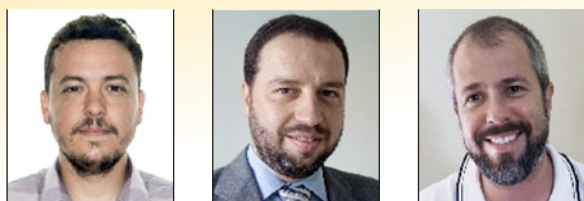


Evaluation of the SR Portland cement against sodium and magnesium sulfate attack: a physical and comparative analysis of mortars

Avaliação do cimento Portland RS frente ao ataque por sulfato de sódio e magnésio: uma análise física e comparativa em argamassas



D. J. DE SOUZA^a
diegojesusdesouza@hotmail.com

M. H. F. MEDEIROS^b
medeiros.ufpr@gmail.com

J. HOPPE FILHO^c
juarez.hoppe@gmail.com

Abstract

Sulfate attack is a term used to describe a series of chemical reactions between sulfate ions and hydrated compounds of the hardened cement paste. Thus, the chemical composition of the binders used is important for the durability of the structure against this aggressive agent. The objective of the present research is to evaluate the influence of sodium and magnesium sulfates on physical properties (linear expansion, flexure tensile strength, and compressive strength) of mortars composed by SR cement (CP V - ARI RS), as commercially sold in Brazil. The results indicate that SR cement complies the requirements established by Brazilian standards, as to chemical composition and resistance to sodium sulfate. However, for magnesium sulfate, SR cement was harmful to mortars mainly in mechanical.

Keywords: durability, sulfate attack, sodium sulfate, magnesium sulfate.

Resumo

O ataque por sulfatos é um termo usado para descrever uma série de reações químicas entre íons sulfato e compostos hidratados da pasta de cimento endurecida. Deste modo, a composição química dos aglomerantes utilizados é de suma importância para a durabilidade da estrutura frente a este agente agressivo. O presente trabalho objetiva a avaliação das propriedades físicas (expansão linear, resistência à tração na flexão e de resistência à compressão) de argamassas compostas por cimento do tipo RS (CP V – ARI RS), conforme comercialmente vendido no Brasil, frente ao ataque por sulfatos de sódio e de magnésio. Os resultados indicam que o cimento RS cumpre as exigências estabelecidas por norma, quanto à composição química e quanto à resistência ao sulfato de sódio. Porém, para o sulfato de magnésio, o cimento RS foi prejudicial às argamassas, principalmente nas avaliações de resistências mecânicas. Indicando que este cimento RS não é uma boa opção para exposição ao $MgSO_4$.

Palavras-chave: durabilidade, ataque por sulfatos, sulfato de sódio, sulfato de magnésio.

^a University of Ottawa, Department of Civil Engineering, Ottawa, ON, Canada;

^b Federal University of Paraná, Graduate Program in Civil Construction Engineering, Curitiba, PR, Brazil;

^c Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centre of Exact Sciences and Technologies, Barreiras, BA, Brazil.

1. Introdução

A deterioração do concreto pode ser causada por aspectos físicos, químicos ou uma combinação destes. O ataque por sulfatos é um termo usado para descrever uma série de reações químicas entre íons sulfato e compostos hidratados da pasta de cimento endurecida. Em comparação com outras reações químicas agressivas, os sulfatos são os mais danosos ao concreto quando presentes na forma de gases ou líquidos [1][2][3][4].

De acordo com Brown [5], a forma clássica de ataque por sulfatos, associado à formação de gipsita e formação de etringita secundária, é a forma mais comum de ataque por sulfatos, é resultante da difusão de íons sulfato, oriundo de uma fonte externa, que interage com os produtos hidratados do cimento que compõem a massa cimentante, como por exemplo: hidróxido de cálcio, formando gipsita; e, aluminatos, formando etringita. Estes dois produtos são mais volumosos (cerca de 1,2 a 2,2 vezes) que os produtos iniciais da reação de hidratação do cimento e, como consequência, há a geração de tensões internas na pasta, o que poderá ocasionar expansão, fissurações e decorrente deterioração [3][6].

São vários os estudos que apontam que soluções de $MgSO_4$ são mais agressivas que soluções de Na_2SO_4 para a mesma concentração [2][7][8][9][10][11]. Isto porque na solução de sulfato de sódio a reação com os produtos hidratados do cimento ocorre com os ânions SO_4^{2-} , e, sua principal reação é com o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, formando gipsita, e quando há também a interação da gipsita com aluminatos, há a formação de etringita [8], enquanto que o cátion Na^+ interage com o OH^- liberado na formação da gipsita, o que ocasiona em um aumento do pH da solução, que pode servir como catalizador da reação deletéria [9]. Enquanto que para a solução de sulfato

de magnésio, além da reação com os ânions SO_4^{2-} , há também reação com os cátions Mg^{2+} . Desta forma, o $MgSO_4$ tem sua reação com o $Ca(OH)_2$ formando brucita ($Mg(OH)_2$), gipsita; etringita (na interação com fases aluminatos), e, também com as estrutura C-S-H, onde há a descalcificação do silicato de cálcio hidratado e formação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H), que possui baixa capacidade de ligação e nenhuma propriedade cimentante [12][13].

De acordo com a ABNT NBR 5.737 [14], para um cimento Portland ser considerado resistente a sulfatos, o mesmo deve atender a algumas limitações, como por exemplo:

- Teor de C_3A do clínquer deve ser igual ou inferior a 8% e cujo teor de adições carbonáticas seja igual ou inferior a 5% da massa do aglomerante total;
- Teor de escória de alto-forno entre 60% e 70% (para cimentos Portland de alto-forno);
- Teor de materiais pozolânicos entre 25% e 40% (para cimentos Portland pozolânicos).

A referida norma estabelece como forma de obtenção do teor de C_3A no clínquer a equação de Bogue (Eq. 1).

$$(C_3A) = 2,650 \cdot (Al_2O_3) - 1,692 \cdot (Fe_2O_3) \quad (1)$$

Onde:

(Al_2O_3) e (Fe_2O_3) são teores das referidas fases contidas somente no clínquer.

A partir do momento em que a concentração de SO_4^{2-} é elevada, em termos de ataque por sulfatos, teores de C_3A inferiores a 9% comumente apresentam bom desempenho quanto à resistência aos sulfatos, antagônico a teores superiores a 12%. Enquanto que na faixa entre estes valores mencionados, o comportamento do cimento é variável [15].

