

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FERNANDA BREKAILO

APLICAÇÃO DOS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DE DIFUSÃO NATURAL PARA
CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS SULFATOS NO ESTADO
ESTACIONÁRIO E NÃO ESTACIONÁRIO NO CONCRETO

PONTA GROSSA
2019

FERNANDA BREKAILO

APLICAÇÃO DOS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DE DIFUSÃO NATURAL PARA
CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS SULFATOS NO ESTADO
ESTACIONÁRIO E NÃO ESTACIONÁRIO NO CONCRETO

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia e
Ciência dos Materiais, na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de
concentração: desenvolvimento e
caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

PONTA GROSSA

2019

Brekailo, Fernanda

B835 Aplicação dos ensaios de migração e de difusão natural para cálculo do coeficiente de difusão de íons sulfatos no estado estacionário e não estacionário no concreto / Fernanda Brekailo. Ponta Grossa, 2020.
147 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

1. Ataque externo por sulfatos. 2. Coeficiente de difusão. 3. Migração de sulfatos. I. Pereira, Eduardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

FERNANDA BREKAILO

APLICAÇÃO DOS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DE DIFUSÃO NATURAL PARA
CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS SULFATOS NO ESTADO
ESTACIONÁRIO E NÃO ESTACIONÁRIO NO CONCRETO

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, no Programa de Pós Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais, Área de concentração: desenvolvimento e caracterização de
Materiais.

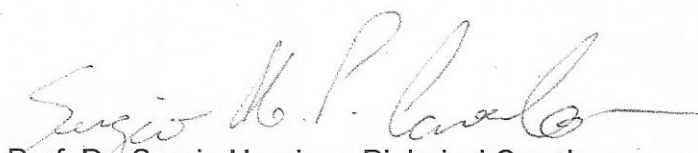
Ponta Grossa, 03 de fevereiro de 2020.



Prof. Dr. Eduardo Pereira – Orientador

Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais

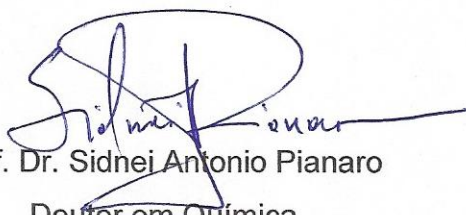
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Sergio Henrique Piliarissi Cavalaro

Doutor em Engenharia da Construção

Loughborough University



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa

À minha mãe, extensão de Deus na Terra, por meio da qual esta experiência terrena me foi proporcionada, e aos que a auxiliam na tarefa de preencher todos meus dias com amor, Tamires e Rafael.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Pereira, pela orientação de forma tão presente, mesmo frente aos outros compromissos com a Universidade. Pela confiança na minha capacidade como pesquisadora ao propor desafios e investir recursos próprios que permitiram a realização desta pesquisa. Agradeço também pelo imensurável incentivo ao longo do meu processo de formação profissional.

Ao professor Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Júnior, da Universidade Federal do Paraná, por toda colaboração e conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Paulo Ubirajara dos Santos e Valdeci Souza de Almeida, aos acadêmicos Marcelo Miranda Farias e Helena Ribeiro Bara e aos professores MSc. Elias Pereira e Sandro Xavier de Campos pelo auxílio inestimável na realização do trabalho experimental.

Ao professores Msc. Patrícia Krüger e Rafael Jansen Mikami, pelas longas conversas, paciência e sororidade. Por estarem sempre dispostos a dividir conhecimento e darem inúmeras palavras de incentivo.

Ao C-LABMU/UEPG, pela cessão de seus laboratórios. Ao professor Sidnei Antônio Pianaro, enquanto coordenador do C-LABMU, e as técnicas Ana Mery de Oliveira, Vanessa Parise Chagury e Rachel Govea da Silva, pela compreensão com as necessidades e restrições da pesquisa e por todo trabalho realizado.

A CAPES, pelo financiamento na forma de bolsas de estudo.

Ao apoio do Grupo Arena, pela cessão de materiais que permitiram a continuidade dos ensaios desta pesquisa.

Além disso, agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa, seus funcionários, corpo docente, direção e administração, pelo trabalho realizado em prol de um ensino superior de qualidade. Nesta pesquisa foram envolvidos professores e

técnicos dos Departamentos de Engenharia de Materiais, Engenharia Civil, Química e Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa e ainda o Departamento de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, mostrando que o trabalho de um pesquisador só é possível com a união de todos em busca do crescimento científico da Universidade pública.

