP II-Z-32, para a identificação da adição mineral presente, realizou-se análise química do resíduo insolúvel. Para isso separou-se uma amostra de 20g de cimento, que foi tratada com ácido clorídrico diluído (1:1). A filtração da amostra foi dificultada pela sílica dissolvida, portanto a solução foi centrifugada para decantação da maior parte da fase líquida. A fase sólida (resíduo insolúvel + sílica) filtrada foi lavada com solução de carbonato de sódio a 10%, para dissolver a sílica. O resíduo insolúvel remanescente foi seco em estufa a 110°C e analisado por fluorescência de raios-X (FRX).

Difração de raios-X / quantificação das fases pelo método Rietveld

Foi realizada análise por difração de raios-X para identificação das fases presentes nas amostras de cimento anidro. Para a quantificação das fases presentes, aplicou-se o refinamento pelo método de Rietveld sobre os resultados de difração de raios-X.

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld, é um método eficaz para a caracterização conjunta de todas as fases existentes nas amostras de cimento. O método é baseado na comparação do padrão de difração de raios-X observado em cada amostra, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Essa análise tem como objetivo quantificar de modo real as fases do clínquer, uma vez que o cálculo de Bogue os quantifica de forma aproximada.

Os refinamentos pelo método de Rietveld realizados neste trabalho seguiram metodologia proposta por Gobbo (2003), que utiliza o método para quantificação de fases do clínquer Portland.

Os indicadores de qualidade do refinamento podem ser gráficos ou numéricos. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor-se à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta. O indicador numérico utilizado é o Rwp (resíduo do perfil ponderado no método de mínimos quadrados) e deve ser equivalente a 1 (um) num refinamento “perfeito”.

Os refinamentos para análises quantitativas foram realizados utilizando-se o programa computacional GSAS (General Structure Analysis System).

Distribuição granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi realizada através da técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo mediante equipamento Mastersizer S, marca Malvern. Cada amostra foi previamente dispersa em álcool isopropílico para a realização da análise.

Área específica

A determinação da área específica foi realizada pelo método Brunauer, Emmet e Teller (BET). Os equipamentos utilizados para preparação da amostra e análise foram, respectivamente, o forno tubular EDG5P, o VacPrep 061 e o Gemini 2375 V. 5,0. O gás usado na adsorção foi o nitrogênio e os ensaios foram efetuados na temperatura de 77K. A amostra foi submetida a vácuo e aquecida a uma temperatura de 300°C para degaseificação e eliminação de possíveis contaminantes superficiais.

Massa específica

Realizou-se a determinação da massa específica dos cimentos por picnometria de gás hélio. As amostras ensaiadas foram secas em estufa a 105°C por 24h. Em seguida foram acondicionadas em dessecador colocado junto ao picnômetro, de forma a equalizarem a temperatura. O teste foi realizado em um picnômetro de hélio Quantachrome Multipycnometer, utilizando massa de amostra de aproximadamente 5g, sendo o resultado da massa específica a média de 4 amostras.

3.2.5. Preparação de amostras e envelhecimento acelerado

Foram moldados 21 corpos-de-prova cúbicos de 50cm para cada tipo de cimento, utilizando formas plásticas, curadas imersas a 65°C, por 28 dias pelo Cenpes.

Terminado o período de cura (28 dias), os CPs foram retirados do banho térmico, desmoldados e armazenados em recipientes plásticos de fechamento hermético contendo cal sodada, para evitar a carbonatação. Nestes mesmos recipientes as amostras foram encaminhadas para as instalações do LCT, na USP.

Os CPs úmidos foram inicialmente triturados em triturador de mandíbulas e, em seguida submetidos a três moagens sequenciais em moinho de rolos da marca Furlan, modelo MR2515, com os rolos afastados aproximadamente 5mm, 1,5mm e por fim com 0mm (rolos encostados).

Foram tomados cuidados no sentido de evitar a carbonatação das amostras moídas, com o armazenamento das mesmas em recipientes hermeticamente fechados e a substituição do ar contido nestes recipientes por gás nitrogênio.

3.2.6. Preparo das soluções

O experimento é constituído por 45 amostras distintas de cimento moído, sendo assim foi preparado o mesmo número de soluções de ataque, individualmente — sulfato de sódio (2810 e 45426ppm), sulfato de magnésio (2810 e 54424ppm) e hidróxido de cálcio (concentração de saturação).

Inicialmente a quantidade de água de cada solução foi pesada diretamente nos recipientes onde as amostras passariam pelo envelhecimento (45 erlenmeyers de 500ml). Em seguida foram pesados os sais de sulfato para as duas concentrações de sulfato de sódio e de sulfato de magnésio, e o hidróxido de cálcio na concentração de saturação (Tabela 7). Foram realizadas mistura e homogeneização de cada solução até o desaparecimento total do corpo-de-chão formado inicialmente. As concentrações das soluções preparadas estão expostas na Tabela 8.

Tabela 7 – Massas dos reagentes e água misturadas nas soluções de ataque.

Sal de ataque	Concentração	Massa do reagente (g)			Volume de água (ml)	Relação água/sólidos
		MgSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂		
Na ₂ SO ₄	2810ppm	---	1,39	---	333,33	240
	45426ppm	---	23,46	---	333,33	14
MgSO ₄	2810ppm	2,40	---	---	332,10	285
	54424ppm	45,00	---	---	305,00	15
Ca(OH) ₂	1000ppm	---	---	0,33	333,33	1010

Tabela 8 – Concentrações das soluções de ataque e solução de referência, em ppm.

Solução de ataque	Concentração (ppm)					
	Ca(OH) ₂	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Mg ²⁺
BRANCO	1000	---	---	---	---	---
Na ₂ SO ₄ - 2810ppm	---	3225	---	2810	522	---
Na ₂ SO ₄ - 45426ppm	---	67192	---	45426	10883	---
MgSO ₄ - 2810ppm	---	---	3513	2810	---	703
MgSO ₄ - 54424ppm	---	---	68029	54424	---	13606

Após descanso de aproximadamente 3 horas das soluções preparadas, cada amostra de cimento foi colocada em seu respectivo recipiente, e medido o pH estabilizado.

As amostras permaneceram em erlenmeyers selados, com rolha de borracha e dispositivo com tubo em “U”, de modo a evitar a entrada de ar com conseqüente carbonatação da solução e alteração do seu pH (Figura 17).

Figura 17 – Erlenmeyer com tubo em ‘U’ que permite o alívio de pressão e impede que o CO₂ presente no ar entre em contato com a solução.

Determinação do pH

Para a determinação do pH utilizou-se o pHmetro (Procyon) do Laboratório de Química do PCC, calibrando-o com solução tampão. As amostras foram homogeneizadas e ficaram armazenadas em sala climatizada até estabilização da temperatura, até a medida do pH.

Tabela 9 – pH das soluções de ataque e branco.

Solução de ataque	pH
BRANCO	12,53
Na ₂ SO ₄ – 2810ppm	7,50
Na ₂ SO ₄ – 45426ppm	8,70
MgSO ₄ – 2810ppm	7,44
MgSO ₄ – 54424ppm	7,40

3.2.7. Ataque a 65°C

O ataque das amostras em pó a 65°C foi realizado em banhos térmicos termostáticos com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A manutenção do volume de água do banho foi acompanhada durante todo o experimento, sendo utilizado um banho térmico sobressalente para aquecimento da água de reposição, eliminando assim variações de temperatura indesejáveis durante todo o ensaio. A temperatura da água foi mantida constante pelo sensor e resistência do equipamento.

Figura 18 – Banhos térmicos termostáticos.

3.2.8. Ensaios indicadores de degradação

Lavagem das amostras – IPT

As amostras foram lavadas para a retirada de todo o sulfato adsorvido, garantindo-se desta forma que o sulfato remanescente na amostra é somente o combinado quimicamente. O processo completo de lavagem começou no PCC (USP), onde o excesso de sobrenadante que compunha a suspensão (amostra + solução de ataque) foi

descartado. Aproximadamente 40g de cada amostra foi transferida para recipientes plásticos individuais de fechamento hermético, com cimento hidratado moído em 200g de sobrenadante, e encaminhados para o LQM, no IPT.

Primeiramente foi eliminada grande parte dos agentes agressivos por decantação da suspensão e trocas sucessivas de água. No próprio frasco plástico o sobrenadante era descartado e substituído por água deionizada à temperatura ambiente. A verificação do decréscimo da concentração de sulfato nas amostras também foi monitorado por meio de teste qualitativo de sulfato nas águas de lavagem.

Em seguida, foi filtrada cerca de 1/3 de cada suspensão em papel de filtração médio, empregando-se água à temperatura de aproximadamente 45°C até que o teste qualitativo de sulfato nas águas de lavagem der negativo.

Nas amostras atacadas por sulfato de magnésio a elevada concentração, não foi possível a eliminação completa de sulfato solúvel, devido a uma progressiva solubilização de compostos de magnésio durante a lavagem da amostra no próprio papel filtro. Nestes casos, fixou-se o fim da filtração na permanência de leve presença de sulfato, detectada pelo respectivo teste qualitativo. O tempo de filtração variou significativamente entre as amostras, devido à dificuldade de eliminação do sulfato solúvel.

Cada amostra tratada termicamente foi separada segundo duas condições de lavagem:

- lavada e filtrada;
- apenas lavada.

A fração filtrada (aproximadamente 1/3 da amostra) foi seca em estufa, em atmosfera de nitrogênio, à temperatura de 40°C. Estas amostras foram reservadas para a os ensaios de sulfato total, massa específica e secagem por liofilização para a termogravimetria. A parte somente lavada (aproximadamente 2/3) de cada amostra foi encaminhada ao Laboratório de Microestrutura do PCC para secagem e realização dos ensaios de Difração de Raios-X – DRX.

Sulfato combinado

Para a determinação do sulfato total as amostras foram moídas manualmente até passante em peneira com abertura ABNT n°20 (0,85mm), e determinado o teor de sulfato total de acordo com as diretrizes gerais da NBR 5745/89.

A diferença entre os valores encontrados para as amostras atacadas e a amostra de referência (branco) indica a quantidade de sulfato combinado durante o ataque.

Liofilização

Imediatamente após a lavagem das amostras a parcela destinada à picnometria de hélio e TG foram liofilizadas.

Esta operação dividiu-se em duas etapas:

- congelamento;
- sublimação e dessorção.

Na primeira etapa, todas as amostras foram congeladas no Laboratório de Microestrutura, por imersão em nitrogênio líquido. Com este procedimento interrompeu-se a hidratação das amostras sem provocar expansão da água. Em seguida, estas foram armazenadas em freezer à temperatura de -20°C.

Reunidas quantidades de amostras suficientes para encher a câmara do liofilizador^{ver14}, estas foram encaminhadas em lotes para o Agrupamento de Biotecnologia do IPT, para a realização das etapas de sublimação e dessorção da umidade, completando a liofilização. A seguir as amostras foram armazenadas em dessecadores até o momento de ensaio.

Difração de raios-X

Através da difração de raios-X (DRX) foram identificados qualitativamente os minerais e compostos cristalinos presentes em uma amostra. Esta é uma ferramenta importante neste estudo, pois permite identificar a alteração nos compostos hidratados, resultantes da interação com os íons agressivos. Esta técnica, como qualquer outra, tem limites de sensibilidade, sendo difícil a detecção de fases cristalinas com concentração abaixo de 5%.

Após lavagem parcial (pois este ensaio não é sensível a baixas concentrações de contaminantes) as amostras estudadas foram secas em estufa a 40°C. Para prevenir a carbonatação das amostras, foi realizada uma varredura da atmosfera da estufa de

---

¹⁴ Equipamento que retira a água da amostra por sublimação do gelo a baixa pressão.

secagem com gás nitrogênio e frascos com cal sodada – fortemente reativa com CO_2 – foram colocados na estufa durante a secagem.

As amostras secas foram encaminhadas para o LCT para moagem e realização do ensaio de difração de raios-X. A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880, sendo que o espectro foi coletado de 3 a $70^\circ 2\theta$, com tamanho de passo de $0,03^\circ 2\theta$ e tempo de passo de 2,5s. A identificação das fases cristalinas foi obtida utilizando o software Philips X'Pert HighScore versão 1.0b, por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ano de 2003 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

Massa específica por picnometria de hélio

Uma hipótese adotada foi que os produtos de hidratação provocariam uma alteração significativa na densidade final do cimento, podendo provocar uma redução da mesma.

A técnica de determinação da massa específica por picnometria de gás hélio emprega a lei de Boyle ($P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$) para medir o volume ocupado por uma massa conhecida de sólido dentro de um recipiente calibrado. O hélio possui, adicionalmente, comportamento muito próximo de um gás ideal e, por ser gás nobre, não é reativo. Maiores informações sobre o método podem ser obtidas na normalização existente, como a ASTM D5965-02^{ver15} e ASTM B923-02^{ver16}.

No presente estudo as amostras liofilizadas foram ensaiadas em um picnômetro de gás hélio, modelo Multipycnometer, da marca *Quantachrome Instruments*.