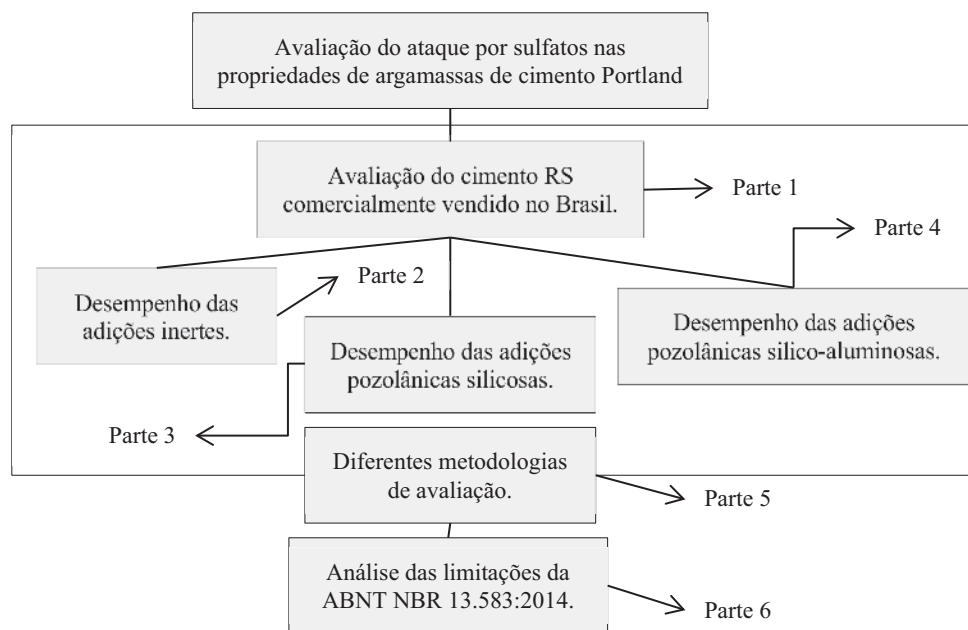


Figura 1

Divisão do projeto de avaliação do ataque por sulfatos nas propriedades de argamassas de cimento Portland

Tabela 1

Composição química dos cimentos CPV – ARI e CPV – ARI RS

Aglomerante	Análise química (%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CaO livre	Res. insolúvel	Perda fogo
CPV-ARI	59,36	16,27	5,06	2,77	4,63	5,30	1,06	1,46	0,67	3,43
CPV-ARI RS	55,40	20,10	4,80	3,50	5,60	2,80	1,00	–	0,90	5,97

Teores de C₃A dos cimentos estudados (de acordo com a Eq. 1): CPV – ARI: 8,72%; CPV – ARI RS: 6,80%.

Tosun-Felekoglu [16], por exemplo, apresenta resultados de amostras com diferentes teores de C₃A (4,6% e 11,2%) e adição de filer calcário (0%, 5%, 10%, 20% e 40% em substituição parcial do cimento), expostos tanto ao sulfato de magnésio quanto ao de sódio, em duas diferentes temperaturas (5 e 20 °C). A autora conclui que a deterioração das amostras foi muito mais significativa em concretos contendo teores de C₃A na faixa de 11,2% em ambas as soluções, e, isto se tornou ainda mais crítico em condições nas quais há maiores teores de substituições do cimento Portland por filer calcário. Isto porque, segundo a autora, com o aumento do teor da adição fora aumentada a permeabilidade das amostras, principalmente em baixas idades, e, somando a este fato houve um aumento na formação de taumasita que fora agravada em baixas temperaturas. Um resultado semelhante fora obtido por Hosack e Thomas [17] usando cimentos com teores moderados de C₃A (8-9%) e elevados (11-12%) e adição de filer calcário.

Tikalsky *et al.* [15] afirmam que, conforme a relação (C₃S)/(C₂S) do clínquer aumenta maior será a formação de *portlandita* na hidratação, o que, pode deixar o concreto mais suscetível ao ataque por sulfatos. Nesta mesma linha, Bellmann e Stark [18] Lothenbach *et al.* [19] alegam que há uma resistência maior ao ataque por sulfatos em cimentos com baixa relação Ca/Si, o que, também ocasiona uma menor formação de Ca(OH)₂ na hidratação. Todavia, segundo Taylor [20], cimentos contendo adições pozolânicas, o que, de modo geral, reduz a quantidade livre de hidróxido de cálcio, podem tornar o concreto mais suscetível ao ataque por sulfatos de magnésio, pois, este tipo de sulfato pode reagir com o C – S – H, o qual apresenta menor degradação quando da presença de Ca(OH)₂, devido ao controle do pH.

Segundo Skalny *et al.* [2], o C₄AF pode produzir etringita, entretanto em uma taxa consideravelmente menor do que o C₃A, podendo, deste modo, um cimento com baixa relação C₃A / C₄AF tornar-se menos expansivo.

O presente trabalho é a primeira parte de um projeto de avaliação do ataque por sulfatos nas propriedades físico-químicas de compostos de cimento Portland, desenvolvido na Universidade Federal do Paraná (Figura 1).

Deste modo, o presente artigo tem como objetivo a avaliação

do desempenho de propriedades físicas (expansão dimensional linear, resistência à tração na flexão e de resistência à compressão) de argamassas compostas por cimento do tipo Resistente aos Sulfatos (CPV – ARI RS), conforme comercialmente são vendidos no Brasil, frente ao ataque por sulfatos de sódio e de magnésio. A abordagem do problema implicará na manipulação de duas variáveis independentes, o tipo cimento Portland estudado (CPV – ARI e CPV – ARI RS) e a solução agressiva de exposição das argamassas, em modelos de procedimentos técnicos experimentais, que buscam a detecção quantitativa e qualitativa dos resultados.

2. Materiais e programa experimental

Com intuito de detectar a influência do tipo de cimento no grau de ataque por sulfatos de sódio e de magnésio, a presente pesquisa tem como preocupação central, avaliar a interferência dos íons sulfato nas propriedades físicas intrínsecas ao objetivo proposto.

2.1 Materiais utilizados

a) Aglomerantes (CPV – ARI e CPV – ARI RS)

A escolha destes aglomerantes fora devido suas composições serem de, basicamente, clínquer, gipsita e filer calcário, sendo os cimentos comerciais com maior quantidade de clínquer do mercado brasileiro. Assim, não há influência de qualquer adição mineral no sistema de referência a ser avaliado, a não ser do teor de material carbonático permitido por norma. Menciona-se ainda que este tipo de cimento (CPV – ARI) é muito empregado na indústria de pré-moldados de concreto no Brasil devido, particularmente, a sua capacidade de alto ganho de resistência inicial. A utilização do cimento Portland do tipo CPV – ARI RS foi também por este ser vendido comercialmente como resistente aos sulfatos.

Para caracterização dos cimentos foram utilizados os ensaios de perda ao fogo de acordo com os critérios da ABNT NBR NM 18 [21]; Massa específica utilizando o frasco de Le Chatelier, com capacidade volumétrica de 250 cm³ [22]. Tendo em vista que a referida norma específica que o líquido a ser utilizado não reaja quimicamente com os materiais estudados e que, deva ter densidade igual ou superior a 0,731 g/cm³, optou-se então, pela utilização de querosene para realização dos ensaios com cimento Portland; Área específica Blaine foi determinada fazendo uso do permeâmetro de Blaine [23].

Foram realizados também análises químicas por Fluorescência de raios-X e distribuição granulométrica a laser utilizando uma faixa de medição de 0,04-500 µm.

Tabela 2

Características físicas dos cimentos

Aglomerante	Características físicas	
	Blaine (cm ² /g)	Massa específica (g/cm ³)
CPV – ARI	4.510	3,13
CPV – ARI RS	5.030	3,11

A Tabela 1 apresenta as composições químicas dos cimentos CP V – ARI e CP V – ARI RS de acordo com os resultados obtidos a partir da fluorescência de raios-X. Já a Tabela 2 apresenta as características físicas dos cimentos.