Este trabalho só foi possível pelo apoio e incentivo de diversas pessoas. A estas pessoas, que cruzaram meu caminho nestes anos de pesquisa, que direta e indiretamente fizeram parte desta etapa de minha formação, meus sinceros agradecimentos.

“Busca e acharás; trabalha e produzirás; e dessa maneira serás filho das tuas obras, terás o mérito da sua realização, e serás recompensado segundo o que tiveres feito”
(O Evangelho Segundo Espiritismo).

RESUMO

O concreto pode estar sujeito a diversos processos que causam sua degradação, que podem ter origem em fenômenos físicos, químicos e mecânicos. Entre os processos de deterioração com origem em fenômenos químicos encontra-se o ataque por sulfatos de origem externa. Neste ataque, íons sulfato reagem com os componentes da hidratação do cimento e formam compostos com volume maior que os iniciais, podendo gerar expansão e ruptura do concreto, além de perda de massa e diminuição progressiva da resistência. A fim de compreender-se melhor o processo de transporte destes íons, que envolve o transporte de sulfatos, reações químicas entre o fluido e o sólido e degradação da matriz cimentícia, foram realizados ensaios de difusão e migração de íons sulfato em concreto, estudo esse que atualmente restringem-se em grande parte aos íons cloretos. Os ensaios de migração e difusão de íons sulfatos foram realizados em concreto no estado estacionário e não estacionário para soluções com 5 e 10% de SO_4^{2-} tanto para sulfato de sódio (Na_2SO_4) como de magnésio (MgSO_4). Com os dados obtidos, foi calculado o coeficiente de difusão de concreto para todas situações analisadas. Foi analisado também a microestrutura dos concretos após a difusão/ migração de íons sulfatos por meio das técnicas de porosimetria por intrusão de mercúrio, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura, além de análise da variação de resistência à compressão. O ensaio de migração mostrou-se eficaz em fornecer dados acelerados para sulfatos, apresentando um tempo máximo de 14 dias de duração. Para solução de sulfato de magnésio com 5% de SO_4^{2-} foi possível determinar o coeficiente de difusão estacionário com menor variação, porém com uma diferença de uma ordem de grandeza em relação à difusão natural. Com a solução de sulfato de sódio com 10% de SO_4^{2-} foi possível determinar o coeficiente de difusão não estacionário com menor variação e mesma ordem de grandeza da difusão natural. As amostras do ensaio de migração apresentaram redução na resistência à compressão, na difusão não estacionária houve um aumento de resistência e no ensaio de difusão estacionária praticamente não houve variações. Identificou-se a mesma característica em todas amostras nas imagens de microestrutura e compostos identificados, com exceção da brucita, não identificada no ensaio de difusão estacionária. Não houve padrão no comportamento da porosidade das amostras para uma mesma solução nos diferentes ensaios, nem para o mesmo cátion ou concentração dentro de cada ensaio, evidenciando que o tamanho da amostra e presença ou não de tensão elétrica afetam a cinética do ataque externo por sulfatos.

Palavras-chave: Ataque externo por sulfatos. Coeficiente de difusão. Migração de sulfatos.

ABSTRACT

Concrete may be subject to several processes that cause its degradation, which may originate in physical, chemical and mechanical phenomena. Among the processes of deterioration with origin in chemical phenomena is the sulfates attack of external origin. In this attack, sulfate ions react with the hydration components of the cement and form compounds with a volume greater than the initial ones, being able to generate expansion and rupture of the concrete, besides loss of mass and progressive decrease of the resistance. In order to better understand the transport of these ions, which involves the transport of sulfates, chemical reactions between fluid and solid and the degradation of the cement matrix, tests of diffusion and migration of sulfate ions in concrete were performed, which are currently largely restricted to chloride ions. The sulfate ion migration and diffusion tests were performed in concrete at steady and non-steady-state for solutions with 5 and 10% of SO_4^{2-} for both sodium sulfate (Na_2SO_4) and magnesium (MgSO_4). With the obtained data, the diffusion coefficient of concrete was calculated for all analyzed situations. The microstructure of the concretes after diffusion/migration of sulfate ions was also analyzed by mercury intrusion porosimetry, X-ray diffraction (XDR) and scanning electron microscopy, besides of the variation of compressive strength. The migration test was effective in providing accelerated sulfate results, with a maximum test time of 14 days. For a magnesium sulfate solution with 5% SO_4^{2-} it was possible to determine the stationary diffusion coefficient with the smallest variation, but with an order of magnitude difference from the natural diffusion. With the sodium sulfate solution with 10% SO_4^{2-} it was possible to determine the non-stationary diffusion coefficient with the smallest variation and the same order of magnitude of natural diffusion. The migration tests samples showed a reduction in compressive strength, in non-stationary diffusion there was an increase in resistance and in the stationary diffusion test there were practically no variations. The same characteristic was identified in all samples in the microstructure images and identified compounds, except for brucite, not identified in the stationary diffusion test. There was no pattern in the porosity behavior of the samples for the same solution in the different tests, nor for the same cation or concentration within each test, evidencing that the sample size and presence or absence of electrical voltage affect the kinetics of external sulfate attack.