A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio foi de aproximadamente 3/4 do volume total do cadinho (volume do cadinho = $1,0772\text{cm}^3$), sendo assim a massa das amostras variou entre 3,5 e 5,3g. Após a introdução da amostra, a câmara de ensaio é fechada e varrida com nitrogênio. A seguir aplica-se uma pressão de aproximadamente 17psi com gás hélio na câmara de referência. Abrindo-se o registro que conecta a câmara de referencia com a que contem a amostra provoca-se uma queda na pressão, que é medida. Esta queda é proporcional à variação do volume, definido como o

---

¹⁵ ASTM D5965-02 – Standard Test Methods for Specific Gravity of Coating Powders.

¹⁶ ASTM B923-02 – Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry.

volume da câmara de amostra quando vazia menos o volume absoluto da amostra. Sabendo-se a massa da amostra, que foi previamente pesada e o volume das câmaras, calcula-se a massa específica.

Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica bastante empregada, consistindo em aquecer uma amostra a uma taxa geralmente constante, e em medir a variação de sua massa ao longo desse aquecimento. As curvas geradas pelo ensaio fornecem informações a respeito da composição e estabilidade tanto da amostra inicial, como dos produtos intermediários que possam ser formados e do resíduo. As reações de transformação que ocorrem no aquecimento são de desidratação e de descarbonatação, amplamente conhecidas e divulgadas na literatura internacional. Assim, pela faixa de temperatura em que ocorrem as transformações térmicas, ou seja, sua variação de massa, é possível analisar o perfil da curva resultante $\Delta m = f(T)$, tanto qualitativa como quantitativamente.

As amostras estudadas foram ensaiadas em termobalança da marca Netzsch, modelo TG 409-PC, do Laboratório de Microestrutura do PCC.

Amostras de aproximadamente 36mg foram acondicionadas em cadinho de alumina, pesadas em balança analítica e posicionadas dentro do forno da termobalança. O equipamento foi então ligado, e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em ambiente de nitrogênio com taxa de 60ml/min, até atingir 1000°C. Os dados são automaticamente recolhidos pelo computador que controla o equipamento.

CAPÍTULO IV

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

4.1. Análise Química

A análise química dos cimentos estudados foi realizada por via úmida, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 10 (os valores são equivalentes). Os três cimentos estudados possuem baixo teor de Al_2O_3 , comparando-se com dados de composição química média de cimentos nacionais, fornecidos pela ABCP (Tabela 11).

Tabela 10 – Análises químicas por via úmida.

Determinações	Classe G %	Especial %	CP II-Z-32 %
SiO ₂ anidrido silícico	20,4	20,3	18,8
Al ₂ O ₃ óxido de alumínio	4,31	4,71	4,85
Fe ₂ O ₃ óxido férrico	5,01	3,22	3,98
CaO óxido de cálcio	64,8	63,6	57,6
MgO óxido de magnésio	1,24	2,95	1,14
SO ₃ anidrido sulfúrico	2,53	2,92	2,57
Na ₂ O óxido de sódio	0,17	0,06	0,16
K ₂ O óxido de potássio	0,47	0,77	0,91
Perda ao fogo 1050° C	0,99	1,30	5,02
Total	100,13	100,33	100,23
Equivalente alcalino (em Na ₂ O)	0,48	0,57	0,76
CaO óxido de cálcio livre	1,42	1,55	1,65
Resíduo Insolúvel	0,25	0,50	5,18
CO ₂ anidrido carbônico	0,18	0,35	2,65

O cimento Especial é produzido por uma cimenteira brasileira na tentativa de simular um cimento Classe G, próprio para cimentação de poços de petróleo. Em virtude disso, a composição química encontrada para estes dois cimentos foi parecida, inclusive na quantidade de Al_2O_3 (4,31% para o cimento Classe G contra 4,71% para o Especial). A pequena diferença na quantidade de Al_2O_3 presente nos três cimentos estudados (0,54%) dificilmente resultará em formação de quantidades discrepantes de C_3A entre eles. Os

valores de Al_2O_3 presentes nos cimentos são baixos quando comparados aos valores médios dos cimentos nacionais (Tabela 11).

Tabela 11 – Valores médios da composição química de cimentos nacionais, segundo dados fornecidos pela ABCP.

Composição (%)	CP I	CP II					CP III		CP IV
	S-32	E-32	E-40	F-32	Z-32		32	40	32
Perda ao fogo	3,11	4,53	4,50	5,21	5,17		2,38	2,36	3,01
CaO óxido de cálcio	62,90	56,94	56,79	61,18	54,01		50,43	52,88	43,17
SiO ₂ anidrido silícico	18,39	23,01	21,46	19,01	22,62		27,83	26,06	32,31
Al ₂ O ₃ óxido de alumínio	4,52	7,20	5,95	4,47	6,21		8,52	8,22	9,82
Fe ₂ O ₃ óxido férrico	2,46	2,44	2,27	2,97	3,65		1,87	1,82	3,35
MgO óxido de magnésio	5,65	3,43	4,81	3,29	3,29		5,29	4,70	3,60
SO ₃ anidrido sulfúrico	3,62	2,0	2,82	2,64	2,80		1,92	2,46	2,65
Resíduo Insolúvel	0,83	1,17	0,93	1,43	10,85		0,70	0,47	27,83

Os cimentos também apresentaram pouca diferença no teor de álcalis presentes (0,48%, 0,57% e 0,76% para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, respectivamente). Com base nos resultados apresentados por Gobbo (2003) na Figura 9, os valores encontrados de teor de álcalis são baixos, não favorecendo a formação de C_3A cúbico, que é mais reativo.

A principal diferença entre os cimentos é a maior quantidade de Fe_2O_3 presente no Classe G, o que pode melhorar sua resistência aos sulfatos, uma vez que tenderá a formar mais C_4AF no cimento, que por sua vez tem correlação inversa com o ataque por sulfatos.

O cimento CP II-Z-32 é o único que possui adição mineral em sua composição, por este motivo apresentou 5,18% de resíduo insolúvel na análise química. Para a identificação do tipo de adição mineral incorporada, realizou-se análise química para a determinação da composição do resíduo. Os resultados constam da Tabela 12, expressos em óxidos (base calcinada, normalizados a 100%).

A adição mineral do cimento CP II-Z-32 é uma mistura de minérios (diatomito e em menor quantidade fonolito), sendo que ambos contêm alto teor de SiO_2 e baixo teor de Al_2O_3 , similar ao encontrado na análise química do resíduo insolúvel. Dos resultados de difração de raios-X foram detectados picos referentes ao quartzo, caulinita e gibsita, que são minerais normalmente presentes no diatomito. A reatividade da pozolana é oriunda

do material amorfo presente na adição mineral, detectado pelo halo de amorfização entre $15^{\circ}2\theta$ e $34^{\circ}2\theta$, no difratograma (Figura 19).

Tabela 12 – Análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) do resíduo insolúvel do cimento CP II-Z-32.

Determinações (%)	Resíduo Insolúvel do CP II-Z-32 FRX
SiO ₂ anidrido silícico	94,6
Al ₂ O ₃ óxido de alumínio	2,85
Fe ₂ O ₃ óxido férrico	0,39
CaO óxido de cálcio	0,13
MgO óxido de magnésio	0,07
SO ₃ anidrido sulfúrico	0,16
Na ₂ O óxido de sódio	0,51
K ₂ O óxido de potássio	0,23

Figura 19 – Difratograma do resíduo do cimento CP II-Z-32 – verifica-se nitidamente um halo de material amorfo entre $15^{\circ}2\theta$ e $30^{\circ}2\theta$ ($0,02^{\circ}2\theta$; 5s/passos angular).

4.2. Quantificação de Fases Presentes – Método Rietveld

O item 1.8 (Influência da Composição do Cimento), sobre a influência da composição do cimento no ataque por sulfatos, apresenta discussões da bibliografia onde a suscetibilidade ao ataque vem sendo historicamente atribuída a altos teores de C_3A presente no cimento. Estudos recentes sugerem que outros constituintes de sua composição, como o C_3S , o C_4AF e os álcalis, podem influenciar no ataque por sulfatos (TIKALSKY et al., 2002). O C_3A e o C_4AF contribuem para a formação de etringita,

porém em velocidades de reação e com potencial de expansão diferentes, sendo o C_4AF mais lento e menos prejudicial à estrutura cimentícia.

Para a quantificação destas fases presentes no cimento anidro, corriqueiramente são aplicados os cálculos de Bogue, porém este possui muitas limitações, principalmente para os cimentos com adição mineral. Para a análise quantitativa das fases do cimento utilizou-se o refinamento de Rietveld, que é um método eficaz para a caracterização de todas as fases existentes nas amostras de cimento. A limitação do método de refinamento de Rietveld é a margem de erro de 5%, resultante da capacidade de detecção da difração de raios-X

Como já discutido no item 3.1.1, o método é baseado na comparação do padrão de difração de raios-X observado em cada amostra, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Desta forma o método apresenta um grau de refinamento que reflete quão próximo o padrão difratométrico calculado ficou do difratograma real, que é expresso por um indicador de qualidade do refinamento gráfico ou numérico. A seguir (Figura 20, Figura 21 e Figura 22) estão expostos os indicadores gráficos (diferença entre o difratograma observado e calculado) e numéricos (Rwp) de refinamento, sendo que o pior índice foi observado para o cimento CP II-Z-32, devido à fase amorfa presente.

Figura 20 – Indicador gráfico de refinamento cimento Classe G. Rwp = 3,8.

Figura 21 – Indicador gráfico de refinamento do cimento Especial. Rwp = 5,4.

Figura 22 – Indicador gráfico de refinamento do cimento CP II-Z-32. Rwp = 5,8.

Através dos resultados da difração de raios-X foram identificados os principais compostos do clínquer portland (Alita, Belita, C_3A , C_4AF , cal livre e periclásio) e adições (calcário, gipsita e anidrita). Os resultados quantitativos obtidos pelo método Rietveld encontram-se na Tabela 13. Junto aos resultados são apresentados valores

correspondentes ao erro analítico (δ) para cada fase, e, na segunda coluna, os resultados incluindo no total a perda ao fogo.

Tabela 13 – Resultados quantitativos obtidos pelo método de Rietveld (% massa).

Fases	Classe G			Especial			CP II-Z-32		
	Rietveld (%)	δ	% – PF	Rietveld (%)	δ	% – PF	Rietveld (%)	δ	% – PF – Resíduo
Alita	67,65	0,15	66,6	63,06	0,26	62,3	58,04	0,29	52,0
Belita	13,24	0,35	13,0	17,83	0,42	17,6	11,60	0,45	10,4
C ₄ AF	12,27	0,20	12,1	8,11	0,22	8,0	10,43	0,25	9,3
C₃A (cúbico)	2,39	0,16	2,4	1,47	0,23	1,5	3,01	0,18	2,7
C₃A (ortor.)	1,47	0,13	1,4	2,08	0,18	2,1	-	-	-
C₃A (total)	3,86	-	3,8	3,55	-	3,5	3,01	-	2,7
MgO	0,28	0,09	0,3	2,65	0,18	2,6	0,20	0,16	0,2
Cal livre	0,21	0,06	0,2	0,59	0,08	0,6	1,02	0,0	0,9
Anidrita	1,12	0,12	1,1	0,71	0,15	0,7	-	-	-
Gipsita	-	-	-	-	-	-	3,58	0,14	3,2
Calcita	1,37	0,15	1,3	3,49	0,27	3,4	12,12	0,29	10,9
Resíduo*	-	-	-	-	-	-	5,18	-	5,18
PF	1,51	-	1,51	1,15	-	1,15	5,25	-	5,25
Total	101,51		100,0	101,15		100,0	110,4		100,0

* Resíduo insolúvel determinado quimicamente (os resíduos das amostras 1 e 2 não foram considerados neste cálculo).

Os três cimentos estudados apresentaram baixa quantidade de C_3A quando comparado aos limites do texto da norma de especificação de cimentos e materiais para cimentação de poços petrolíferos da API^{ver17} (ISO10426-1:2000), que indica que cimentos para cimentação com moderada resistência aos sulfatos devem apresentar teor máximo de C_3A igual a 8%, enquanto que para alta resistência aos sulfatos estes devem apresentar teor máximo de 3%. Os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 apresentaram como teor de C_3A total 3,8%, 3,5% e 2,7% respectivamente, valores próximos dos limites da norma para alta resistência aos sulfatos. Este fato deve conferir aos cimentos boa resistência aos sulfatos. Além disso, a variação entre os cimentos é baixa (diferença de 1,1%), sendo que as diferenças de suscetibilidade ao ataque entre eles não serão função do teor de C_3A total presente.

A soma do teor de alita e belita foi bastante próxima para os cimentos Classe G e Especial (79,6% e 79,9% respectivamente), porém o Classe G possui maior quantidade

¹⁷ American Petroleum Institute

de alita, o que favorece a formação de maior quantidade de portlandita durante a hidratação. O cimento CP II-Z-32 possui adição mineral em substituição ao clínquer, o que reduz as quantidades relativas dos compostos anidros do cimento. Os valores de alita e belita foram os menores para este cimento, o que resultará em menor quantidade de portlandita formada durante a hidratação.