Quando comparadas as análises químicas de ambos os cimentos utilizados vê-se, para o RS, que o teor de óxido de cálcio é inferior em 3,96%, o teor de SiO_2 aumentou em 3,83%, o teor de alumina é 0,26% inferior, e, por fim, mas não menos importante, o teor de Fe_2O_3 é 0,73% superior. Tais resultados impactam diretamente quanto à capacidade de formação de produtos da hidratação do cimento passíveis de reação com os íons sulfato. Isto porque a diminuição da relação Ca/Si de 3,65 para 2,76 resulta, segundo Bellmann e Stark [18] e Lothenbach *et al.* [19], em um consequente teor de C_3S menor, assim como, uma menor formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, após hidratação.

Neste mesmo sentido, segundo Skalny *et al.* [2] e Tikalsky *et al.* [15], comentam que uma diminuição no teor de alumina e um aumento no de Fe_2O_3 também influenciam positivamente na hidratação, isto porque, segundo os autores haverá uma menor formação de monossulfoaluminato de cálcio hidratado, que está diretamente relacionado à formação etringita secundária.

Entretanto cimentos com baixa quantidade livre de hidróxido de cálcio, pode tornar o concreto mais suscetível ao ataque por sulfatos de magnésio, pois, este tipo de sulfato pode reagir com o C-S-H [20].

Com os resultados da caracterização dos cimentos observou-se que o cimento CP V - ARI enquadra-se fora de norma quanto aos cimentos de alta resistência inicial, pois quanto às determinações químicas referentes ao teor de tri óxido de enxofre, neste caso, o limite estabelecido para um quantitativo de C_3A maior do que 8 % deve ser de no máximo 4,5 %. Porém, na análise química apresentada viu-se que o valor obtido por fluorescência de raios-X foi de 5,3 %. Em paralelo, o cimento RS apresentou teor de C_3A de acordo com os valores preconizados pela ABNT NBR 5.737 [14], logo, de fato pode ser considerado como resistente aos sulfatos.

Por fim, por análise gráfica a partir da distribuição granulométrica mostrada na Figura 2, observa-se que o CP V – ARI apresenta distribuição média das partículas cerca de 1 μm maior ao cimento RS (6 μm para o CP V – ARI e 5 μm para o CP V – ARI RS).

b) Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado para composição do traço das argamassas foi a areia normal brasileira [24]. O uso deste agregado se deve às exigências da NBR 13.583 [25], que orienta a utilização deste material, para que o mesmo pouco influencie nos resultados, haja vista que este agregado é livre de contaminações. Tendo em vista que o objetivo do estudo é analisar a influência das adições minerais no ataque por sulfatos, a escolha deste material se fez necessária.

2.2 Ensaios realizados

A seguir serão apresentados os procedimentos e práticas utilizadas para avaliação do ataque por sulfatos em argamassas, tais como, preparo de amostras para ensaios em argamassa; preparo das soluções de exposição; exposição das amostras de argamassa; ensaios de variação dimensional linear e resistência à compressão.

a) Preparo de amostras para ensaios em argamassa

O grau do ataque por sulfatos em argamassas foi analisado, de modo geral, por dois principais grupos, sendo eles:

- Grupo 1: composto por 24 corpos de prova com dimensões de 25 mm x 25 mm x 285 mm (destinados às avaliações de expansão linear), divididos em 2 composições e 3 soluções de exposição final;
- Grupo 2: composto por 72 corpos de prova com dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm destinados às avaliações de resistências à compressão e divididos em 2 composições e 3 soluções de exposição final.

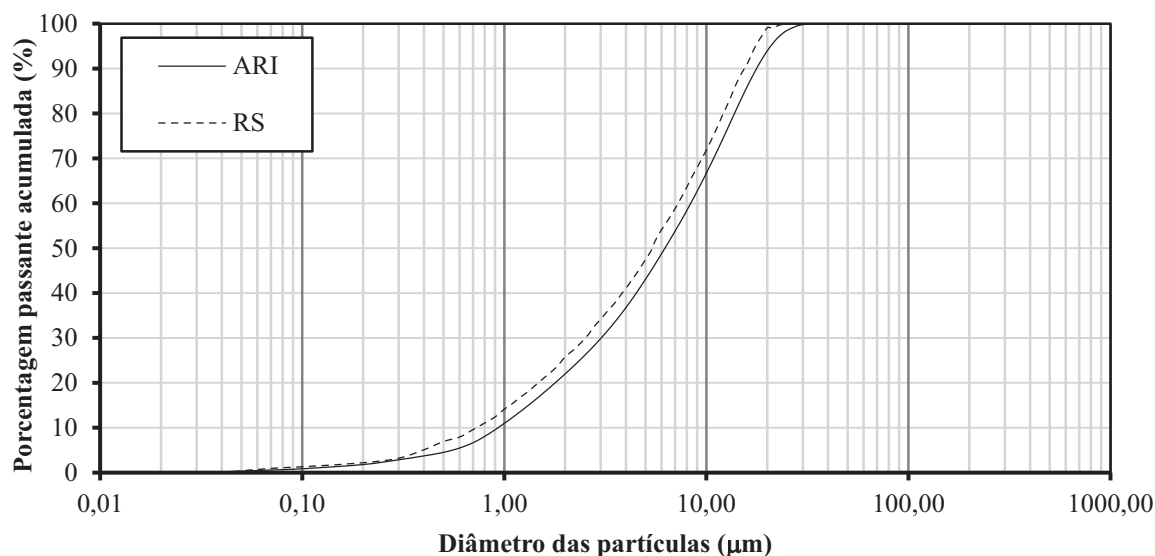


Figura 2
Distribuição granulométrica dos aglomerantes utilizados

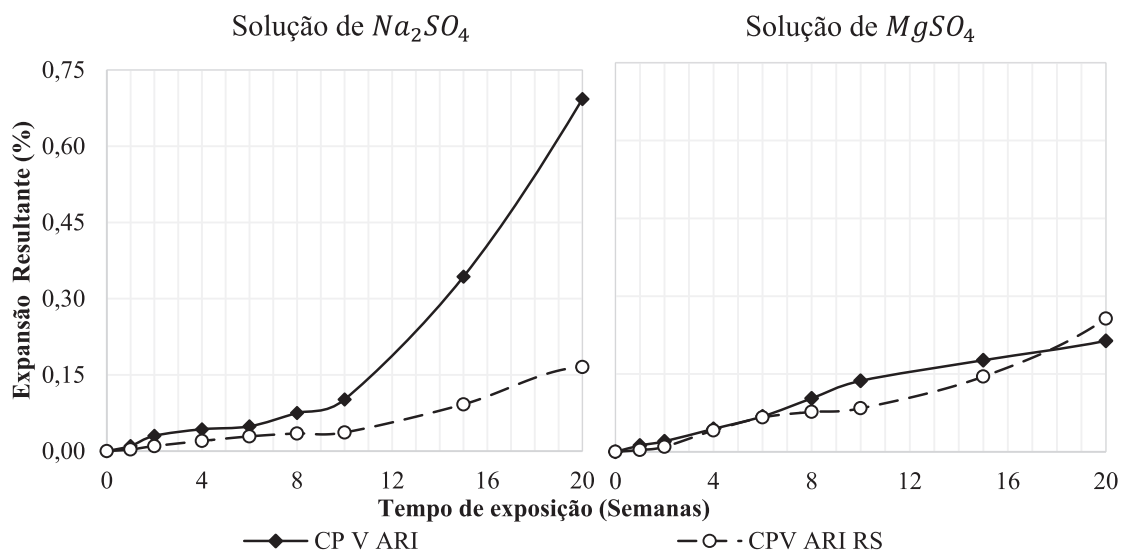


Figura 3 Expansão resultante das séries expostas por um período de 20 semanas nas soluções de sulfato de sódio e sulfato de magnésio