Keywords: External sulfate attack. Diffusion Coefficient. Migration of sulfates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rede geral de esgotamento sanitário no Brasil – 2004 e 2015.....	21
Figura 2 - Distribuição espacial de empresas industriais no Brasil – 2009.....	21
Figura 3 - Argamassas e concreto deteriorados após ataque físico por sulfato de sódio.....	24
Figura 4 - Ataque físico de sulfato no revestimento de concreto nos túneis da Ferrovia Cheng-Kun, na China.....	25
Figura 5 - Ataque de sulfatos na barragem Fort Peck Dam, rio Missouri, Estados Unidos, 1971	28
Figura 6 - Mecanismo de ataque por sulfato de sódio.....	30
Figura 7 - Microestrutura de amostras de concreto em diferentes tempos de exposição à solução de sulfato de sódio: (a) Etringita aos 90 dias; (b) Etringita aos 180 dias; (c) Etringita aos 270 dias; (d) Gipsita aos 270 dias.....	31
Figura 8 - Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio em função do tempo.....	31
Figura 9 - Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio.....	33
Figura 10 - Micrografia SEM de aglomerados de cristais de brucita formados por ataque da água do mar à argamassa	33
Figura 11 - Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de magnésio em função do tempo.....	34
Figura 12 - Expansão resultante de barras de argamassas expostas por um período de 20 semanas nas soluções de sulfato de sódio e sulfato de magnésio	35
Figura 13 - Variação da porcentagem de hidróxido de cálcio no concreto após o ataque por sulfato de sódio e magnésio.....	36
Figura 14 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio a várias temperaturas.....	37
Figura 15 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de magnésio a várias temperaturas.....	37
Figura 16 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio de várias concentrações	39
Figura 17 - Variação das expansões médias de 180 dias com o conteúdo de cimento C3A para argamassas de cimento Portland imersas em solução de 5% de sulfato de sódio	41

Figura 18 - Relação entre a permeabilidade e o fator água/cimento para pastas de cimento (93% do cimento hidratado).....	43
Figura 19 - Ciclo do ataque por sulfato de sódio no concreto	44
Figura 20 - Aspecto visual de corpos de prova de concreto submetidos ao ataque externo por sulfato de sódio	45
Figura 21 - Diagrama esquemático das condicionantes do processo de transportes de fluidos no concreto	47
Figura 22 - Perfil de concentrações para uma situação de difusão em estado estacionário	50
Figura 23 - Esquema das células de difusão.....	51
Figura 24 - Perfis de concentração para uma situação de difusão em estado não estacionário, tomados em três tempos diferentes	51
Figura 25 - Perfil da concentração de cloretos em amostra de concreto	52
Figura 26 - Representação esquemática dos ensaios de difusão de cloretos: (a) AASHTO T-259; (b) NTBuild 443.....	53
Figura 27 - Perfis de concentração para difusão com e sem reação química	56
Figura 28 - Arranjo experimental da célula do ensaio de migração de íons cloreto	58
Figura 29 - Arranjo experimental usado em testes de migração	60
Figura 30 - Arranjo experimental para ensaio de migração em estado não estacionário	61
Figura 31 - Representação da variação da concentração do compartimento anódico com o tempo durante o ensaio de migração de cloretos	62
Figura 32 - Organograma das etapas do programa experimental.....	68
Figura 33 - Difratograma de raios X da amostra de areia	69
Figura 34 - Curva granulométrica do agregado miúdo	70
Figura 35 - Curva granulométrica do agregado graúdo.....	71
Figura 36 - Abatimento do concreto	73
Figura 37 - Esquema do corte de discos de concreto a partir de corpos de prova cilíndricos segundo UNE 83987 (2012)	76
Figura 38 - Esquema do corte de discos de concreto realizado a partir de corpos de prova cilíndricos.....	77
Figura 39 - Discos de concreto cortados a partir de corpos de prova cilíndricos	77
Figura 40 - Esquema das células de migração	79