A principal diferença observada entre os cimentos é a quantidade de C_4AF , que é maior no cimento Classe G devido à maior quantidade de Fe_2O_3 presente neste cimento. Segundo a bibliografia, o teor de Fe_2O_3 presente no cimento é um dos melhores parâmetros de previsão da suscetibilidade aos sulfatos, admitindo-se que o módulo de alumina apresenta pouca variabilidade entre os cimentos, uma maior quantidade de C_4AF formado significa que há menor quantidade de C_3A . No caso dos cimentos estudados as quantidades de C_3A presentes são muito próximas, mesmo para o cimento Classe G que possui maior quantidade de C_4AF .

4.3. Área Específica por BET

Os resultados de área específica (Tabela 14) mostraram que o cimento Classe G apresentou menor área específica. Por outro lado, o cimento CP II-Z-32 apresentou área específica muito superior aos demais, como já era esperado, uma vez que a moagem é um dos recursos utilizados neste tipo de cimento para compensar a baixa taxa de hidratação da adição mineral.

A maior área específica reflete em maior reatividade na hidratação, uma vez que há mais área de contato com a água de hidratação, porém não significa que há maior reatividade com os sulfatos, uma vez que o ataque foi iniciado somente após o cimento ter sido hidratado por 28 dias.

Tabela 14 – Área específica por BET.

Amostra	“Multi-point” [m ² /g]	“Single-point” [m ² /g]
Classe G	< 0,5*	< 0,5*
Especial	0,79	0,74
CP II-Z-32	2,05	1,96

* Os materiais com área específica menor que 0,5 m²/g não puderam ser analisados pelo equipamento disponível.

4.4. *Massa Específica por Picnometria de hélio*

O cimento CP II-Z-32 apresentou massa específica menor que os demais em consequência à incorporação de pozolana, cuja natureza vítrea reduz a densidade real do material. Novamente o cimento CP II-Z-32 apresenta-se mais reativo, uma vez que é menos denso no estado anidro, porém isso não se reflete em maior reatividade com os sulfatos já que o ataque foi realizado em amostras hidratadas. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Massa específica do grão por picnometria de hélio (g/cm³). Média de 3 determinações.

Classe G	Especial	CP II-Z-32
3,19	3,18	3,04

4.5. *Análise Granulométrica*

Os resultados das três amostras analisadas são apresentados comparativamente na forma de curvas de distribuição acumuladas (% volume) na Figura 23. A Tabela 16 apresenta os resultados de diâmetros médio e de 90% passante.

As distribuições granulométricas são bastante semelhantes, com um máximo de 3% em volume acima de 100µm. O cimento Classe G é o que se mostra mais selecionado (menor conteúdo de grossos e finos), sendo o cimento Especial o que apresenta a maior granulação dentre as amostras estudadas. O cimento CP II-Z-32 apresentou o menor diâmetro médio, sendo o cimento mais fino entre os estudados, o que refletiu no maior valor de área específica (item 4.3). Entretanto as variações da análise granulométrica foram poucas, o que influenciará pouco na reatividade dos cimentos na hidratação.

Tabela 16 – Sumário de resultados de análise granulométrica.

	Classe G	Especial	CP II-Z-32
Diâmetro médio	18,3	19,1	15,7
Diâmetro 90% passante	51,3	57,4	51,7

Figura 23 – Curvas de distribuição granulométrica.

4.6. Conclusões

A caracterização dos cimentos estudados mostrou que o CP II-Z-32 é o único que possui adição pozolânica incorporada, cuja taxa de hidratação é lenta. Para compensar, este possui características físicas que aumentam a reatividade do cimento anidro na hidratação, como maior área específica, menor massa específica e maior finura. As diferenças na reatividade dos cimentos anidros na hidratação não interferem na resistência aos sulfatos, uma vez que no método proposto, as amostras submetidas ao ataque já estão hidratadas, sendo curadas por 28 dias em temperatura de 65°C.

As diferenças na resistência aos sulfatos serão função da composição química dos cimentos, e conseqüentemente dos compostos anidros presentes. A partir dos resultados obtidos por análise química, pode-se observar que:

- entre os cimentos estudados há baixa variação no teor de álcalis, cuja diferença máxima entre os cimentos foi de 0,28%. Segundo dados da bibliografia (Figura 8) observa-se que na faixa de teor de álcalis dos cimento estudados (de 0,48% a 0,76%), as curvas de variação dos teores de C_3A cúbico e ortorrômbico já estão em um patamar quase plano, ou apresentam apenas variações inerentes

às amostras, sem correlação com o teor de álcalis dos cimentos. Em virtude disso, a pequena variação entre os teores de álcalis dos cimentos não representa diferenças na suscetibilidade ao ataque por sulfatos;

- o teor de C_3A encontrado nos três cimentos estudados foi baixo, o que favorece a maior resistência aos sulfatos para estes cimentos;
- os teores de C_3A dos cimentos estudados variaram pouco, conseqüentemente as diferenças na suscetibilidade ao ataque por sulfatos entre os cimentos será função de outros parâmetros;
- o cimento Classe G apresentou quantidade significativamente maior de ferro que os demais, conseqüentemente na análise dos resultados da interação com o sulfato deverá ser menor, uma vez que neste cimento a maior quantidade de ferro resultou em maior quantidade de C_4AF , cuja contribuição para a formação de etringita ocorre em velocidade menor;
- o cimento CP II-Z-32 apresentou adição mineral de minérios, com provável atividade pozolânica, uma vez que no difratograma do material aparece um grande halo de amorfização. A adição de material pozolânico se reflete em menor quantidade de portlandita disponível para o ataque, uma vez que a quantidade de clínquer é menor neste cimento, e a reação pozolânica consome portlandita para formação de $C-S-H$.

Na identificação das fases presentes, utilizou-se o método de Rietveld, que apresentou resultados coerentes com a análise química via úmida, e apesar da margem de erro ser de 5%, o método de refinamento se revelou uma adequada ferramenta de controle da qualidade do cimento visando qualificá-los quanto ao risco de expansão por ataque de sulfatos. Ela apresenta as seguintes vantagens:

- é mais precisa que a estimativa realizada através do cálculo de Bogue utilizando dados da composição química, e mais rápida que a análise de imagens petrográficas;
- é a única ferramenta que permite identificar quantitativamente a presença das diferentes fases polimórficas do C_3A , principal fase mineralógica a controlar a resistência aos sulfatos;

- diferente dos demais métodos que se aplicam somente ao clínquer, pode ser aplicado ao cimento, pois permite isolar a presença de gipso e adições como filler calcário, escórias ou pozolanas.

CAPÍTULO V

5. SUSCETIBILIDADE AO ATAQUE POR SULFATOS

5.1. Evolução do pH da Solução Agressiva

O pH das suspensões (amostra + solução) foi monitorado. Observou-se que para os três cimentos estudados as amostras de referência, atacadas por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) e MgSO_4 (2810ppm), o pH das suspensões iniciou em torno de 12,7, que é o pH da água do poro da pasta ou do concreto endurecidos (OLIVEIRA, 2000) e diminuiu levemente com o avanço do tempo de ataque até aproximadamente 12,5 aos 28 dias (Figura 24). Já na amostra exposta ao ataque por MgSO_4 (54424ppm), o pH inicial das suspensões foi em torno de 10,0, e aumentou com o tempo, atingindo aos 28 dias (final do ataque) o pH em torno de 12,5 (Figura 24).

Figura 24 – Evolução do pH nas suspensões das amostras de referência e atacadas por Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) e MgSO_4 (2810 e 54424ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, em função do tempo de ataque a 65°C.

A variação de pH observada é relativamente pequena, e ocorre em consequência de dissolução da pasta hidratada ou formação de produtos novos. O pH em torno de 12,5 é igual ao observado por Ferraris et al. (1997) em estudo similar. No caso específico do ataque por $MgSO_4$ (54424ppm), a alta concentração do sal de ataque reduziu o pH inicial.

O pH da solução de ataque influencia a formação dos compostos deletérios à estrutura cimentícia. Os principais produtos do ataque formam-se preferencialmente em faixas de pH distintas; a etringita é estável em pH entre 10,5 e 13,0, sendo que em pH inferiores alteram os modelos de ataque. Segundo Mehta (1975), em soluções de ataque com pH na faixa de acidez ($pH < 7$) há um favorecimento do mecanismo de ataque por gipsita. A alteração do pH muda a agressividade do ataque (FERRARIS et al., 1997), pois corpos-de-prova de material cimentício imersos em soluções de Na_2SO_4 (0 a 100000ppm) com pH constante de 7, apresentaram expansão em menor tempo de exposição às soluções agressivas do que o observado para os corpos-de-prova ensaiados conforme a norma ASTM C1012 (Figura 12), onde a solução não é renovada e o pH das soluções de ataque sobe rapidamente de 7 para 12,5.

5.2. Variação da Massa Específica

Foram realizadas medidas da massa específica das amostras atacadas aos 3, 7 e 28 dias (Figura 25). Observou-se que o valor da massa específica é praticamente estável até aos 28 dias, independente do tipo de cimento, concentração ou sal de ataque. Para o cimento Classe G o valor de massa específica está em torno de $2,28g/cm^3$ para as amostras atacadas e de referência, enquanto que para os demais cimentos este valor está em torno de $2,23g/cm^3$.

A hipótese de que haveria alterações na massa específica do material estudado devido às alterações nos compostos hidratados, particularmente pela formação de etringita com grande quantidade de água, não se confirmou, sendo que a variabilidade dos resultados oriunda do tamanho e heterogeneidade das amostras foi maior do que diferenças referentes às alterações pelo ataque. Desta forma, a menos que seja possível diminuir acentuadamente a variabilidade dos resultados, esta técnica não deverá ser útil.

Figura 25 – Variação da massa específica em função do tempo para o ataque a 65°C.

5.3. Alterações nos Compostos Hidratados

As reações químicas do ataque por sulfatos geram grandes alterações nos compostos hidratados do cimento, com a degradação de algumas fases e formação de novos compostos. Para a análise destas alterações danosas fez-se uso das seguintes ferramentas de caracterização:

- difração de raios-X;
- termogravimetria.

Através da difração de raios-X é possível identificar qualitativamente os compostos cristalinos presentes, desde que em concentração acima de aproximadamente 5%. Nesta técnica foi analisado primeiramente as alterações ocorridas na portlandita, pelo fato de resultar na formação de gipsita da interação com o sulfato, e posterior formação de etringita, por reação com o monossulfoaluminato ou aluminato hidratado. A variação dessa espécie química é auxiliar na interpretação do ataque; o seu pico principal aparece isoladamente, sem interferência de outras espécies químicas, permitindo esta análise.

Na interpretação dos resultados dos ensaios de difração de raios-X (difratogramas) foram adotadas as siglas indicadas na Tabela 17 para as espécies químicas identificadas.

Tabela 17 – Legenda das siglas utilizadas nos difratogramas, e a posição do pico mais intenso (intensidade 100%) dos compostos relacionados.

Sigla	Espécie química	Posição do pico mais intenso		
		(°2θ)	d (Å)	
P	Portlandita	Ca(OH) ₂	34,1	2,63
A	Aluminato de cálcio hidratado	4CaO · Al ₂ O ₃ · 13H ₂ O	11,0	8,05
H	Hidrogranada	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O	17,3	5,11
E	Etringita	3CaO · Al ₂ O ₃ · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	9,1	9,72
C	Calcita	CaCO ₃	29,5	3,03
Q	Quartzo	SiO ₂	26,6	3,34
B	Brucita	Mg(OH) ₂	38,0	2,36
G	Gipsita	CaSO ₄ · 2H ₂ O	11,6 – 20,7	7,63 – 4,28
C1	C-S-H I	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	28,7	3,11
C2	C ₂ S	2CaO · SiO ₂	32,1	2,79
C3	C ₃ S	3CaO · SiO ₂	32,1	2,78
C4	C ₄ AF	2CaO · Al _{1,38} O _{2,07} · Fe _{0,62} O _{0,93}	34,1	2,63

Outra técnica que permite estimar quantitativamente a presença de espécies químicas é a termogravimetria, que quantifica a matéria volatilizável, em diferentes temperaturas durante o aquecimento controlado da amostra. O resultado apresentado por esta técnica é a curva de perda de massa ao longo do aquecimento, da temperatura ambiente até 990°C. Portanto, nos resultados que serão apresentados a seguir, o termo “perda de massa” refere-se à quantidade de matéria volátil perdida no ensaio de termogravimetria devido ao aquecimento da amostra. Nesta técnica, a perda de massa medida até a temperatura de aproximadamente 650°C representa a água de hidratação, incluindo produtos do ataque. Taylor (1997) apresenta dados de referência de compostos hidratados de pasta de cimento (Figura 26). Segundo este autor, o *C-S-H* perde água combinada da temperatura ambiente até 600°C; a portlandita perde água em uma faixa de temperatura mais estreita, de 400°C a 460°C; e as fases $\text{AFt}^{\text{ver18}}$ podem apresentar perda de massa da temperatura ambiente a 650°C. A faixa dos 650°C a 740°C corresponde à decarbonatação.

¹⁸ AFt ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{tri}$): fase que contenha ou três moléculas de Al_2O_3 ou três moléculas de Fe_2O_3 , sendo que a principal fase AFt é a etringita (TAYLOR, 1997).