Ambos os grupos de corpos de prova foram expostos em três soluções distintas, $xH_2O + Na_2SO_4$, $xH_2O + MgSO_4$ e $xH_2O + Ca(OH)_2$, desta forma, ensaios para avaliação do ataque por sulfatos puderam ser distribuídos conforme a dimensão dos CP's.

A composição do traço das argamassas seguiu as recomendações da NBR 13.583 [25]. Considerando que os materiais que compõem o agregado miúdo e a água de amassamento foram as mesmas utilizadas para ambas as composições o que difere as séries analisadas então, é, somente, o cimento utilizado CP V – ARI (ARI) e CP V – ARI RS (RS).

Após a moldagem, realizada de acordo com a ABNT NBR 7.215 [26] foram moldados os corpos de prova e levados aos procedimentos de cura recomendados pela ABNT NBR 13.583 [25], porém o período de exposição às soluções finais foi prolongado de 42 para 140 dias.

b) Preparo das soluções de exposição

Após os dois procedimentos de cura inicial [25], os corpos de prova foram imersos nas soluções finais, agressivas ou de referência, onde permaneceram por 140 dias conforme supracitado. A concentração de sulfato de sódio anidro utilizada foi de 100 g de Na_2SO_4 /L de solução [25], logo, devido à massa molar do sódio, enxofre e oxigênio define-se que a concentração de SO_4^{2-} é de 67.630 ppm (67,63 g/L). A partir da fixação deste resultado, por estequiometria, elaborou-se a solução de sulfato de magnésio, ou seja, o teor de sulfato em solução ficou fixado em 6,76% por litro. A relação volume de solução/volume de amostras foi fixada em 4,0/1,0, [25].

c) Variação dimensional linear

A avaliação da variação dimensional linear seguiu as recomendações da NBR 13.583 [25], porém, com tempo de exposição prolon-

gado. Sendo assim, terminados os períodos de cura inicial (48 h) e cura intermediária (12 dias), as barras tiveram seus comprimentos mensurados com auxílio de pórtico metálico equipado com relógio comparador de resolução de 0,001 mm para que então, fossem expostas às soluções finais.

Com a exposição das amostras nas soluções, as leituras para acompanhamento da variação dimensional linear foram realizadas após 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20 semanas de exposição. Para tanto as amostras foram posicionadas no pórtico metálico, sempre com a mesma face voltada para cima, e a leitura que fora anotada, refere-se a menor identificada pelo aparelho após giro de 360° da barra. A expansão ou retração individual das barras é dada pela diferença entre o valor medido no tempo de exposição correspondente e a leitura inicial, dividido pelo seu comprimento inicial e multiplicado por 100.

d) Resistência à tração na flexão e à compressão

Os ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão ocorreram em tempos de exposição das barras às soluções finais de 0; 2; 6; 10; e, 20 semanas. Seguiram-se as recomendações da ABNT NBR 13.279 [27] e os ensaios foram realizados em uma prensa com capacidade de carga de 100 kN. Comenta-se que foram realizados os ensaios de resistência à tração na flexão nas barras anteriormente aos de compressão.

Para o ensaio de resistência à tração na flexão a velocidade de aplicação de carga foi de 50 ± 10 N/s até a ruptura, assim, a resistência foi calculada acordo com a ABNT NBR 13.279 [27].

No ensaio de resistência à compressão foram utilizados 6 corpos de prova oriundos do rompimento de 3 amostras no ensaio de tração. A velocidade de aplicação de carga foi constante de 505 ± 5 N/s até a ruptura, assim, a resistência foi calculada de acordo com a ABNT NBR 13.279 [27].

3. Resultados e discussões

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados, inicialmente a variação dimensional linear das barras de argamassa e posteriormente os resultados de resistência à compressão.

3.1 Análise da variação dimensional linear das barras de argamassa

A metodologia de discussão seguirá da seguinte maneira, serão abordadas inicialmente as variações causadas para tempo de exposição de 42 dias (6 semanas), tendo como foco da discussão o período limite de exposição da qual a NBR 13.583 preconiza, independentemente da referida norma não abordar a imersão em sulfato de magnésio. Posteriormente, serão discutidos os comportamentos das séries de forma individual para o período prolongado de até 140 dias de exposição. Assim, a Figura 3 apresenta o desenvolvimento da expansão resultante ao longo dos 140 dias de exposição para ambas às soluções agressivas, sulfato de sódio e sulfato de magnésio.

Cabe comentar que a NBR 13.583 [25] não especifica um valor ao qual se pode considerar uma composição resistente, ou não, ao sulfato de sódio, pois se trata apenas de uma análise comparativa. Todavia, segundo Marciano [28], composições com expansão resultante igual ou inferior a 0,030% ao 42º dia de exposição (6 semanas) podem ser consideradas resistentes ao sulfato de sódio. Porém, tendo em vista que teor de sulfatos em solução foi mantido constante em 6,76% por litro, observou-se que somente a série

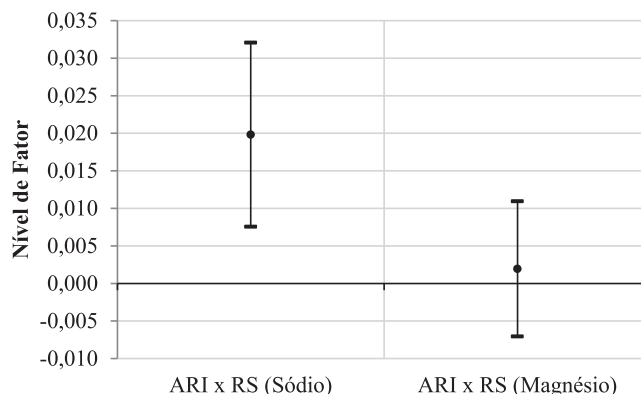


Figura 4

Análise comparativa entre os resultados médios, teste de Tukey, para 6 semanas de exposição entre as séries estudadas, para nível de significância de 5%

RS exposta ao sulfato de sódio apresentou resistência (expansão igual a 0,029%), considerando o limite de 0,030%.