Figura 41 - Montagem das células de migração.....	79
Figura 42 - Realização das leituras de condutividade da solução anódica	80
Figura 43 - Detalhes adotados nas células de migração para leitura da tensão efetiva e corrente elétrica	81
Figura 44 - Células de difusão natural estacionária	84
Figura 45 - Esquema do ensaio de difusão não estacionário - ponding	86
Figura 46 - Esquema do corte realizado das faces dos corpos de prova de concreto	86
Figura 47 - Amostras do ensaio de difusão não estacionária – ponding: a) Amostras seladas lateralmente, com reservatório plástico, posicionadas em cima do suporte metálico; b) Reservatório plástico preenchido com a solução de análise e tampados para evitar evaporação da solução	87
Figura 48 - Região de análise: a) Discos de concreto após ensaios de migração e difusão estacionário; b) Corpos de prova após ensaio de difusão não estacionária.....	90
Figura 49 - Absorção de água por capilaridade do concreto utilizado.....	91
Figura 50 - Distribuição de tamanho de poros do concreto de referência	91
Figura 51 - Correlação linear entre condutividade e concentração	92
Figura 52 - Evolução da concentração de sulfatos no compartimento anódico em função do tempo, no ensaio de migração em amostras de concreto	94
Figura 53 - Definição do período estacionário para 5Na no ensaio de migração em amostras de concreto	95
Figura 54 - Definição do período estacionário para 10Na no ensaio de migração em amostras de concreto	96
Figura 55 - Definição do período estacionário para 5Mg no ensaio de migração em amostras de concreto	97
Figura 56 - Definição do período estacionário para 10Mg no ensaio de migração em amostras de concreto	98
Figura 57 - Variação da tensão efetiva em função do tempo no ensaio de migração em amostras de concreto	100
Figura 58 - Variação da corrente elétrica em função do tempo no ensaio de migração em amostras de concreto	101
Figura 59 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de migração em amostras de concreto.....	101

Figura 60 - Solução dos compartimentos após o ensaio de migração	102
Figura 61 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de migração	102
Figura 62 - Resistência à compressão das amostras de concreto – migração	103
Figura 63 - Distribuição de tamanho de poros - migração.....	104
Figura 64 - Porosidade - migração	105
Figura 65 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto – migração de sulfato de sódio	106
Figura 66 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto – migração de sulfato de magnésio	107
Figura 67 - Microestrutura das amostras de concreto - migração de sulfato de sódio:.....	108
Figura 68 - Microestrutura das amostras de concreto - migração de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Mg; e,f,g,h) 10 Mg.....	109
Figura 69 - Evolução da concentração de sulfatos na célula anódica em função do tempo, no ensaio de difusão natural em amostras de concreto	110
Figura 70 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de difusão natural estacionária (células de difusão) em amostras de concreto	111
Figura 71 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de difusão estacionária.....	112
Figura 72 - Resistência à compressão das amostras de concreto – difusão estacionária.....	112
Figura 73 - Distribuição de tamanho de poros - difusão estacionária (células de difusão)	113
Figura 74 - Porosidade – difusão estacionária (células de difusão)	114
Figura 75 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de sódio	115
Figura 76 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio	116
Figura 77 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de sódio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na	117
Figura 78 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Mg; e,f,g,h) 10 Mg	118