Figura 26 – Dados de referência da perda de massa volatilizável dos compostos hidratados C-S-H, portlandita e fases AFt, de pasta de cimento, sob condições de temperatura e parâmetros de ensaios tipicamente usados em análises de termogravimetria (taxa de aquecimento de 10°C/min, em ambiente de nitrogênio com taxa de 10ml/min; massa da amostra = 50mg). (TAYLOR, 1997).

A curva derivada da termogravimetria (DTG) caracteriza melhor cada faixa de temperatura de decomposição, pois a decomposição de cada espécie química possui temperatura do pico (máxima taxa de perda) típica. Do mesmo modo que na DRX, no entanto, podem existir superposições de reações na mesma temperatura ou faixa de temperatura, como é o caso da decomposição dos produtos hidratados do cimento (pico da DTG entre temperatura ambiente e 300°C): silicatos, aluminatos e sulfoaluminatos. Também nesta técnica o pico da portlandita é o mais favorável para interpretação dos mecanismos de ataque, pois ocorre isolado, apenas com leve contribuição do *C-S-H*. Como a hidratação prossegue ao longo do tempo, a perda de massa total é variável com a idade e, por este motivo, todos os resultados foram recalculados na base de não-voláteis.

A nomenclatura aplicada na interpretação dos picos apresentados no perfil da curva DTG, adota as siglas mostradas na Tabela 18.

Tabela 18 – Siglas de identificação os compostos relacionados a cada pico da DTG.

Picos	Compostos relacionados
S	C-S-H I
	aluminatos de cálcio hidratado
	etringita
P	Portlandita
C	calcita
B	brucita
G	gipsita

5.3.1. Caracterização das amostras de referência – branco

Os resultados da caracterização por DRX das amostras de referência estão expostos na Figura 27 através dos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, aos 28 dias de ataque. Dos resultados, observou-se que não há diferenças entre os compostos presentes nos cimentos Classe G e Especial (cimentos específicos para cimentação de poços de petróleo), sendo os principais picos identificados nos difratogramas referentes à portlandita. Identificou-se ainda *C-S-H I*, etringita, aluminato de cálcio hidratado, hidrogranada e os compostos não-hidratados C_3S , C_2S e C_4AF . O halo amorfo tem ponto máximo no pico principal do *C-S-H I*, em $28,7^\circ 2\theta$ (Figura 27).

Figura 27 – Difratogramas das amostras de referência hidratadas Classe G, Especial e CP II-Z-32, aos 28 dias de envelhecimento em solução saturada de cal a 65°C .

Para a amostra do cimento Classe G observou-se grande intensidade do pico principal da etringita no difratograma, porém este comportamento não se repete nas idades 3 e 7

dias, sendo considerado incoerente (valor espúrio). Um favorecimento de orientação na preparação da amostra resultou na grande intensidade do pico referido, que se elevou a um patamar maior inclusive que o observado para as amostras atacadas.

Os difratogramas do cimento CP II-Z-32 (cimento com adição mineral, típico para uso em construção civil) apresentaram picos referentes a todos os compostos observados nas amostras de cimento Classe G e Especial, além de picos adicionais. As diferenças reveladas pelos difratogramas se devem à adição mineral incorporada, sendo possível identificar os picos referentes ao quartzo, responsável pelo resíduo insolúvel da análise química, e calcita, confirmada pelo elevado teor de anidrido carbônico (CO_2) medida na TG e incorporada na forma de filler calcário (ver difratograma completo na Figura 27 e detalhes dos picos referentes ao quartzo e à calcita na Figura 28). Nos outros cimentos o carbonato observado pelas curvas da TG é devido à carbonatação por manipulação da amostra, difícil de ser controlada.

A adição mineral do cimento CP II-Z-32 ocasiona dois efeitos principais nos compostos hidratados do cimento:

- formação de menor quantidade de portlandita, uma vez que é menor a quantidade de clínquer presente no cimento anidro, devido à substituição pela adição mineral, e esta espécie é consumida na reação pozolânica;
- formação de maior quantidade de *C-S-H*, devido à reação pozolânica da adição mineral com a portlandita.

O primeiro efeito (menor quantidade de portlandita formada) foi detectado pela DRX (Figura 27), onde a intensidade dos picos de portlandita nos difratogramas foi menor para o cimento CP II-Z-32, com relação aos demais; e pela TG, onde se quantificou que a quantidade de *CaO* combinado como portlandita aos 28 dias de ataque foi de 12,32g/100g, o que representa pouco mais da metade do observado para os cimentos Classe G e Especial (21,60 e 22,12g/100g, respectivamente) (Figura 29).

O segundo efeito (maior quantidade de *C-S-H* formado) foi observado pela DRX, analisando: o halo de amorfização do *C-S-H*, que foi maior para o cimento CP II-Z-32 (Figura 28); e o pico de intensidade 80% referente ao *C-S-H I*, que aparece isoladamente no difratograma e possui maior intensidade na amostra de cimento CP II-Z-32 com relação aos demais cimentos. As diferenças de intensidade do pico

100% do *C-S-H I* não podem ser consideradas nesta análise visto que este se sobrepõe ao pico da portlandita no difratograma; sendo assim a intensidade total do pico equivale ao somatório das intensidades da portlandita, que tende a ser menor para este cimento, e do *C-S-H I*, que tende a ser maior.

Figura 28 – Detalhes: 1º) halo de amorfização entre 25°2Th à 37°2Th, referente ao C-S-H, é maior no difratograma do cimento CP II-Z-32; 2º) presença de picos referentes ao quartzo e à calcita na amostra de cimento CP II-Z-32. Difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, entre 22°2Th à 41°2Th. Amostras de referência (Branco) com 28 dias de envelhecimento em solução saturada de cal a 65°C.

5.3.2. Análise do consumo da portlandita

Os resultados de DRX não são quantitativos, sendo que as intensidades dos picos nos difratogramas refletem também o grau de cristalinidade e a orientação dos compostos dentro da amostra. Assim, mantidas as condições constantes de hidratação e de preparação das amostras, é possível analisar variações da quantidade de portlandita comparando as intensidades. Através desta análise comparativa foi possível observar que houve alteração na quantidade de portlandita devido ao ataque, como mostram a Tabela 19 e Tabela 20.

Tabela 19 – Redução da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da portlandita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na_2SO_4 .

No ataque por Na_2SO_4 (Tabela 19) e no ataque por MgSO_4 (Tabela 20) a intensidade dos picos referentes à portlandita para as amostras atacadas foi sempre inferior à intensidade para as amostras de referência, o que indica que a reação de degradação característica do ataque por sulfatos consome a portlandita da hidratação, para a formação dos compostos deletérios como etringita e gipsita. No ataque por MgSO_4 (Tabela 20) à alta concentração a portlandita foi completamente consumida, indicando a maior agressividade deste sal de sulfato com relação ao Na_2SO_4 .

Tabela 20 – Redução da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da portlandita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por MgSO_4 .

Os resultados da TG confirmaram o observado na DRX, com melhor detalhamento, uma vez que através desta técnica é possível medir a perda de matéria volatilizável do composto e, por estequiometria, calcular a quantidade do composto na amostra ensaiada. Como os valores de perda de massa medidos na TG foram corrigidos para a base de não-voláteis, na análise da variação da portlandita os valores dos gráficos a seguir são referentes ao CaO (não-volátil) combinado como portlandita.

Os gráficos do ataque à **baixa concentração** (Figura 30) mostraram que as curvas da quantidade absoluta de portlandita consumida apresentaram inclinações próximas para os três cimentos estudados. O cimento Especial foi o que apresentou os maiores valores absolutos de portlandita consumida (em g/100g) quando exposto aos dois sais de sulfato, o que indica maior suscetibilidade ao ataque. No entanto, a diferença é pequena.

Nas soluções com **concentração elevada**, a alta agressividade de ataque ocasionou o consumo total da portlandita disponível para o cimento CP II-Z-32 para os dois sais de sulfato (Figura 30). Em função disto, espera-se que a taxa de ataque diminua, uma vez que a fonte de portlandita da amostra esgotou. Esta hipótese será confirmada ou contestada com os resultados de sulfato combinado, que mede a taxa de sulfato combinado na amostra. No ataque por Na_2SO_4 o cimento Especial novamente apresentou maior suscetibilidade aos sulfatos, com maior quantidade de portlandita consumida, embora novamente a diferença para os demais cimentos tenha sido muito pequena. No ataque por $MgSO_4$ houve consumo total da portlandita para todos os cimentos estudados, o que indica duas possibilidades: (a) a mais plausível é que haja maior agressividade deste sal de sulfato com relação ao Na_2SO_4 ; ou (b) maior solubilização da portlandita da amostra para a solução agressiva de $MgSO_4$, uma vez que o pH medido para a solução de $MgSO_4$ à alta concentração (7,4) foi menor que o medido para a solução de Na_2SO_4 à alta concentração (8,7). Neste caso a quantidade de portlandita solubilizada para neutralizar o pH da suspensão foi maior no caso do $MgSO_4$, reduzindo a quantidade total de portlandita disponível na amostra, medida pela TG.

Figura 29 – Portlandita formada na hidratação (valores de CaO combinado como portlandita) aos 3, 7 e 28 dias de envelhecimento a 65°C das amostras de referência (Branco). Todos os valores foram calculados a partir da perda de massa na base de não-voláteis da TG, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.

Figura 30 – Portlandita consumida no ataque (valores de CaO combinado como portlandita) por Na₂SO₄ (2810 e 45426ppm) e MgSO₄ (2810 e 54424ppm), aos 3, 7 e 28 dias de ataque a 65°C. Todos os valores foram calculados a partir dos da perda de massa na base de não-voláteis da TG, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.

5.3.3. Compostos deletérios formados no ataque por Na_2SO_4

O ataque por sulfatos ocorre de forma diferente dependendo do sal de ataque, sendo diferentes compostos deletérios formados, uma vez que os mecanismos de interação com a matriz cimentícia são característicos de cada sal. O mecanismo de ataque para o ânion SO_4^{2-} é diferente dos mecanismos de cada um dos cátions, sendo que no ataque por Na_2SO_4 o cátion Na^+ não tem ação agressiva no ataque.

Os difratogramas dos cimentos Classe G e Especial para o ataque por Na_2SO_4 indicaram que não houve degradação completa de nenhum composto hidratado do cimento, sendo que os difratogramas apresentaram o mesmo perfil observado nas amostras de referência. Os principais picos identificados foram referentes à portlandita, sendo possível identificar também *C-S-H I*, etringita, aluminato de cálcio hidratado, hidrogranada e os compostos não-hidratados C_3S , C_2S e C_4AF (Figura 31 e Figura 32).

Figura 31 – Difratogramas do cimento Classe G referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.

Figura 32 – Difratomogramas do cimento Especial referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.

Entretanto, para o cimento CP II-Z-32 houve uma importante alteração no difratograma da amostra atacada à alta concentração (Na_2SO_4 – 45426ppm) com relação à amostra de referência, com o desaparecimento dos picos da portlandita (Figura 33). A calcita contém Ca^+ em sua composição, pode ser suscetível ao ataque por sulfato. Entretanto nos difratogramas, os picos referentes a este composto não apresentaram grandes variações de intensidade. A perda de massa da descarbonatação da calcita, medida pela TG, também se manteve estável. Assim, esta fase não sofreu degradação mensurável. O outro composto identificado, referente à adição mineral incorporada (quartzo), não é suscetível ao ataque por sulfatos, sendo que as variações de intensidade dos picos que identificam este composto podem ser resultantes de variação de orientação na preparação da amostra.

Figura 33 – Difratomogramas do cimento CP II-Z-32 referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) a 65°C.

Tabela 21 – Variação da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da etringita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na_2SO_4 a 65°C.

Variação da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da etringita			
CIMENTO	Amostra de referência (branco)	Amostras atacadas	
		Concentração de SO_4^{2-} (Na_2SO_4)	
		2810ppm	45426ppm
Classe G			
	Intensidade = 658 *	Intensidade = 256	Intensidade = 279
Especial			
	Intensidade = 320	Intensidade = 412	Intensidade = 479
CP II-Z-32			
	Intensidade = 372	Intensidade = 435	Intensidade = 443

* valor espúrio, resultante de problemas de orientação preferencial na amostra.

O modelo de ataque por Na_2SO_4 indica que ocorre formação de gipsita, produto da reação do Na_2SO_4 com o $Ca(OH)_2$, e etringita, produto da reação da gipsita com os aluminatos. Dos resultados de DRX foram observados apenas picos referentes à etringita, inclusive nas primeiras idades, com aumento na intensidade destes picos nas amostras atacadas com relação ao branco (Tabela 21). Se havia presença de gipsita, a quantidade foi inferior à 5% (mínimo detectável pela DRX), ou estava mal formada.

Na análise termogravimétrica a etringita e gipsita perdem água combinada na faixa de temperatura de 20°C a 300°C, juntamente com outras fases hidratadas AFt , AFm^{ver19} , silicatos e o $C-S-H$, tornando difícil a análise separada destas fases pela variação da perda de massa. Apesar da dificuldade de quantificar separadamente cada fase, o formato da curva derivada na faixa da temperatura ambiente a 300°C (pico ‘S’ da DTG) indica claramente alterações na mineralogia: com o aumento do tempo de ataque há aumento do pico, acompanhado de aumento da perda de massa associada ao pico, além do deslocamento do pico da derivada de ~130°C para ~104°C. Esta redução na temperatura do pico na DTG é consistente com um aumento relativo dos teores de etringita, como já observado na DRX. Conclui-se que para este sal apenas de etringita foi formada no ataque.