Em contrapartida, ainda considerando 42 dias de exposição (6 semanas), a série RS não obteve o mesmo desempenho quanto à exposição ao sulfato de magnésio, assim como as amostras de ARI. De modo geral, as séries resultaram em uma expansão 1,8 vezes, em média, superiores às imersas em solução de Na_2SO_4 . Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o MgSO_4 possui solubilidade 5 vezes maior que o Na_2SO_4 e, em paralelo, o SO_4^{2-} possui uma influência maior na massa molar do sulfato de

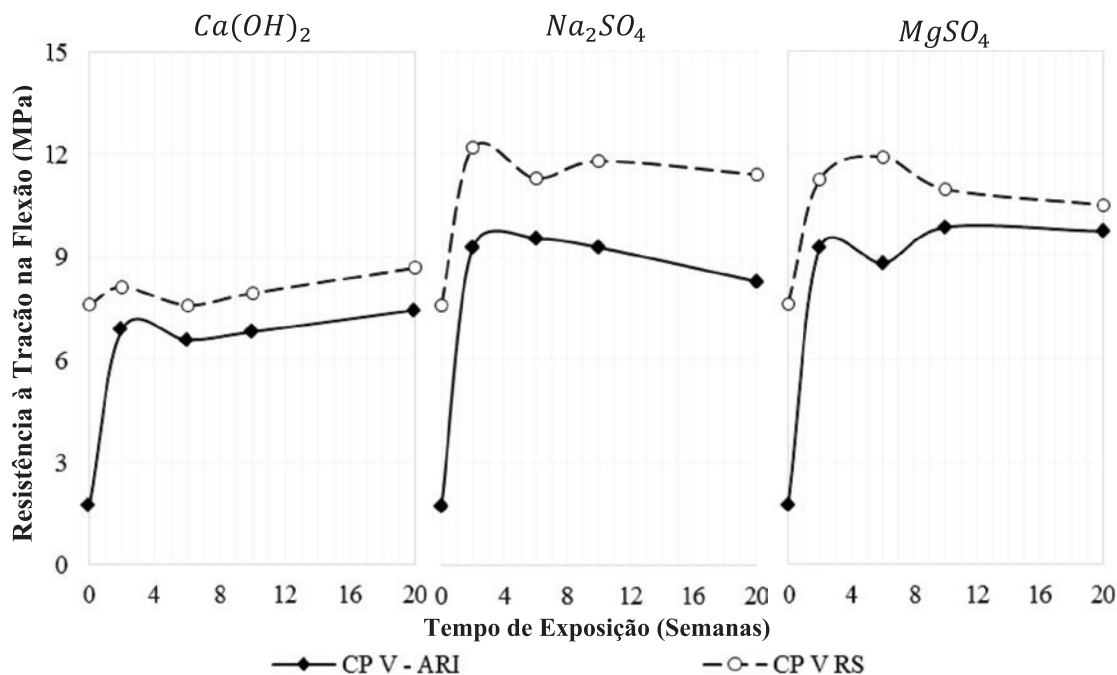


Figura 5

Resistência à tração na flexão para as séries de amostras ao longo de 20 semanas de exposição às três soluções finais ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$, Na_2SO_4 e MgSO_4)

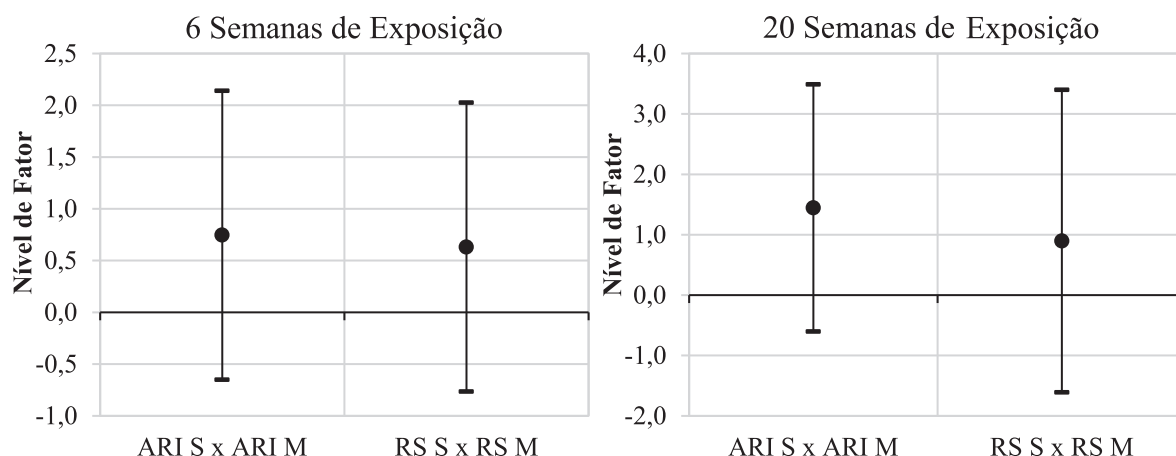


Figura 6 Análise comparativa entre médias (teste de Tukey para nível de significância de 5%) de mesmas séries para soluções agressivas distintas (S – sulfato de sódio e M – sulfato de magnésio) para 6 e 20 semanas de exposição

magnésio. Portanto, disponibilizando uma quantidade maior de íons sulfato, cerca de 6,7 vezes (valor pode ser obtido por estequiometria simples), para interação com as barras de argamassa. A análise comparativa entre os resultados médios, teste de Tukey, para 6 semanas de exposição, podem ser vistos na Figura 4. Assim, deve-se comentar que na referida análise, as séries podem ser consideradas estatisticamente equivalentes quando expostas ao sulfato de magnésio, assim, a tomada de decisão fica a critério dos benefícios econômicos e não técnicos para este caso. Porém, um comportamento distinto pode ser observado em solução de sulfato de sódio, pois se vê que a substituição do cimento CP V – ARI pelo comercialmente vendido como resistente aos sulfatos (CP V – ARI RS) de fato trás vantagens técnicas quanto à exposição ao sulfato de sódio, afinal, este último trouxe uma expansão resultante 40,8% inferior ao outro tipo de cimento.

Na análise para 140 dias de exposição (20 semanas), na comparação entre ambas as séries, observa-se que a CP V – ARI apresentou expansão 4,2 vezes superior à RS para exposição ao Na_2SO_4 por 20 semanas. A explicação para este comportamento tange as constatações do trabalho de Tikalsky *et al.* [15], que afirmam que a diminuição da relação $(C_3A)/(C_4AF)$ retarda o processo de expansão, tendo em vista que a produção de etringita a partir do C_4AF ocorre em períodos de tempo muito superiores ao do C_3A . Desse modo, os resultados obtidos norteiam tais afirmações, pois esta relação passa de 1,04 (CP V – ARI) para 0,64 (CP V – ARI RS), e, de fato, a expansão foi inferior de um cimento para o outro. Contudo,

a variação da solução agressiva não caminha tão intimamente com as alterações desta relação, pois este comportamento não se repetiu para o caso de exposição ao sulfato de magnésio.

3.2 Variação de resistência à tração na flexão

Para Marciano [28], a resistência à tração não é um bom parâmetro para acompanhamento da degradação ocasionada pelo ataque por sulfatos, seja para resistência à tração na flexão como na de compressão diametral, principalmente para ensaios de curto período de exposição.