Figura 79 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Mg	119
Figura 80 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de difusão natural não estacionária (ponding) em amostras de concreto	120
Figura 81 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de difusão não estacionária.....	121
Figura 82 - Resistência à compressão das amostras de concreto – difusão não estacionária.....	121
Figura 83 - Distribuição de tamanho de poros - difusão não estacionária (ponding)	122
Figura 84 - Porosidade - difusão não estacionária (ponding)	122
Figura 85 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de sódio	123
Figura 86 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de magnésio	124
Figura 87 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de sódio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na	125
Figura 88 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na	126
Figura 89 - Comparação entre a variação da concentração de sulfatos em função da profundidade em amostras de concreto	128
Figura 90 - Resistência à compressão das amostras de concreto após migração e difusão de sulfatos.....	129
Figura 91 - Análise da porosidade das amostras de concreto por tipo de solução de sulfatos.....	130
Figura 92 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita - migração.....	131
Figura 93 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita – difusão estacionária (células de difusão)	131
Figura 94 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita – difusão não estacionária (ponding)	132
Figura 95 - Comparativo da microestrutura das amostras de concreto.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nível de exposição aos sulfatos conforme normas técnicas	37
Tabela 2 - Valores de R para diferentes ordens de reação	55
Tabela 3 - Caracterização do cimento CP II-F 32 (% em massa)	68
Tabela 4 - Metodologias adotadas para caracterização do agregado miúdo	69
Tabela 5 - Composição química da amostra de areia	69
Tabela 6 - Características físicas do agregado miúdo	70
Tabela 7 - Metodologias adotadas para caracterização do agregado graúdo	70
Tabela 8 - Características físicas do agregado graúdo	71
Tabela 9 - Composição química do sulfato de sódio e de magnésio	71
Tabela 10 - Composição das soluções de sulfato utilizadas (para 1 litro de solução).....	72
Tabela 11 - Dosagem das amostras de concreto (em kg/m ³).....	73
Tabela 12 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de migração	99
Tabela 13 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de difusão estacionária (células de difusão)	111
Tabela 14 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de difusão não estacionária (ponding)	120
Tabela 15 - Coeficientes de difusão calculados pelos ensaios de migração e difusão natural.....	128

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.2	JUSTIFICATIVA.....	19
2	ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO	23
2.1	ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS	26
2.1.1	Mecanismos do Ataque	28
2.1.2	Variáveis que Influenciam o Ataque Externo por Sulfatos	36
3	TRANSPORTE DE FLUIDOS NO CONCRETO.....	47
3.1	DIFUSÃO	48
3.1.1	Estado Estacionário	49
3.1.2	Estado Não Estacionário	51
3.1.3	Difusão de íons sulfatos.....	54
3.2	MIGRAÇÃO	57
3.2.1	Determinação do Coeficiente de Difusão a partir de Ensaios de Migração Iônica	57
3.2.2	Migração de íons sulfatos	63
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	66
4.1	VÁRIAVEIS DE ANÁLISE.....	66
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	68
4.2.1	Soluções de Sulfato	72
4.3	DEFINIÇÃO DO TRAÇO DO CONCRETO.....	72
4.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO	74
4.5	MIGRAÇÃO DE SULFATOS	76
4.5.1	Preparação das amostras.....	76
4.5.2	Montagem das células de migração	78
4.5.3	Monitoramento da concentração de sulfatos	80
4.5.4	Cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário	82
4.5.5	Cálculo do coeficiente de difusão no estado não estacionário	82
4.6	DIFUSÃO NATURAL DE SULFATOS	84
4.6.1	Estado estacionário	84
4.6.2	Estado não estacionário	85

4.7	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO APÓS MIGRAÇÃO E DIFUSÃO DE SULFATOS.....	88
4.7.1	Resistência à Compressão	89
4.7.2	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	89
4.7.3	Difratometria de Raios X.....	90
4.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO	91
5.2	MIGRAÇÃO DE SULFATOS	92
5.2.1	Correlação Entre Condutividade e Concentração.....	92
5.2.2	Resultados do Ensaio	93
5.3	DIFUSÃO NATURAL DE SULFATOS	110
5.3.1	Estado Estacionário	110
5.3.2	Estado Não Estacionário	119
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DIFUSÃO NATURAL.....	127
6	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS.....	138

1 INTRODUÇÃO

O concreto, devido ao seu baixo custo relativo e versatilidade, é o material mais utilizado na construção civil. Apesar da durabilidade das estruturas fabricadas com este material já ter sido considerada ilimitada, atualmente tem-se conhecimento que ele está sujeito a diversos tipos de degradação. A durabilidade do concreto é definida pelo comitê 201 do *American Concrete Institute* (ACI, 2001) como a “capacidade de resistir a ação de intemperismo, ataque químico, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração”. Afirma ainda que para ser durável o concreto deve ser capaz manter sua forma original, qualidade e facilidade de manutenção.