---

¹⁹ AFm ($Al_2O_3 - Fe_2O_3$ – mono): fase que contenha ou uma molécula de Al_2O_3 ou uma molécula de Fe_2O_3 , sendo o monossulfoaluminato uma fase AFm (TAYLOR, 1997).

Figura 34 – Trecho da TG e DTG entre temperatura ambiente e 300°C das amostras de referência e atacadas por Na₂SO₄ (2810 e 45426ppm). Cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. Valores de perda de massa do pico 'S' calculados na base de não-voláteis.

5.3.4. Compostos deletérios formados no ataque por $MgSO_4$

As soluções de $MgSO_4$ podem ser mais agressivas que soluções de Na_2SO_4 para a mesma concentração porque para o Na_2SO_4 a reação com a pasta de cimento acontece com os íons SO_4^{2-} , entretanto no ataque por $MgSO_4$, o cátion Mg^{2+} também participa da ação agressiva.

Figura 35 – Difratogramas do cimento Classe G referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de $MgSO_4$ (2810 e 54424ppm) a 65°C.

Nos difratogramas das amostras de cimento Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacadas por $MgSO_4$ à baixa concentração observam-se picos de gipsita, e redução da intensidade dos picos da portlandita. O restante do perfil dos difratogramas foi igual ao observado para as amostras de referência, com picos referentes à portlandita (principais), $C-S-H$ I, etringita, aluminato de cálcio hidratado, hidrogranada e os compostos não-hidratados C_3S , C_2S e C_4AF .

O ataque à alta concentração foi mais agressivo, alterando completamente os perfis dos difratogramas dos cimentos, com o desaparecimento dos picos da portlandita, aluminato

de cálcio hidratado, hidrogranada e C_4AF . Os principais picos presentes nas amostras atacadas foram referentes à gipsita, brucita e etringita, sendo possível identificar também $C-S-H$ I, e os compostos não hidratados C_3S e C_2S (Figura 35, Figura 36 e Figura 37).

Figura 36 – Difratogramas do cimento Especial referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de $MgSO_4$ (2810 e 54424ppm) a 65°C.

Figura 37 – Difratomogramas do cimento CP II-Z-32 referentes ao Branco e às amostras atacadas 28 dias em solução de $MgSO_4$ (2810 e 54424ppm) a 65°C.

Em função dos resultados de DRX apresentados, o ataque por $MgSO_4$ foi confirmado como o mais agressivo. As diferenças nos mecanismos de ataque por Na_2SO_4 e $MgSO_4$, que são função da participação do cátion Mg^{2+} nas reações químicas, são que no último ocorre:

- formação de brucita e gipsita, produto da reação da portlandita com o $MgSO_4$ (Eq. 7) (pág. 10);
- descalcificação do $C-S-H$ da reação do $MgSO_4$ com o $C-S-H$ formando gipsita, brucita e $M-S-H$ (Eq. 8) e (Eq. 9) (pág. 10).

Os resultados de DRX (Figura 35, Figura 36 e Figura 37) e TG (Figura 38 e Figura 39) confirmaram os mecanismos citados, sendo possível identificar gipsita, brucita e etringita nas amostras atacadas. Nas amostras de cimento CP II-Z-32 atacadas por $MgSO_4$ à alta concentração ocorreu inclusive a descalcificação do $C-S-H$, detectado pela redução do halo de amorfização e picos referentes ao $C-S-H$ (Figura 45), porém não foram detectados picos referentes ao composto $M-S-H$. Este efeito observado de descalcificação do $C-S-H$ está melhor discutido no item 5.4.2 (página 97).

Na DRX observou-se picos referentes à **brucita** somente nas amostras atacadas à alta concentração. Porém através da TG foi possível identificar a presença de brucita, com pico isolado na DTG em torno de 390°C, nas amostras atacadas à baixa concentração. O fato do pico aparecer isoladamente na TG permitiu que a quantidade de brucita formada pelo ataque fosse calculada (Figura 38). A brucita é formada à partir da reação química da portlandita com o $MgSO_4$ (Eq. 7). Por este motivo o cimento CP II-Z-32 apresentou menor quantidade de brucita formada no ataque à alta concentração, uma vez que possui menor quantidade de portlandita disponível para a reação química deletéria (Figura 38).

No ataque por $MgSO_4$ o primeiro produto de ataque é a brucita (item 1.3.3), que forma-se próxima à superfície do corpo-de-prova. Através da TG confirmou-se que a brucita forma-se rapidamente entre 0 e 3 dias de ataque, atingindo ponto máximo aos 7 dias. Na concentração alta o cimento CP II-Z-32 apresentou valor máximo de brucita aos 3 dias, diminuindo até os 28 dias de ataque. Isso ocorreu porque a menor disponibilidade de portlandita deste cimento favoreceu a descalcificação do *C-S-H* para formação de *M-S-H*, sendo que para isso há consumo de brucita, como indicam as reações químicas de ataque (Eq. 8) e (Eq. 9).

Figura 38 – MgO combinado como brucita, calculado dos valores de perda de massa na base de não-voláteis da TG aos 3, 7 e 28 dias das amostras atacadas por $MgSO_4$ (54424ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.

Figura 39 – Trecho da TG e DTG entre temperatura ambiente e 300°C das amostras de referência e atacadas por MgSO_4 . Cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. Valores de perda de massa do pico 'S', calculados na base de não-voláteis.

Utilizando a TG, as análises da formação de gipsita e etringita são dificultadas pelo fato de ambos os compostos perderem água combinada entre temperatura ambiente e 300°C. Apesar do problema de análise separada de cada fase, os resultados obtidos na faixa de temperatura ambiente a 300°C (pico 'S' da DTG) permitem sugerir que há formação de **gipsita** em grande quantidade nas amostras atacadas. Esta afirmação é feita com base nas alterações ocorridas no pico 'S' da DTG: (a) aumento da intensidade do pico acompanhada de aumento da perda de massa associada ao pico; (b) deslocamento do pico nas amostras atacadas (Figura 39) de ~130°C para ~140°C (temperatura característica de perda de água da gipsita). Além disso, através dos resultados de DRX observou-se a presença de picos de pequena intensidade referentes à gipsita nas amostras atacadas à baixa concentração e grande intensidade à alta concentração. Assim, a gipsita está presente nos compostos atacados.

Segundo os resultados de DRX a **etringita** esteve presente nas duas concentrações de ataque (Tabela 22), apresentando no entanto pequenas variações, excetuando-se a grande diminuição no pico referente ao cimento Classe G, provavelmente fruto de preparação da amostra.

Tabela 22 – Variação da intensidade do pico principal (intensidade 100%) da etringita nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por MgSO_4 a 65°C.

CIMENTO	BRANCO	CONCENTRAÇÃO DE SO_4^{2-} (MgSO_4)	
		2810ppm	54424ppm
Classe G			
	Intensidade = 658 *	Intensidade = 282	Intensidade = 325
Especial			
	Intensidade = 320	Intensidade = 352	Intensidade = 437
CP II-Z-32			
	Intensidade = 372	Intensidade = 468	Intensidade = 323

* valor espúrio, resultante de problemas de orientação preferencial na amostra.

5.4. Teor de Sulfato Combinado

O teor de sulfato combinado pode ser considerado o principal indicador de degradação da metodologia proposta, uma vez que representa diretamente o ataque químico por sulfatos. Os valores de SO_3 obtidos por análise química estão expostos na Tabela 23. A diferença entre o SO_3 (determinado por análise química via úmida) presente nas amostras atacada e de referência estabelece o sulfato combinado no ataque (Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43).

Tabela 23 – Valores de SO_3 obtidos por análise química via úmida e calculados na base de não-voláteis.

ataque	idade (dias)	SO ₃ combinado calculado na base de não-voláteis (%)		
		cimento Classe G	cimento Especial	cimento CP II-Z-32
branco (saturação)	3	2,42	2,58	2,68
	7	2,34	2,98	2,36
	28	2,31	2,89	2,55
Na ₂ SO ₄ (2810ppm)	3	2,90	3,58	3,73
	7	3,01	3,43	3,51
	28	3,34	4,31	4,15
Na ₂ SO ₄ (45426ppm)	3	3,31	4,07	4,64
	7	4,41	4,99	4,90
	28	5,23	6,54	5,91
MgSO ₄ (2810ppm)	3	3,31	3,50	3,30
	7	3,32	4,05	3,89
	28	3,70	4,35	3,80
MgSO ₄ (54424ppm)	3	11,47	11,42	9,06
	7	17,79	12,65	9,87
	28	20,72	19,48	17,57

A Figura 40 apresenta os resultados referentes aos três cimentos atacados por **sulfato de magnésio à alta concentração (54424ppm)**, onde o teor de SO_3 para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 foi de 18,41%, 16,58% e 15,03%, respectivamente, aos 28 dias de ataque. Estes valores são demasiadamente elevados, pois demandariam quantidades muito elevadas de portlandita, *C-S-H* e aluminatos presentes na pasta de cimento para haver a reação química. Os elevados valores de SO_3 observados podem ser atribuídos à impossibilidade de eliminação completa do sulfato solúvel durante a lavagem destas amostras, pois a lavagem foi suspensa quando ainda se detectava uma leve presença de sulfatos na água de lavagem, pois se observou que ocorria uma progressiva solubilização de compostos de magnésio durante a lavagem da amostra no próprio papel filtro.

Figura 40 – Diferença entre o SO_3 medido nas amostras atacadas por $MgSO_4$ (54424ppm) e amostras de referência, determinados por análise química via úmida. Os valores expostos não representam o SO_3 combinado, pois há sulfato adsorvido na amostra.

Para as demais condições de ataque não ocorreram dificuldades na lavagem das amostras, sendo que os resultados de SO_3 representam o sulfato combinado devido ao ataque químico.

Como disposição geral, dos resultados de SO_3 combinado, observou-se que a reação do íon se dá já nas primeiras idades, quase estabilizando até os 28 dias e, independente do tipo de cimento, o valor máximo é de 1,61% para os ataques por sulfato de sódio e sulfato de magnésio à baixa concentração. Para a concentração alta, o teor combinado não ultrapassa 3,65% no ataque por sulfato de sódio.

No ataque por **$MgSO_4$ à baixa concentração (2810ppm)** os três cimentos apresentaram resultados próximos, sendo que aos 28 dias de ataque o cimento Classe G obteve 1,39% de SO_3 combinado, e os cimentos Especial e CP II-Z-32 obtiveram 1,46% e 1,26%, respectivamente (Figura 41). A variação máxima foi de 0,20%, muito pequena, é consequência da composição química similar dos cimentos. A curva obtida para o cimento CP II-Z-32 apresentou uma oscilação aos 7 dias, com valor de SO_3 combinado maior inclusive que o medido aos 28 dias de ataque, que pode ser atribuída à variação entre amostras.

Figura 41 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por $MgSO_4$ (2810ppm) para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.

O Na_2SO_4 é reportado na bibliografia como menos agressivo que o $MgSO_4$, porém nos resultados obtidos de sulfato combinado esta diferença no grau de agressividade foi muito sutil, e detectada somente para os cimentos Classe G e Especial. No ataque por Na_2SO_4 à baixa concentração (2810ppm) os três cimentos apresentaram resultados na casa do 1%, que é o mesmo patamar encontrado para o $MgSO_4$ de baixa concentração. Novamente, os resultados variaram pouco, sendo que o cimento Classe G apresentou menor quantidade de SO_3 combinado que os demais cimentos (Figura 42).

Figura 42 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por Na_2SO_4 (2810ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.

Mudando a concentração de ataque, observou-se que a agressividade aumentou consideravelmente. No ataque por Na_2SO_4 à alta concentração (45426ppm) a quantidade de SO_3 combinado aumentou em torno de 2% em relação à baixa concentração. Nesta situação de ataque foi possível observar a diferença de

suscetibilidade aos sulfatos entre os cimentos estudados, sendo a diferença máxima de 0,72%. O cimento Classe G foi o mais resistente ao ataque, com 2,93% de SO_3 combinado, enquanto o cimento Especial foi o que apresentou maior valor aos 28 dias de ataque, com 3,65%; o cimento CP II-Z-32 obteve 3,37% de SO_3 combinado aos 28 dias (Figura 43).

Figura 43 – Evolução do teor de SO_3 combinado no ataque por Na_2SO_4 (45426ppm), para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32, determinado por análise química via úmida.

Os resultados de SO_3 combinado foram todos muito próximos, porém se apresentaram coerentes. Assim como o observado para a baixa concentração, fica claro que os cimentos Especial e CP II-Z-32 apresentaram maiores teores de sulfato combinado do que o cimento Classe G, apesar da diferença pequena. Foi possível observar também que a diferença entre a quantidade de portlandita presente nos cimentos não causou interferências na taxa de reação, como será discutido no item 5.4.2 Influência da disponibilidade de portlandita.