Todavia, Biczók [1] e Irassar [29] comentam que adotando o ensaio de resistência à tração na flexão observa-se que a variação da resistência aumenta com o tempo de exposição do ataque, até um ponto limite, a partir do qual se inicia um decréscimo da mesma. E, de acordo com Irassar [29], pode-se extrair desta tendência parabólica, o tempo de início da microfissuração das amostras o que, segundo o autor, condiz com o ponto no qual há a mudança no sinal do coeficiente angular, logo, onde a derivada é igual a zero.

Desta forma, a Figura 5 apresenta os resultados de resistência à tração na flexão para as séries de amostras ao longo de 20 semanas de exposição às três soluções finais.

De maneira geral, a influência das soluções agressivas favoreceu o aumento da resistência de tração na flexão das amostras estudadas. Neste mesmo sentido, vê-se também que ambas as soluções agressivas mostraram comportamento semelhante nas

Tabela 3

Tempo para início da fissuração das amostras expostas às soluções de Na_2SO_4 and MgSO_4

Tempo de início da microfissuração (semanas)				
Série	Solução	$\frac{dy}{dt} = 0$	Solução	$\frac{dy}{dt} = 0$
ARI	Sulfato de sódio	3,69	Sulfato de magnésio	11,00
RS		7,98		5,50

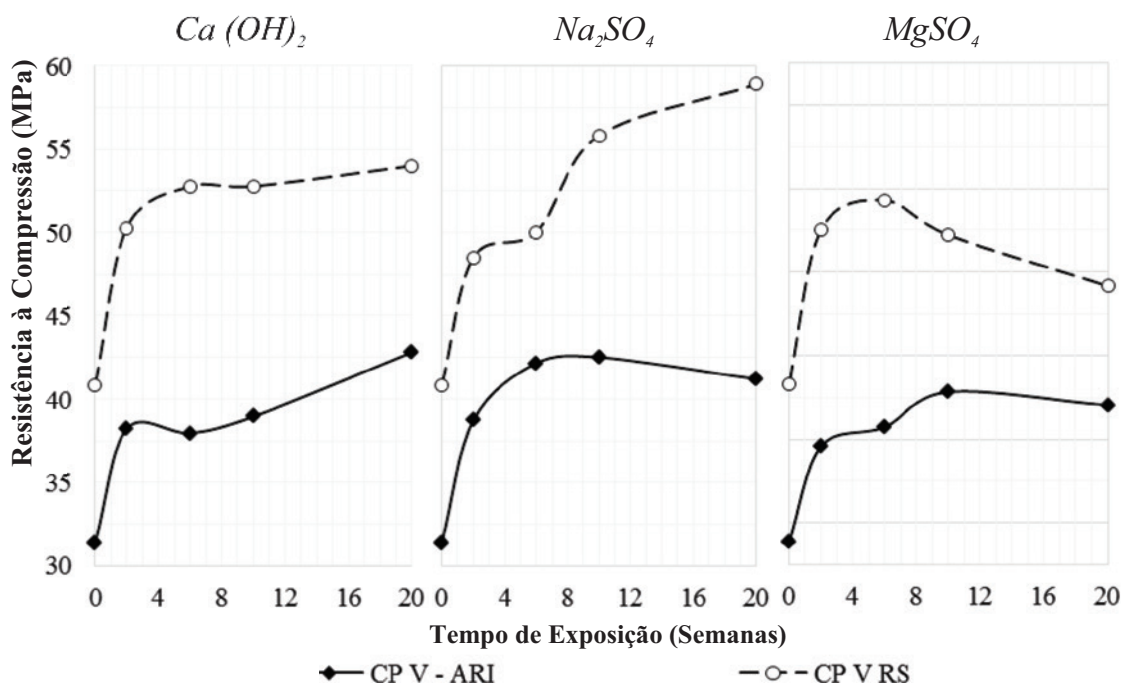


Figura 7

Resistência à compressão para as séries de amostras ao longo de 20 semanas de exposição às três soluções finais ($Ca[OH]_2$, Na_2SO_4 e $MgSO_4$)

amostras de acordo, por exemplo, com os resultados obtidos por Huang *et al.* [30]. Todavia, no presente trabalho, tais comportamentos podem, inclusive, ser considerados estatisticamente semelhantes, conforme pode ser visto com a Figura 6 que mostra o teste de Tukey para análise comparativa entre médias de mesmas séries para soluções distintas.

Seguindo o raciocínio de Irassar [29], vê-se na Figura 5 que as amostras expostas à solução de hidróxido de cálcio, de maneira geral, obtiveram uma tendência de aumento da resistência em função do tempo, mesmo que apresentando algumas variações em 6 e 10 semanas. Desta maneira, pressupõe-se que as barras não manifestaram fissurações, como era de se esperar, haja vista que as argamassas permaneceram em condições ideais de cura. Em contrapartida, quando sujeitas às soluções agressivas, viu-se, de fato, conforme

o autor supracitado, uma tendência de aumento da resistência ao longo do tempo até certo ponto ao qual se inicia a microfissuração. Portanto, buscou-se obter a equação polinomial mais representativa para cada uma das séries e então obteve-se os pontos aos quais suas derivadas primeira igualam-se à zero, conforme Tabela 3.

Observa-se que o tempo de início da microfissuração foi diferenciado para as duas composições estudadas. A série de referência (ARI) apresentou um início de degradação para exposição ao sulfato de sódio inferior à exposição ao sulfato de magnésio. Indicando, neste caso, que o Na_2SO_4 fora mais agressivo a esta composição. As argamassas compostas por cimento RS apresentaram comportamento oposto à série de referência. Ou seja, apresentou retardo no início da degradação frente ao sulfato de sódio, porém acelerou a degradação quando exposto ao sulfato de magnésio.

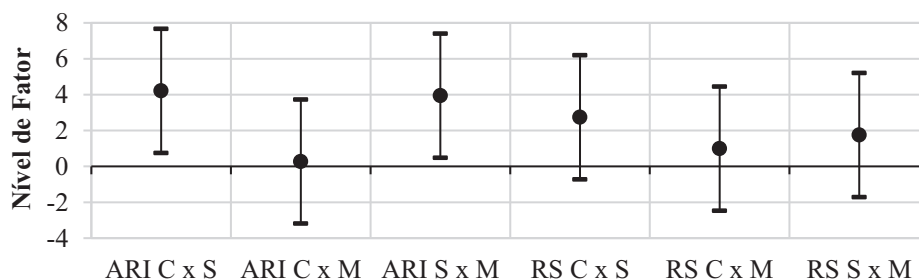


Figura 8

Análise comparativa entre médias de resistência à compressão (teste de Tukey para nível de significância de 5%) de mesmas séries para soluções agressivas distintas (C - hidróxido de cálcio, S - sulfato de sódio e M - sulfato de magnésio) para 6 semanas de exposição

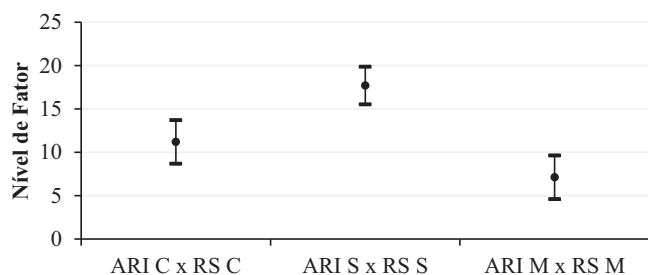


Figura 9

Análise comparativa entre médias de resistência à compressão (teste de Tukey para nível de significância de 5%) entre as séries ARI e RS para soluções agressivas distintas (C – hidróxido de cálcio, S – sulfato de sódio e M – sulfato de magnésio) para 20 semanas de exposição

Contudo, a escala associada aos valores obtidos não condizem, de forma direta, ao grau do ataque por sulfato para cada uma das amostras, entretanto, a obtenção do tempo de fissuração mostrou-se valiosa para determinação do início da degradação pelas soluções agressivas.