Entende-se que a durabilidade será função de certos parâmetros, como os materiais empregados, características construtivas, dos critérios de desempenho e vida útil requerida, bem como da agressividade do ambiente onde a estrutura será inserida (ANDRADE, 2005). Dentro deste contexto, destaca-se o ataque por sulfatos como um importante fenômeno de degradação do concreto, pois tem grande influência na durabilidade das estruturas, é de difícil identificação nos estágios iniciais e praticamente não existem métodos para reabilitação (HELENE, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2006). Os sulfatos, que podem ter origem interna e externa, reagem com os compostos da hidratação do cimento formando produtos com volume maior do que os que lhe deram origem, podendo causar expansão com consequente fissuração do concreto (SKALNY; MARCHAND; ODLER, 2002; PEREIRA, 2015).

Clifton e Pommersheim (1994) afirmam que o ataque de sulfatos é potencialmente um dos mecanismos de degradação mais prejudicial ao concreto e que pode ser acelerado de várias maneiras, como por exemplo, quando associado à ciclos de molhagem e secagem. Além disso, as fissuras originadas pelo processo expansivo podem aumentar de forma significativa a taxa de difusão de agentes agressivos, sejam eles os próprios íons sulfatos como outros agentes degradantes da matriz cimentícia.

Compreender a forma que os fluidos permeiam pelos poros de concreto está diretamente relacionado as previsões de durabilidade, já que eles podem conter agentes agressivos. Helene (1997) afirma que o estudo da durabilidade evoluiu principalmente devido ao aumento no conhecimento dos mecanismos de transporte de fluidos em meios porosos. Desta forma é possível entender melhor os processos e

associá-los aos modelos matemáticos que expressam quantitativamente esses mecanismos.

Os modelos de previsão de vida de útil de estruturas de concretos podem ser baseados em diversas propriedades, podendo ter como abordagem a determinação de parâmetros dos mecanismos de transportes de fluidos, já que estão relacionados a penetração de agentes agressivos. Andrade (1993) destaca que o coeficiente de difusão é um dos parâmetros que pode ser utilizado para caracterizar o concreto na predição do seu desempenho ao longo da vida útil.

O estudo de modelos matemáticos para análise do ataque por sulfatos é crescente, e para seu correto desenvolvimento é necessário compreender o complexo processo de transporte destes íons, que envolve o transporte de sulfatos, reações químicas entre o fluido e o sólido e a degradação da matriz cimentícia. Porém atualmente, para as análises laboratoriais, os ensaios normalizados baseiam-se em valores de expansão de concretos e argamassas, como a ASTM 1012 (2018) e a NBR 13583 (ABNT, 2014a). Estudos experimentais para análise dos processos de difusão e migração restringem-se ainda em grande parte aos íons cloretos. Para este caso é possível encontrar pesquisas, desenvolvimento de ensaios, equações e normativas para ensaios de migração e difusão, como por exemplo nos trabalhos de Andrade (1993) e Andrade *et al.* (1994), as normas americanas ASTM 1543, 1556 e 1202 (2010; 2016; 2019) e a norma espanhola UNE 83978 (2012).

Os ensaios de migração apresentam grande importância por permitirem a obtenção de resultados que podem ser correlacionados à difusão natural com a vantagem de necessitar de um menor tempo de experimentação. Os coeficientes de difusão calculados por este ensaio já são empregados em estudos de previsão de vida útil, como em Andrade, D'Andrea e Rebolledo (2014), que utilizam valores de coeficiente de difusão obtidos por migração correlacionados com resistividade. Porém, quanto ao íon sulfato e ao ataque por sulfatos, encontram-se poucas pesquisas neste âmbito, como a de Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011). Destaca-se também que os modelos de previsão de penetração e degradação por sulfatos ainda não são um consenso na literatura, e assim, estudos das suas variáveis podem contribuir na evolução dos conhecimentos sobre a durabilidade de concreto, representando um avanço nesta área de conhecimento científico.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral neste trabalho é desenvolver ensaios de migração iônica e difusão natural para o cálculo do coeficiente de difusão de sulfatos em concreto.

Como objetivos específicos desta pesquisa têm-se:

- Verificar a relação entre os valores de coeficientes de difusão calculados a partir de ensaios de migração e de difusão natural para íons sulfatos em concreto no estado estacionário e não estacionário;
- Determinar quais variáveis dos ensaios apresentam a melhor relação no cálculo do coeficiente de difusão de íons sulfatos;
- Analisar a influência das variáveis dos ensaios de migração e difusão natural no coeficiente de difusão e microestrutura do concreto;
- Analisar de forma crítica a aplicabilidade do ensaio de migração iônica para íons sulfatos em concreto como proposta de ensaio acelerado para obtenção de parâmetros de matrizes cimentícias.