5.4.1. Influência da composição do cimento no SO_3 combinado

Os cimentos estudados apresentam pouca variação na composição química e mineralógica, exceto pelo fato do CP II-Z-32 conter adição mineral pozolânica e filler calcário. Na composição química, o cimento Classe G possui maior teor de Fe_2O_3 , indicativo de maior resistência aos sulfatos. O restante da composição química é muito parecida entre os três cimentos, como já discutido no item 4.Caracterização dos Cimentos.

Com base na pesquisa bibliográfica realizada observou-se que os principais parâmetros químicos de resistência aos sulfatos são as quantidades de compostos anidros presentes como: C_3A , C_4AF , alita; além dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na composição química. Para tentar corroborar a influência destes parâmetros do cimento no ataque por sulfatos, relatada na bibliografia, a seguir estão expostos gráficos de correlações entre os parâmetros mencionados e o teor de SO_3 combinado. A pouca variação na composição química entre os cimentos dificulta a análise, uma vez que as diferenças observadas nos resultados de SO_3 combinado foram pequenas.

Pelo fato da diferença do teor de C_3A ser muito pequena entre os cimentos, não foi possível observar boas correlações entre este parâmetro e o teor de SO_3 combinado (Figura 44). O texto da norma de especificação de cimentos e materiais para cimentação da API (ISO10426-1:2000) indica que cimentos com alta resistência aos sulfatos devem apresentar no máximo teor de 3% de C_3A . Os teores nos cimentos estudados são baixos, variando de 2,7% (CP II-Z-32) a 3,8% (Classe G), e a diferença de 1,1% pouco influencia na resistência aos sulfatos. O teor de Al_2O_3 varia ainda menos (diferença de 0,54%), com valores de 4,31% (Classe G) a 4,85%(CP II-Z-32).

Tabela 24 – Comparação dos dados de análise química dos cimentos estudados com alguns dos requisitos químicos exigidos pelo texto de norma de especificação de cimentos e materiais para cimentação da API – ISO 10426-1:2000. Valores em negrito estão de acordo com o exigido pela norma técnica.

Nível de resistência do cimento (válido para o cimento Classe G)	Requisitos da norma*	Cimento**		
		Classe G	Especial	CP II-Z-32
Elevada resistência aos sulfatos				
Teor de C ₃ S – máximo (%)	65	66,6	62,3	52
– mínimo (%)	48			
Teor de C ₃ A – máximo (%)	3	3,8	3,5	2,7
Teor de álcalis, expresso em Na ₂ O equivalente – máximo (%)	0,75	0,48	0,57	0,76
Teor de C ₄ AF somado a 2x o teor de C ₃ A – máximo (%)	24	19,7	15,0	14,7

* valores dos compostos anidros calculados a partir das fórmulas de Bogue.

** valores determinados por Rietveld.

A quantidade de alita dos cimentos apresentou correlação inversa com o teor de SO_3 combinado, o que é incoerente já que quanto maior a quantidade de alita, maior a quantidade de portlandita formada (Figura 44). Estes resultados são devido à pequena variação entre o teor de alita das amostras de cimento.

A quantidade de C_4AF presente nos cimentos apresentou razoável variação (diferença máxima de 2,8%), o que certamente influenciou na resistência aos sulfatos. O cimento Classe G foi o que apresentou maior quantidade de C_4AF presente (19,7%), enquanto os cimentos Especial e CP II-Z-32 apresentaram valores próximos entre (15,0% e 14,7% respectivamente). Os gráficos de correlação dos teores de Fe_2O_3 e C_4AF presentes nos cimentos foram próximos, com uma tendência de correlação inversa destes parâmetros com o teor de SO_3 combinado. Isto ocorre uma vez que a maior quantidade de Fe_2O_3 presente no cimento Classe G (5,01% contra 3,22% e 3,98% para os cimentos Especial e CP II-Z-32 respectivamente) resultou em uma maior quantidade de C_4AF presente. Mesmo neste caso alguns coeficientes de correlação foram ruins (Figura 44), o que indica que há outros parâmetros de influência aos sulfatos que atuam simultaneamente.

Analisando a influência da relação C_3A/C_4AF na resistência aos sulfatos, não foram observados bons coeficientes de correlação (R^2) com o teor de SO_3 combinado, como mostra a Figura 44, entretanto foi possível observar que a maior quantidade de C_4AF presente no cimento Classe G com relação aos demais, reduziu os valores da relação C_3A/C_4AF .

Da análise de correlações não foi possível tirar boas conclusões da reatividade dos cimentos estudados em função da sua composição química, já que não foi observada boa correlação com nenhum dos parâmetros estudados. Esta dificuldade de análise se deve à pouca diferença existente entre os cimentos estudados em suas composições. Parâmetros como teor de C_3A e Al_2O_3 apresentaram baixa variabilidade, o que resultou em uma baixa variabilidade nos teores de SO_3 combinado entre os cimentos. A principal conclusão das análises de correlações foi que a maior quantidade de Fe_2O_3 e C_4AF presente no cimento Classe G resultou em diminuição da quantidade de SO_3 combinado.

Figura 44 – Índice de correlação para o ataque por $MgSO_4$ (2810ppm) e Na_2SO_4 (2810 e 45426ppm) entre o teor SO_3 combinado e os teores de Al_2O_3 , C_3A total, Fe_2O_3 , C_4AF , alita e relação C_3A/C_4AF nos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32.

5.4.2. Influência da disponibilidade de portlandita

A incorporação de adição mineral ao cimento CP II-Z-32 altera a sua composição química e resulta em menor quantidade de portlandita formada, sendo que quantidade de portlandita medida neste cimento é quase a metade da medida nos demais cimentos estudados (Figura 29). As referências bibliográficas sobre o assunto afirmam que a quantidade de portlandita pode alterar o ataque, uma vez que esta se envolve diretamente na reação química. Segundo as equações de ataque, é necessária a presença de portlandita para o avanço das reações deletérias. Porém, neste experimento, os valores totais de SO_3 combinado medidos não foram influenciados significativamente pela quantidade total de portlandita disponível.

No ataque por $MgSO_4$ (2810ppm) a taxa de sulfato combinado foi parecida para os três cimentos. Para o CP II-Z-32, cuja quantidade de portlandita disponível para o ataque era menor, é possível que o ataque tenha avançado consumindo Ca^{+} de outras fontes, provavelmente descalcificando o $C-S-H$. Quando a reação de ataque consome toda a portlandita, o $C-S-H$ libera $Ca(OH)_2$ para equilibrar o meio. Este hidróxido de cálcio liberado, por sua vez reage com SO_3 formando brucita e gipsita. O MgO pode substituir o CaO no $C-S-H$ formando $M-S-H$. A Tabela 25 mostra resultados de DRX onde fica nítido que a quantidade de $C-S-H$ diminuiu no ataque, com a redução da intensidade do pico secundário (intensidade 80%), único pico desta espécie que aparece isoladamente no difratograma.

Os resultados de DRX mostram que, ao contrário do cimento CP II Z-32, os cimentos Classe G e Especial não sofreram descalcificação do $C-S-H$ perceptível (Tabela 25), pois o pico secundário (intensidade 80%) referente ao $C-S-H$ não se alterou substancialmente nos difratogramas das amostras atacadas. O pico principal (intensidade 100%) do $C-S-H$ aparece sobreposto ao pico da portlandita no difratograma, sendo que a redução de intensidade observada na Tabela 25 tem importante contribuição da diminuição da quantidade de portlandita.

Tabela 25 – Intensidade dos picos (principal e secundário) do C-S-H nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por $MgSO_4$ (2810 e 54424ppm).

Solução de ataque	Posição do pico	Intensidade (pico do C-S-H)		
		Cimento Classe G	Cimento Especial	Cimento CP II-Z-32
Pico principal (intensidade 100%) – sobreposto ao pico da portlandita				
Branco	28,8°2Th	599	641	574
MgSO ₄ – 2810ppm	28,8°2Th	587	592	488
MgSO ₄ – 54424ppm	28,8°2Th	397	445	296
Pico secundário (intensidade 80%) – isolado				
Branco	39,8°2Th	203	215	287
MgSO ₄ – 2810ppm	39,8°2Th	202	219	256
MgSO ₄ – 54424ppm	39,8°2Th	200	211	188

O ataque por $MgSO_4$ (54424ppm) foi mais agressivo para todos os cimentos, com consumo completo da portlandita aos 28 dias, conforme apresentado nos resultados de TG. Nos difratogramas observa-se que o halo de amorfização entre 22°2Th e 41°2Th (Figura 45) e os picos referentes ao C-S-H diminuíram em intensidade somente para o cimento CP II-Z-32 (Figura 45 e Figura 46), que reforça a ocorrência de descalcificação do C-S-H para este cimento.

Figura 45 – Difratogramas do cimento CP II-Z-32 onde o pico isolado de 80% do C-S-H perde intensidade e o halo de amorfização do C-S-H diminui na amostra atacada 28 dias por $MgSO_4$ (54424ppm) com relação ao Branco, indicando a descalcificação deste composto hidratado.

Figura 46 – Difratogramas dos cimentos Classe G e Especial onde o halo de amorfização e o pico isolado de 80% do C-S-H não se alteram na amostra atacada 28 dias por $MgSO_4$ (54424ppm) com relação ao Branco, indicando que não há descalcificação deste composto hidratado.

No ataque por Na_2SO_4 a probabilidade de descalcificação do C-S-H é menor, uma vez que o cátion Na^+ não altera a estrutura deste composto.

Para a concentração de ataque elevada (Na_2SO_4 – 45426ppm) toda a portlandita formada na hidratação do cimento CP II-Z-32 foi consumida no ataque, segundo os resultados da TG. Entretanto observou-se que o teor de sulfato combinado deste cimento CP II-Z-32 continua crescendo de forma similar ao observado no caso do cimento Classe G (Figura 43), o que pode ser ao menos parcialmente explicado pelo aumento do teor de portlandita com o tempo observado na amostra de referência (Figura 29). Entretanto a quantidade absoluta de SO_3 combinado é muito próxima para os três cimentos (Figura 43), enquanto a quantidade de portlandita é bastante diferente entre eles (Figura 29). Mesmo no caso onde a portlandita formado entre os 3 e 28 dias contribui para o aumento do SO_3 combinado, o valor total de SO_3 combinado é elevado para o CP II-Z-32. Neste caso a descalcificação do C-S-H fica caracterizada quando analisado também o resultado de DRX, onde há queda de intensidade no pico secundário (intensidade 80%) referente ao C-S-H (Tabela 26).

Apesar do halo de amorfização entre $22^\circ 2\theta$ e $41^\circ 2\theta$ não ter sido afetado pelo ataque, o valor do pico secundário (intensidade 80%) do C-S-H diminuiu em intensidade com o

ataque, o que pode indicar a ocorrência de descalcificação do *C-S-H* no cimento CP II-Z-32 (Tabela 26). Já os demais cimentos não sofreram descalcificação do *C-S-H*, pois o ataque não degradou 100% da portlandita, o que garantiu fonte de Ca^{+} no meio para a ocorrência das reações químicas deletérias. Consistentemente não existe diminuição do pico secundário do *C-S-H* com o ataque (Tabela 26).

Estes resultados levam à conclusão de que a suscetibilidade de cimentos compostos ao ataque por sulfatos é maior devido à baixa quantidade de portlandita presente, que normalmente é atacada primeiro. Os resultados da Tabela 26 mostram apenas que o volume de *C-S-H* é reduzido para o cimento CP II-Z-32, cuja quantidade de portlandita formada é pequena, entretanto quando analisados conjuntamente com os resultados da Tabela 27 mostram que o *C-S-H* é degradado com o tempo, como consequência da escassez de portlandita, que se esgota devido ao ataque. Para os demais cimentos, que não possuem adição mineral (Classe G e Especial), não se detectou descalcificação do *C-S-H* pela DRX.

Tabela 26 – Intensidade dos picos principal (intensidade 100%) e secundário (intensidade 80%) do C-S-H nos difratogramas dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 atacados 28 dias por Na₂SO₄ (2810 e 45426ppm).

Solução de ataque	Posição do pico	Intensidade (pico do C-S-H)		
		Cimento Classe G	Cimento Especial	Cimento CP II-Z-32
Pico principal (intensidade 100%) – sobreposto ao pico da portlandita				
Branco	28,8°2Th	599	641	574
Na ₂ SO ₄ – 2810ppm	28,8°2Th	606	596	497
Na ₂ SO ₄ – 45426ppm	28,8°2Th	563	535	433
Pico secundário (intensidade 80%) – isolado				
Branco	39,8°2Th	203	215	287
Na ₂ SO ₄ – 2810ppm	39,8°2Th	205	221	253
Na ₂ SO ₄ – 45426ppm	39,8°2Th	203	218	236

Tabela 27 – Intensidade do pico secundário (intensidade 80%) do C-S-H nos difratogramas do cimento CP II-Z-32 atacado a 65°C.