3.3 Variação de resistência à compressão

Muitas das bibliografias estudadas, inclusive a ABNT NBR 13.583[25] têm como foco na avaliação do ataque por sulfatos, apenas a expansão linear. Desta forma, para tornar a avaliação do grau do ataque mais abrangente, decidiu-se analisar a variação da resistência à compressão de corpos de prova em função do ataque por sulfato. Neste mesmo norte, muitos autores [1] [2][8] [31][33][34] comentam que a resistência à compressão é um parâmetro essencial e de grande importância a ser considerado quanto ao grau do ataque por sulfatos.

Desse modo, na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos de resistência à compressão para as séries estudadas e expostas por 6 semanas (42 dias) para cada uma das soluções de

imersão: referência ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$); sulfato de sódio (Na_2SO_4); e, sulfato de magnésio (MgSO_4).

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão para 42 dias de exposição apresentaram semelhança entre a influência das soluções finais para 6 semanas ensaiadas. Neste mesmo norte, para a avaliação desta atuação semelhante das soluções em baixos tempos de exposição, a Figura 8 mostra o resultado do teste de Tukey realizado para comparação de equivalência dentre mesmas séries, porém expostas às soluções distintas. E a similaridade de comportamento entre as amostras leva a acreditar que a solução de imersão não influi nos resultados de resistência à compressão para períodos curtos de exposição.

Para 20 semanas de exposição, vê-se que as composições químicas dos cimentos utilizados impactam diretamente nos resultados relacionados ao ataque por sulfatos. Exemplo disso, a relação Ca/Si dos cimentos variou de 3,65 (CP V – ARI) para 2,76 (CP V – ARI RS), e, neste sentido, segundo Tikalsky *et al.* [15], Bellmann e Stark [18] e Lothenbach *et al.* [19], a diminuição desta relação implica em redução no teor de portlandita após a hidratação, consequentemente, segundo os autores, isso torna a composição mais resistente ao sulfato de sódio. Opostamente, para o sulfato de magnésio, segundo Santhanam *et al.* [8] e Taylor [20] tal redução resulta em uma composição mais suscetível ao ataque. Desta forma, para ambos os casos, o que se viu foi, justamente, um comportamento das amostras conforme informações obtidas na literatura.

Na comparação direta entre os resultados obtidos para cada um dos cimentos utilizados, pode ser visto com a Figura 9, que a alteração dos aglomerantes hidráulicos possui significativa influência nos resultados de resistência à compressão e variação de resistência para soluções de sulfato de sódio e de magnésio.

Para a exposição da série CP V – ARI às soluções agressivas, de modo geral, houve redução nas resistências de compressão para 20 semanas de interação, podendo, inclusive, ser consideradas estatisticamente equivalentes. Logo, conclui-se que a interação, seja do Na_2SO_4 ou do MgSO_4 , obteve o mesmo comportamento para o CP V – ARI (Figura 8). A diferença mais relevante para esta série fora entre as soluções de CH e sulfato de magnésio, onde

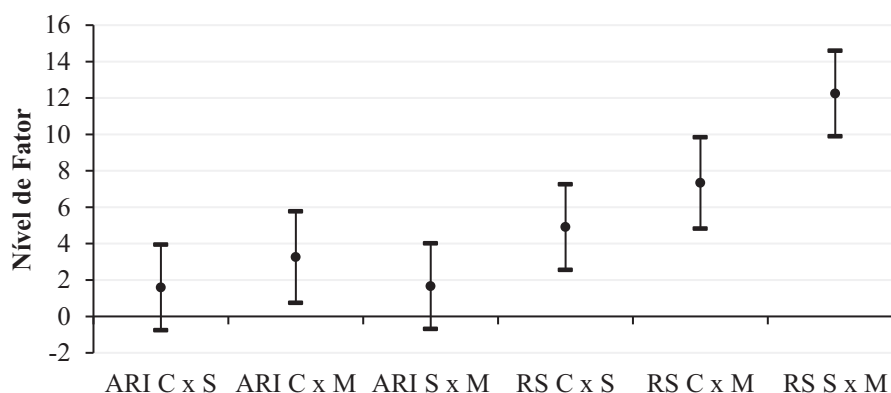


Figura 10

Análise comparativa entre médias de resistência à compressão (teste de Tukey para nível de significância de 5%) entre as séries de mesma composição para soluções agressivas distintas (C – hidróxido de cálcio, S – sulfato de sódio e M – sulfato de magnésio) para 20 semanas de exposição

houve uma perda de resistência mais acentuada para a solução de $MgSO_4$, enquanto que para a solução de CH a resistência manteve-se estável.

Por outro lado, o mesmo não ocorrera com o cimento do tipo RS, o que se vê para este caso, são comportamentos antônimos para ambas as soluções agressivas. Ao longo das 20 semanas de exposição o comportamento individual de cada série distingue-se expressivamente entre ambas as soluções agressivas, indicando, mais uma vez, que os cátions associados aos íons sulfato também influenciam no grau do ataque. Por exemplo, vê-se que a série RS apresenta em 20 semanas, quando exposta ao $MgSO_4$, uma elevada redução de resistência à compressão, com perda de 17,9% quando comparada com o resultado de resistência à compressão para exposição ao hidróxido de cálcio, isto corresponde a uma perda de 7,4 MPa. Esta variação, segundo Skalny *et al.* (2002) e Lee *et al.* (2005) está associada à decomposição dos cristais de C-S-H, e, consequente, composição de estruturas M-S-H, que possuem pouca, ou nenhuma característica aglomerante e de resistência [2][31].

Desta forma, estes resultados condizem com a teoria e experimentos analisados na bibliografia [8][32][33] a perda de resistência é muito mais significativa do que a expansão propriamente dita de amostras expostas ao ataque por sulfato de magnésio.

Resultados estes, que possuem informações importantes no que tange a degradação frente ao ataque por sulfatos, principalmente quando se faz um paralelo com estruturas reais, haja vista que estas sempre são projetadas a partir da resistência característica do concreto.

Ao mesmo tempo, tamanha degradação não foi observada para expansão dimensional linear, logo, conclui-se que parametrizar o ataque por sulfatos apenas pelo comportamento unidimensional pode ocasionar em erros na tomada de decisão para definição dos materiais a serem utilizados.