1.2 JUSTIFICATIVA

O Censo de 2010 divulgado pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) mostrou que, devido a fatores históricos relacionados à ocupação do território brasileiro, a população brasileira se distribui de forma irregular pelo seu território, tendo a zona costeira as áreas com maiores densidades demográficas e os municípios mais populosos. De acordo com os dados de 2010, o Brasil apresenta 26,6% da população em municípios da zona costeira, o equivalente a 50,7 milhões de habitantes. Em 2005 este valor era de 20%, correspondendo a aproximadamente de 42 milhões de habitantes. A intensa urbanização da zona costeira brasileira tem como consequência uma grande quantidade de estruturas de concreto nesta região (SÃO PAULO, 2005; IBGE, 2011; MEDEIROS JUNIOR, 2014).

O ambiente marinho é considerado de agressividade forte para estruturas de concreto, conforme classificação da NBR 6118, pois a água do mar contém agentes agressivos como sulfatos e cloretos. A penetração de íons cloretos no concreto podem levar a corrosão das armaduras nos casos de estruturas de concreto armado (NEVILLE; BROOKS, 2013; ABNT, 2014b). Kropp *et al.* (1995) afirmam que para estas estruturas, o ingresso de íons cloretos é o mais importante processo associado a

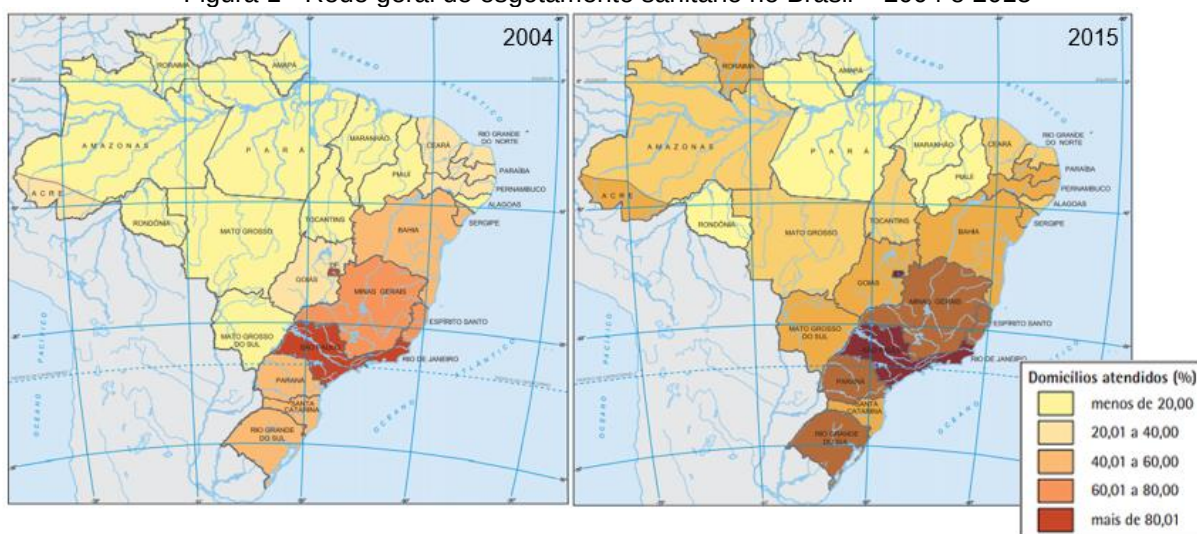
difusão de íons. Porém, as reações dos íons sulfatos com a matriz cimentícia levam ao consumo do hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento, o que tende a reduzir o pH da solução de poros do material e permitir a despassivação da armadura de aço. Dessa forma, aumenta-se a susceptibilidade do concreto armado aos processos corrosivos. Soma-se ainda o fato do ataque por sulfatos em estruturas de concreto levar ao aparecimento de fissuras, as quais facilitam o ingresso de agentes agressivos à armadura (BRAGANÇA, 2014; RIBEIRO, *et al.*, 2014).

Os danos ocasionados pelo ataque por sulfatos não restringem-se ao ambiente marinho. Este tipo de degradação pode ocorrer em outras situações, e nestes casos, o efeitos do ataque por sulfatos pode ser ainda mais importante, pois se não estiver associado aos cloretos, o efeito da degradação do íon sulfato na matriz cimentícia é ainda maior, ressaltando a importância do estudo do ingresso deste íon no concreto (JIANG; NIU, 2016).