Idade de ataque	Posição do pico	Solução de ataque				
		branco	Na ₂ SO ₄ 2810ppm	Na ₂ SO ₄ 45426ppm	MgSO ₄ 2810ppm	MgSO ₄ 54424ppm
Pico secundário (intensidade 80%) – isolado						
3 dias	39,8°2Th	248	303	243	306	229
7 dias	39,8°2Th	244	303	256	275	240
28 dias	39,8°2Th	287	253	236	256	188

5.4.3. Correlação entre os resultados de SO_3 e TG

As reações do ataque por sulfatos implicam que se formam etringita, gipsita (no ataque por Na_2SO_4) e brucita (no ataque por $MgSO_4$) a partir da decomposição da portlandita. Sendo assim os valores medidos de portlandita consumida (por TG) e SO_3 combinado (por análise química) devem apresentar correlação. Para o ataque por $MgSO_4$ (2810ppm) ao cimento Classe G, o valor de portlandita consumida aos 28 dias de ataque foi considerado espúrio, uma vez que não corresponde à tendência esperada em função dos mesmos resultados para 3 e 7 dias, além de não ter sido acompanhada por variação equivalente na quantidade de sulfato combinado. Este valor não foi considerado na verificação de correlação entre estes dois parâmetros.

Conforme pode ser observado na Figura 47 cerca de 62% da variação da Portlandita pode ser explicada pela variação no SO_3 combinado.

Segundo as equações (Eq. 3) ou (Eq. 7) uma molécula de Na_2SO_4 ou $MgSO_4$ reage com uma molécula de $Ca(OH)_2$. A mesma comparação, em massa, significa que para cada 1g de SO_3 combinado na reação química, é necessário haver consumo de 0,7g de CaO (combinado como portlandita). Entretanto os resultados apresentados na Figura 47 mostram que para cada 1g de SO_3 combinado na reação química, houve consumo de 4,3g de CaO , um valor seis vezes maior que o estimado pela estequiometria das reações.

Esta acentuada diferença deve estar relacionada às diferenças entre as condições de envelhecimento, onde as amostras de referência ficaram imersas em solução saturada de cal, enquanto que as amostras atacadas ficaram imersas na solução de sulfato correspondente. A lixiviação de $Ca(OH)_2$ para a solução de ataque não saturada pode explicar a discrepância. Uma vez na solução o $Ca(OH)_2$ pode precipitar, sendo posteriormente lixiviado pela lavagem prévia à determinação do SO_3 . Outra possibilidade é o $Ca(OH)_2$ em solução reagir com o SO_3 , precipitando pequenas partículas de sulfato de cálcio que podem ter sido perdidas no processo de eliminação do sobrenadante.

Figura 47 – Correlação para o ataque por $MgSO_4$ (2810ppm) e Na_2SO_4 (2810 e 45426pm) entre o teor de sulfato combinado determinado por análise química via úmida e a portlandita consumida no ataque, para os cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32. A quantidade de portlandita consumida foi calculada a partir dos resultados de perda de massa da TG na base de não voláteis.

5.5. Conclusões sobre a Suscetibilidade ao Ataque por Sulfatos

Vários estudos mostram que o ataque por sulfatos ocorre de forma diferente, dependendo do sal de ataque. Conseqüentemente os compostos deletérios formados também variam. O mecanismo de ataque do ânion SO_4^{2-} é o mesmo, entretanto os cátions atuam de forma diferente, sendo que no ataque por Na_2SO_4 o cátion Na^+ não tem ação agressiva, enquanto que no ataque por $MgSO_4$ o cátion Mg^{2+} reage com os compostos hidratados do cimento. Estes mecanismos citados foram confirmados pelos resultados de DRX, onde o produto final do ataque foi a etringita, para o Na_2SO_4 , e a gipsita, brucita e etringita no ataque por $MgSO_4$. Para a formação dos compostos deletérios citados, houve consumo da portlandita formada na hidratação, detectada pela DRX e TG.

Segundo os resultados de DRX o $MgSO_4$ foi mais agressivo à estrutura cimentícia, pois em alta concentração não foram detectados picos referentes à portlandita, e outros compostos hidratados como a hidrogranada e outros aluminatos. Nos resultados de TG para a alta concentração houve maior consumo de portlandita no ataque por $MgSO_4$, que pode ser atribuído também à maior agressividade deste sal de ataque, ou ainda à maior solubilização do $Ca(OH)_2$ para a solução de sulfato não saturada.

Os três cimentos estudados apresentaram diferenças mínimas na composição química e mineralógica. Destaca-se a maior quantidade de C_4AF presente no cimento Classe G e a adição pozolânica no cimento CP II-Z-32. O composto anidrido C_3A e o teor de Al_2O_3 presentes nos cimentos, pouco influenciaram na suscetibilidade ao ataque, uma vez que as quantidades presentes nos cimentos foram próximas. Da mesma forma a influência do teor de álcalis, na suscetibilidade ao ataque, também foi tênue uma vez que as quantidades presentes nos cimentos foram próximas, incapazes de alterar o arranjo cristalino do C_3A .

A maior quantidade de C_4AF presente no cimento Classe G conferiu ao mesmo menor suscetibilidade aos sulfatos, confirmada pelos resultados de SO_3 combinado. A diferença entre os cimentos foi pequena (menor SO_3 combinado no cimento Classe G), mas consistente, sendo observada nas diferentes condições de ataque.

A adição mineral incorporada ao cimento CP II-Z-32 conferiu ao mesmo menor quantidade de portlandita formada na hidratação, mostrado pelos resultados de DRX e TG, e maior quantidade de $C-S-H$ formado na hidratação, segundo os resultados de DRX. Apesar da menor quantidade de portlandita formada (quase a metade do observado para nos demais cimentos) os valores de SO_3 combinado foram próximos entre os três cimentos, o que leva a crer que o ataque por sulfatos continua mesmo na ausência de portlandita, consumindo Ca^{+} de outras fontes, como o $C-S-H$, gerando a descalcificação deste composto resistente da pasta de cimento hidratada. Esta descalcificação foi confirmada pelos resultados de DRX, onde se observou para o cimento CP II-Z-32, redução na intensidade do pico secundário do $C-S-H$, além da redução do halo de amorfização referente ao mesmo composto. Os resultados apresentados mostram que cimentos compostos apresentam maior suscetibilidade ao ataque por sulfatos uma vez que possuem menor quantidade de portlandita formada na hidratação, que é atacada primeiro, protegendo compostos resistentes como o $C-S-H$.

Os mecanismos de ataque mostram que a portlandita formada na hidratação está diretamente relacionada com o ataque por sulfatos. Os resultados de correlação entre o teor de SO_3 combinado e a quantidade de portlandita consumida no ataque, comprovam a correlação. A correlação encontrada foi de 62%, entretanto a quantidade de portlandita consumida foi aproximadamente 6 vezes maior do que o esperado, segundo as reações químicas envolvidas. Esta grande diferença se deve a diferenças nas condições de envelhecimento das amostras, que favoreceu a lixiviação do $Ca(OH)_2$ para a solução de ataque, sendo eliminado na lavagem prévia à determinação do SO_3 combinado. Esta lixiviação pode ocorrer na prática, mas certamente em menor escala devido a menor superfície específica de ataque, embora a maior taxa de renovação das soluções agressivas presentes no meio ambiente favoreça a lixiviação, uma vez que não há a saturação do meio. Devido a provável ocorrência de lixiviação do $Ca(OH)_2$, o SO_3 combinado parece ser um indicador mais adequado da taxa de ataque.

Os resultados dos ensaios de sulfato combinado dos cimentos Classe G, Especial e CP II-Z-32 foram essenciais para que fossem atingidas as conclusões sobre o ataque por sulfatos. Através desta técnica foi possível observar que a taxa de ataque tem correlação direta com a degradação da portlandita somente na faixa onde há disponibilidade da mesma. Quando não há disponibilidade de portlandita, o ataque continua a partir da decomposição do $C-S-H$, conforme observado pela DRX e SO_3 combinado. A DRX tem menor sensibilidade, mas os resultados obtidos por esta técnica foram importantes na observação das alterações ocorridas na pasta de cimento hidratada, como a formação de etringita, brucita, gipsita e a descalcificação do $C-S-H$. A TG também tem importância por ser uma técnica quantitativa, além de ser mais sensível. Por esta técnica foi possível quantificar a quantidade de portlandita consumida no ataque, além de observar a presença de brucita mesmo em baixa concentração no ataque por $MgSO_4$. Entretanto esta técnica não é eficaz na observação de alterações no $C-S-H$, etringita e gipsita, por haver sobreposição da perda de voláteis no gráfico.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho é uma proposta de metodologia para ser empregada na verificação da suscetibilidade de cimentos ao ataque por sulfatos. Depois de realizada uma ampla revisão da bibliografia, pode-se afirmar que a metodologia é uma inovação introduzida neste estudo, não tendo sido referenciado nos trabalhos consultados.

Este desenvolvimento decorreu da necessidade de analisar diretamente a reatividade do cimento ao sulfato e ao magnésio. Os estudos tradicionais são realizados em corpos-de-prova onde parâmetros como porosidade e geometria dos corpos-de-prova é que determinam o avanço da reação. A baixa superfície específica nestes corpos-de-prova reduz significativamente a taxa de reação, dificultando as conclusões no curto prazo. Já os pós, produzidos pela moagem dos corpos-de-prova previamente ao ataque, possuem área superficial muito superior o que resulta em uma maior taxa de reação.

A metodologia é promissora pois (pontos fortes do método):

- os resultados do ataque podem ser visíveis em curto espaço de tempo, permitindo decisões mais rápidas;
- reações de degradação ficam muito mais evidentes, pois nos corpos-de-prova de grandes dimensões o ataque vai depender da difusão e os efeitos dependem do tamanho do CP;
- as reações químicas de degradação são medidas diretamente pelo sulfato combinado;
- não sofre interferências relativas à qualidade da matriz cimentícia, como porosidade e permeabilidade, cujos efeitos poderiam alterar significativamente os resultados;

- não sofre interferência da diferença entre a geometria de corpos-de-prova.

O método, tal como aqui empregado, apresenta algumas limitações, como todos os métodos:

- falta de correlação dos resultados com outros métodos de grande aceitação e com degradação de estruturas em condições reais de uso;
- falta de um índice, ou faixa de valores de sulfato combinado, que serviria como critério de aceitação ou classificação dos cimentos estudados;
- necessidade de grande controle no manuseio das amostras para evitar a carbonatação e perda de finos, o que afetaria os resultados;
- ocorrência de grande lixiviação de portlandita devido a grande área superficial o que diminui a representatividade do resultado obtido;
- necessidade de maior controle de área superficial, granulometria e homogeneidade da amostra;

Finalmente, é necessário rever as concentrações de ataque, particularmente no caso do teor elevado de sulfato de magnésio, onde ocorreu a precipitação superficial que dificultou a lavagem, enquanto que o teor mais baixo não apresentou grande reatividade nos cimentos analisados.

6.1. Métodos de Monitoramento do Ataque

O ensaio de teor de sulfato combinado consiste em uma determinação direta da intensidade da reação com o sulfato, seguindo uma metodologia comum em química analítica clássica: (a) lavagem da amostra para remoção dos sulfatos adsorvidos nas superfícies, sem que a mesma seja contaminada por CO_2 atmosférico; (b) determinação do sulfato combinado por cloreto de bário. Os dados fornecidos pelo método foram coerentes e com pouca variabilidade, garantindo a confiabilidade, e permitindo a análise comparativa para verificação da suscetibilidade dos diferentes cimentos.

Apesar dos bons resultados, o método de determinação do sulfato combinado por análise química via úmida exige mão de obra especializada, além de ser demorado e ter custo relativamente elevado. Assim, é interessante discutir mais detalhadamente outros métodos de determinação do sulfato combinado.

Para a identificação das alterações nas fases hidratadas do cimento, as combinações de ensaios de TG e DRX se revelaram adequadas para uma interpretação mais acurada do experimento.

A TG apresentou resultados quantitativos satisfatórios, relativos às diferentes fases presentes, no entanto alguns resultados apresentaram variabilidade (lote com amostras de 7 dias de ataque) devido à pouca quantidade de amostra utilizada. A limitação observada na forma de execução do experimento adotada (aquecimento a taxa de 10°C/min) ocasionou em sobreposição dos picos de decomposição da gipsita, etringita e *C-S-H* (~50 a ~225°C) em um pico único em torno de 125°C. Assim, o ataque que leve à decomposição do *C-S-H* e leve à formação de etringita, pode resultar em pouca ou nenhuma variação de perda de massa nesta faixa. Uma solução que deveria ser investigada é a redução da taxa de aquecimento na faixa em questão para aumentar a resolução, combinada com a interpretação por software de deconvolução de picos. Neste mesmo ensaio é interessante a utilização de cadinho com capacidade de massa acima de 0,5g (cerca de 20 vezes superior a empregada) de forma a garantir a representatividade da amostra. A TG, por outro lado, é o método mais adequado para acompanhar de forma quantitativa a evolução do teor de portlandita e brucita, que participam diretamente das reações expansivas.

O ensaio de DRX se revelou muito útil, e embora não seja quantitativo, a análise da evolução da contagem de cada pico revelou algumas tendências importantes. Com o surgimento de sistemas que reduzem o tempo de realização da difração de até 2 horas para alguns minutos, este ensaio passa a ser ainda mais interessante e competitivo. Deve ser considerado um ensaio padrão nestes estudos, apesar de não detectar a presença de fases minoritárias (menos do que aproximadamente 5%) ou mal cristalizadas.