Por outro lado, quando analisados os resultados para exposição ao sulfato de sódio, o que pode ser visto é um aumento de 9,1% na resistência à compressão, equivalente a um ganho de 4,9 MPa. Ao mesmo tempo, conforme discutido anteriormente, a RS obteve baixa expansão, logo, fazendo um paralelo entre estes resultados, o que pode levar a conclusões de que, houve de fato, interação com os íons sulfato, entretanto, não de grau elevado. Porém, este não é, na realidade, um bom resultado. Considerando que na análise comparativa entre médias para a interação das soluções em uma mesma composição de argamassa (Figura 10), mostra que a série RS para exposição ao CH e ao sulfato de sódio, apresentou comportamento diferenciado. Logo, a solução de Na_2SO_4 influenciou nos resultados, levando em consideração as afirmações feitas por Biczók [1] e Ouyang *et al.* [34]. Os autores comentam que amostras expostas à solução de sulfato de sódio, em um momento inicial do desenvolvimento do ataque, têm sua resistência aumentada. Também neste sentido, Ouyang *et al.* [34] analisando o ganho de dureza superficial do concreto expostos ao Na_2SO_4 obtiveram aumentos significativos de resistência nas primeiras idades, e uma perda abrupta para tempos de exposição maiores. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os poros das argamassas são preenchidos por cristais formados com reações de sulfatos, aumentando sua compacidade. Entretanto, estes cristais continuam a ganhar volume até o momento, no qual,

passam a fissurar a matriz cimentante, sendo este o ponto cuja perda de resistência se inicia.

Assim sendo, a avaliação do tempo de microfissuração, conforme visto nos resultados de resistência à tração na flexão corroboram estas afirmações. Ou seja, houve indícios de que o processo de degradação das argamassas de cimento RS já se iniciou.

Logo, a avaliação unicamente da variação dimensional linear pode levar a conclusões errôneas de que, o ataque por sulfato de magnésio, não gera grandes deteriorações no concreto, argamassas ou pastas, quando comparado em um mesmo período de tempo para solução de Na_2SO_4 . Todavia, tais resultados obtidos mostram uma realidade contrária, levando a crer que a análise do ataque por sulfatos pode ser insuficiente quando avaliado apenas pela variação dimensional linear. O que contrapõem, por exemplo, o preconizado pela NBR 13.583 [25].

4. Conclusões

Comprovou-se que as composições químicas dos cimentos influenciam diretamente no grau do ataque por sulfatos, todavia, de forma antagonista para as soluções agressivas utilizadas. Neste sentido, notou-se que a relação C_3S/C_2S do clínquer possui influências opostas para ambas às soluções de sulfato. Quanto maior tal relação, mais vulnerável o cimento estará ao Na_2SO_4 , enquanto que para o $MgSO_4$, a relação torna-se mais prejudicial quanto menor for seu valor. Nada obstante, verificou-se que a diminuição da relação C_3A/C_4AF amortizou o processo de expansão para exposição ao Na_2SO_4 , haja vista que a produção de etringita a partir do C_4AF ocorre em períodos de tempo muito superiores ao do C_3A . Porém, esta relação possui pouca influência quando analisado o ataque por sulfato de magnésio.

O cimento estudado, vendido no mercado brasileiro como resistente aos sulfatos mostrou-se, de fato, resistente ao ataque por sulfato de sódio, cumprindo todas as exigências requeridas por norma.

Porém, quando avaliado de forma mais ampla, observou-se que o sulfato de sódio influenciou os resultados de resistência à compressão e tração na flexão das argamassas compostas por cimento RS, indicando, principalmente, que há probabilidade de degradação e perda de durabilidade, porém para maiores tempos de exposição do que os que foram analisados.

Todavia, o mesmo não ocorrera para exposição ao sulfato de magnésio, pois o cimento RS apresentou degradação prematura, no que tange ao início da microfissuração, quando comparada à referência. E, ao mesmo tempo, apresentando uma expressiva perda de resistência à compressão. Logo, indicando que o cimento resistente aos sulfatos não é uma boa opção em se tratando da exposição ao $MgSO_4$.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná (DCC-PPGECC-UFPR), da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), da Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6. Referências bibliográficas

- [1] BICZÓK, I. La corrosión del hormigon y su proteccion. Tradução de: ASENSI, E. J.D. 1. ed. Bilbao, Espanha: URMO, 1972.
- [2] SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. Sulfate Attack on Concrete. 1. ed. Londres: SPON PRESS, 2002.
- [3] AI-AKHRAS, N. M. Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, p. 1727 – 1734, 2006.
- [4] NEVILLE, A.; BROOKS, J. J. *Tecnologia do concreto*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- [5] BROWN, P. B. Thaumaside formation and other forms of sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, p. 301 – 303, 2002.
- [6] HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity. *ACI Materials Journal*, Vol. 90, p. 143 – 151, 1993.
- [7] NEVILLE, A. *Propriedades do concreto*. Tradução de: GIAMUSSO, S. E. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.
- [8] SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 915 – 921, 2002.
- [9] NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, p. 1275 – 1296, 2004.
- [10] BEHFARNIA, K.; FARSHADFAR, O. The effects of pozzolanic binders and polypropylene fibers on the durability of SCC to magnesium sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 38, p. 64 – 71, 2013.
- [11] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto – Microestrutura, propriedades e materiais*. 3 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.
- [12] CHATVEERA, B.; LERTWATTANAURUK, P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, p. 1435 – 1441, 2009.
- [13] COHEN, M. D.; BENTUR, A. Durability of Portland Cement – silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. *ACI Materials Journal*, Vol. 85, p. 148 – 157, 1998.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5737: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.
- [15] TIKALSKY, P. J.; ROY, D.; SCHEETZ, B.; KRIZE, T. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. *Cement and Concrete Research*. Vol.32, p.1239–1246, 2002.
- [16] TOSUN-FELEKOGLU, K. The effect of C3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars. *Construction and Building Materials*. Vol. 36, p.437–447, 2012.
- [17] HOSSACK, A. M.; THOMAS, M. D. A. Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 56, p. 115 – 120, 2015.
- [18] BELLMANN, F.; STARK, J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack. *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, p. 1215 – 1222, 2007.
- [19] LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, p. 1244 – 1256, 2011.
- [20] TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento — Especificação. Rio de Janeiro, 2012.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13583: Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014.
- [26] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.
- [27] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração n flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- [28] MARCIANO, Z. A. N. Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- [29] IRASSAR, E. F. Sulfate resistance of blended cement: Prediction and relation with flexural strength. *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, p. 209 – 218, 1990.
- [30] HUANG, Q.; WANG, C.; YANG, C.; ZHOU, L.; YIN, J. Accelerated sulfate attack on mortars using electrical pulse. *Construction and Building Materials*, vol. 95, p. 875-881, 2015.
- [31] LEE, S. T.; MOON, H. Y.; HOOTON, R. D.; KIM, J. P. Effect of solution concentrations and replacement

- levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, p. 1314 – 1323, 2005.
- [32] DIAB, A. M.; AWAD, A. E. M.; ELYAMANY, H. E.; ELMOATY, A. E. M. A. Guidelines in compressive strength assessment of concrete modified with silica fume due to magnesium sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 36, p. 311 – 318, 2012.
- [33] HEKAL, E. E.; KISHAR, E.; MOSTAFA, H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 1421 – 1427, 2002.
- [34] OUYANG, W.; CHEN, J.; JIANG, M. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. *Construction and Building Materials*, Vol. 53, p. 419 – 424, 2014.