A hipótese que fundamentou a adoção do método de massa específica por picnometria de hélio foi que o ataque alteraria substancialmente a massa específica dos grãos, pois as fases etringita são extremamente ricas em água. Descontados dados espúrios, o resultado obtido na temperatura de 65°C à pressão atmosférica, revelou que a massa específica permanece constante, ou seja, o incremento no volume é proporcional ao incremento de massa. Assim, nesta temperatura, a taxa de reação pode ser medida

adequadamente pela diferença de massa, sendo dispensável a medida de variação de volume (expansibilidade).

6.2. Resultados Obtidos

6.2.1. Identificação dos compostos deletérios

A identificação dos compostos deletérios formados realizou-se pela análise dos resultados de DRX e TG. No ataque por sulfato de sódio os dados de literatura dizem que há formação de gipsita, que reage com os aluminatos formando etringita como produto final do ataque. Nos resultados de DRX foram identificados somente picos referentes à etringita, que confirmam este composto como produto final do ataque. Não foram identificados picos referentes à gipsita, nem mesmo nas primeiras idades. Outra forma de formação de etringita citada na bibliografia é a partir do monossulfoaluminato formado na hidratação, entretanto não pôde ser confirmada uma vez que nas amostras de referência não foram identificados picos referentes ao monossulfoaluminato, talvez por estar presente em quantidade menor que 5%. No ataque por sulfato de magnésio a ação do íon Mg^{2+} gera formação de brucita e descalcificação do *C-S-H*, para formação de *M-S-H*, segundo a literatura. A etringita também é relatada como produto do ataque e, além disso, vários estudos relatam a gipsita como um dos produtos finais do ataque. Estes mecanismos citados foram confirmados com os resultados de DRX e TG, sendo identificada a brucita e gipsita nas amostras atacadas, além da etringita e descalcificação do *C-S-H*, observada pelos resultados de DRX. Entretanto os resultados de DRX não mostraram picos referentes ao *M-S-H*, talvez por estar presente em quantidade inferior à 5%.

6.2.2. Influência da composição do cimento

A caracterização dos cimentos estudados foi feita por uma técnica confiável (método Rietveld) e muito mais precisa que o cálculo potencial de Bogue; sendo observado que os três cimento estudados apresentaram composição química e mineralógica parecida. O teor de C_3A , cuja influência na suscetibilidade aos sulfatos é grande, foi baixo para os três cimentos, o que indica grande resistência aos sulfatos. Além disso, a variação na quantidade de C_3A entre os cimentos foi pequena, não influenciando nas diferenças de

suscetibilidade encontradas. A mais importante diferença observada entre os cimentos estudados foi na quantidade de C_4AF , que foi maior no cimento Classe G.

Apesar dos cimentos apresentarem composição química parecida, o método do sulfato combinado apresentou resultados consistentes que mostram que o cimento Classe G é um pouco menos reativo que os demais, sendo atribuído este comportamento ao maior teor de Fe_2O_3 , e conseqüentemente C_4AF , presentes no cimento. Pelas demais técnicas esta diferença não foi notada, uma vez que proximidade na composição química dos cimentos gerou resultados com pouca variação.

Os resultados de sulfato combinado mostraram ainda que para o cimento com adição de material pozolânico (CP II-Z-32), não houve alteração na taxa de ataque (variação do SO_3 combinado) em função da disponibilidade de portlandita. O ataque prosseguiu com taxa semelhante aos demais cimentos (sem adição mineral), mesmo havendo menor disponibilidade de portlandita no cimento CP II-Z-32. Isto, juntamente com a observação da descalcificação do $C-S-H$ pela DRX, comprovam que o ataque por sulfatos não precisa necessariamente da presença de portlandita para prosseguir; mas precisa de fontes de cálcio, que podem ocorrer do $C-S-H$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation C 1012, Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortar Exposed to Sulfate**. Philadelphia, PA, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation C 452, Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate**. Philadelphia, PA, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação do Anidrido Sulfúrico – NBR 5745**. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Preparo, controle e recebimento – NBR 12655**. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da Variação Dimensional de Barras de Argamassa de Cimento Portland Expostas à Solução de Sulfato de Sódio – NBR 13583**. Rio de Janeiro, 1996.

ATKINSON; HEARNE. Mechanistic model for the durability of concrete barriers exposed to sulphate-bearing groundwaters. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** 176, p.149-156, 1990.

BICZÓK, Imre. **Corrosion y proteccion del hormigon**. Bilbao: Ediciones Urmo, 1972.

BONEN, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on portland cement paste: I. Microstructural analysis. **Cement and Concrete Research**, nº22, p.169-180, 1992.

BONEN, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on portland cement paste: II. Chemical and mineralogical analysis. **Cement and Concrete Research**, nº22, p.707-718, 1993.

BROWN, P. B. An evaluation of sulfate resistance of cements in a controlled environment. **Cement and Concrete Research**, nº11, p.719-727, 1981.

BROWN, P. B. Thaumasite formation and other forms of sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, nº24, p.301-303, 2002.

BROWN, P. W.; BOTHE Jr, J. V. The stability of ettringite. **Advances en Cement Research**, nº18, p.47-63, 1993.

CLIFTON, J. R.; FROHNSDORFF, G.; FERRARIS, C. Standards for evaluating the susceptibility of cement-based materials to external sulfate attack, in: J. SKALNY, J. MARCHAND. **Materials Science of Concrete – Sulfate Attack Mechanisms**, American Ceramic Society, Westerville, OH, p.337-355, 1999.

COHEN, M. D. Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements: Schools of thought. **Cement and Concrete Research**, nº13, p.809-813, 1983.

COHEN, M. D.; BENTUR, A. Durability of portland cement – silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. **ACI Materials Journal**, nº85 M3, p.148-157, 1988.

COHEN, M. D.; MATHER, B. Sulfate Attack on Concrete - Research Needs, **ACI Materials Journal**, nº88 M9, p.62-69, 1991

COLLEPARDI, M. A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, nº25, p.401-407, 2003.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R. J. **Cement and Concrete Research**, nº25, p.1237, 1995.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. **Cement and Concrete Composites**, nº25, p.809-818, 2003.

DEUTSCHER, Normenausschuss. **Evaluation of liquids, soils and gases aggressive to concrete**. Berlin, 1969.

DIAMOND, S.; LEE, R.J. Microstructural alterations associated with sulfate attack in permeable concretes, in: J. SKALNY, J. MARCHAND. Material Science of Concrete – Sulfate attack mechanisms, **Am. Cer. Soc.**, Westerville, OH, p.123-174, 1999.

DIVET, L.; RANDRIAMBOLOLONA, R. Delayed ettringite formation: the effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and C-S-H phase. **Cement and Concrete Research**, nº3, p. 357-363, 1998.

DJANIKIAN; João Gaspar. **Cimentos resistentes a sulfatos**. 1963. 123p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1980.

DUNSTAN, E. R. A Spec Odyssey – sulfate resistant concrete for the 1980's. **George Verbeck Symposium on Sulfate Resistance of Concrete**, American Concrete Institute, SP 77, p. 41-62, 1982.

FERRARIS, C. F.; CLIFTON, J. F.; STUTZMAN, P. E.; GARBOCZI, E. J.; Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack. In: L. L. SCRIVENER, J. F. YOUNG. **Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems**, London : E & FN Spon, 1997. p.185-192.

GOBBO, Luciano Andrade. Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld, **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Geociências-USP, 2003, 157 pp.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack: I. Ordinary portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, nº22, p.1027-1038, 1992.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack: III. Sulfate-resisting portland cement: reactions with sodium and magnesium sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, nº25, p.1581-1590, 1995.

GOLLOP, R. S.; TAYLOR, H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack: V. Comparison of different slag blends. **Cement and Concrete Research**, nº26, p.1029-1044, 1996.

HEKAL, E. E.; KISHAR, E.; MOSTAFA, H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. **Cement and Concrete Research**, nº32, p.1421-1427, 2002.

HEWLETT, P. C. **Lea's Cement Chemistry and Concrete**, 4th. Ed., New Yor, NY, Arnold/Willey, 1998.

HOSSAIN, Khandaker M. Anwar. Durability of volcanic ash based blended cement mortars in sulfate and mixed sulfate-chloride evironments. **E-Mat**, /no prelo/.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION. **Draft Amendment to ISO 10426-1:2000(E), Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing**. Berlin, 2000. /no prelo/

IRASSAR, E. F. Sulfate resistance of blended cement: Prediction and relation with flexural strength. **Cement and Concrete Research**, nº20, p.209-218, 1990.

IRASSAR, E. F.; MAIO, A. Di; BATIC, O. R. Sulfate attack on concrete with mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, nº26, p.113-123, 1996.

KHATRI, R. P.; SIRIVIVATNANON, V. Role of permeability in sulphate attack. **Cement and Concrete Research**, nº27, p.1179-1189, 1997.

KLEMM, Waldemar A.; MILLER, F. MacGregor. Plausibility of delayed ettringite formation as a distress mechanism – considerations at ambient and elevated temperatures. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 10th., v.4, Bötterborg, Sweden, 1997. **Anais**, local de publicação: editora, 1997. p4iv059.

KOCH, A.; STEINEGGER, H. **Zement-Kalk-Gips** 7, 317p., 1960.

KURTIS, K. E.; MONTEIRO, P. J. M.; MADANAT, S. M. Empirical models to predict concrete expansion caused by sulfate attack. **ACI Materials Journal**, nº97, p.156-161, 2000.

LAWRENCE, C. D. Sulphate attack on concrete. **Mag. Concr. Res.**, v.42, p.153, 1990.

MANGAT, P. S.; EL-KHATIB, J. M. Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete. **Cement and concrete Research**, nº22, p.1089-1100, 1992.

MARCIANO, Zuleica A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio.** 1993. 202p. Dissertação – Universidade de São Paulo. 1993.

MEHTA, P. K. Evaluation of sulfate-resisting cements by a new test method. **ACI Materials Journal**, p.72-40, 1975.

MEHTA, P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, nº13, p.401-406, 1983.

MEHTA, P. K. In: Material Science of Concrete II, Jan Skalny ed., **American Ceramic Society**, p.102-130, 1992.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto –Estrutura, propriedades e materiais**, 1994, Ed. Pini, 573 pp.

MORALES et al. Improving the Sulfate Resistance Performance of API cement Class A upon Appropriate Slurry Design, **SPE 81000**, 2003

ODLER, I.; GASSER, M. Mechanism of sulfate expansion in hydrated portland cement. **Journal of American Ceramic Society**, nº71, p.1015-1020, 1988.

ODLER, I.; JAWED, J. Expansive reactions in concrete, in: J. SKALNY, J. MARCHAND, **Material Science of Concrete II**, Am. Cer. Soc., Westerville, OH, 1989.

OLIVEIRA, Cláudia T. A. **Água do poro de pastas de cimentos de escória.** 2000. 162p. Ph.D. Tese – Universidade de São Paulo. 2000.

PING, X.; BEAUDOIN, J. J. Mechanisms of sulfate expansion: I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. **Cement and Concrete Research**, nº22, p.631-640, 1992.

QUANBING, Yang; XUELI, Wu; SHIYUAN, Huang. Concrete deterioration due to physical attack by salt crystallization. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 10th., v.4, Böterborg, Sweden, 1997. **Anais**. p4iv032.

SANTHANAM, Manu. **Studies on sulfate attack: mechanisms, test methods, and modeling.** 2001. 275p. Ph.D. Tesis – Purdue University. 2001.

SANTHANAM, Manu; COHEN, Menashi. D.; OLEK, Jan. Sulfate attack research – whither now? **Cement and Concrete Research**. nº31, p.845-851, 2001.

SANTHANAM, Manu; COHEN, Menashi D.; OLEK, Jan. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 1. Summary of experimental results. **Cement and Concrete Research**, nº32, p.915-921, 2002.

SANTHANAM, Manu; COHEN, Menashi D.; OLEK, Jan. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, nº33, p.341-346, 2003.

SCHNEIDER, U; CHEN, S.W. The chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete subjected to stress corrosion. **Cement and Concrete Research**, n°. 4, p. 509–522, 1998

SKALNY, J.; PIERCE, J. Sulfate attack issues, in: J. SKALNY, J. MARCHAND, **Material Science of Concrete – Sulfate attack mechanisms**, Am. Cer. Soc., Westerville, OH, p.49-64, 1999.

SOROUSHIAN, Parviz; ALHOZAIMY, Abdulrahman. Correlation between fly ash effects on permeability and sulfate resistance of concrete. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 9th., New Delhi, 1992. **Anais**. P.196-202.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, W. C.; BOGUE, R. H. A sulfate susceptibility test for Portland cements. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, n°45, p.223-231, 1950.

TIAN, B.; COHEN, M. D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? **Cement and Concrete Research**, n°30, p.117– 123, 2000.

TIKALSKY, Paul J.; ROY, Della; SCHEETZ, Barry. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. **Cement and Concrete Research**, n°32, p.1239-1246, 2002.

ZHOU, Q., GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. **Cement and Concrete Research**, n°31, p.1333-1339, 2001.

ZHOU, Q., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F. P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. **Cement and Concrete Research**. 2003 /no prelo/

ANEXO A – RESULTADOS DE DRX

ANEXO B – RESULTADOS DE TG