Alguns exemplos destas situações são regiões industriais e estações de tratamento de esgoto. Nestes casos, efluentes industriais podem conter íons sulfatos, e também efluentes de esgoto, devido a ação de bactérias na decomposição da matéria orgânica. Este tipo de estruturas no Brasil não restringem-se à região litorânea, como pode-se ver na Figura 1 e Figura 2, destacando a importância do estudo de sulfatos de forma isolada. Além disso, a quantidade de estruturas para indústrias e estações de tratamento de esgoto tendem a aumentar no Brasil, como também evidencia a Figura 1. A Confederação Nacional da Indústria estima um aumento de 3% na indústria brasileira no ano de 2019, e os índices de esgoto tratado no Brasil também é crescente, sendo de 28,5% em 2008, 37,5% em 2011 e 44,6% em 2016 (IBGE, 2008; INSTITUTO TRATA BRASIL, 2018; WOLKE, 2018).

Nas regiões industriais tem-se ainda o efeito de formação de chuva ácida, que contém sulfatos devido ao dióxido de enxofre liberado na queima de combustíveis fósseis. Assim, há outra fonte de íons sulfatos além daquele encontrado nos efluentes devido aos processos industriais.

Figura 1 - Rede geral de esgotamento sanitário no Brasil – 2004 e 2015



Fonte: IBGE, 2016.

Figura 2 - Distribuição espacial de empresas industriais no Brasil – 2009



Fonte: IBGE, 2010.

Ferraris, Stutzman e Snyder (2006) destacam que o ataque por sulfatos é um complexo fenômeno resultado do transporte dos íons pela matriz cimentícia, reação química destes íons com as fases presentes e as consequentes tensões originadas pelos produtos da reação. De acordo com os autores, cada parte deste processo desempenha um papel único na resposta final da degradação do concreto, não sendo possível avaliar a absorção da solução, sua difusão pela rede de poros e a reação com os produtos da hidratação por meio de um único ensaio baseado em medição da propriedades macroscópicas, como expansão, módulo de elasticidade ou resistência

à compressão, que são as metodologias empregadas atualmente. Os autores destacam que as análises atuais carecem de premissas que permitam a determinação de parâmetros importantes que influenciam a severidade e a cinética do ataque.

O desenvolvimento de modelos matemáticos com base em ensaios de difusão e migração de íons cloretos e de testes envolvendo métodos eletroquímicos para a análise do potencial de corrosão é crescente, porém pouco vem sendo desenvolvido acerca de outros agentes corrosivos, como os íons sulfato (BRAGANÇA, 2014). Assim, objetivou-se nesta pesquisa estudar os processos de difusão e migração de sulfatos na matriz cimentícia com metodologias já estabelecidas para íons cloretos além de avaliar a microestrutura dos concretos após estes processos, a fim de inovar e complementar o conhecimento científico no assunto.

2 ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

A durabilidade de compósitos cimentícios, como o concreto de cimento Portland, não é função apenas do material, e sim da sua interação com o meio ambiente onde está inserido. Alguns meios podem conter agentes agressivos ao material, como os íons sulfatos (SO_4^{2-}), que interagem com a pasta de cimento hidratada. Este tipo de degradação consiste num complexo conjunto de processos químicos e físicos chamados genericamente de ataque por sulfatos e pode se manifestar de diversas formas, dependendo a origem dos íons (SKALNY; MARCHAND; ODLER, 2002).

Os sulfatos de origem externa podem ser encontrados em águas naturais e industriais. Então presentes em solos que possuem em sua composição gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e em águas subterrâneas com sulfato de cálcio, magnésio e sódio, que podem chegar a altas concentrações. Devido ao uso na agricultura, pode-se ainda encontrar sulfato de amônio em solos e águas. Efluentes industriais podem conter ácido sulfúrico (H_2SO_4). Ainda, a ação de bactérias na decomposição da matéria orgânica de efluentes de esgoto, pântanos e poços de mineração leva a formação de ácido sulfídrico (H_2S). Pode ser encontrado também em chuvas ácidas e possuem concentrações também na água do mar, sendo neste último caso, mais intensa a degradação em regiões com oscilação de nível. Estes íons podem também ser de origem interna, quando há contaminação da água de amassamento ou dos agregados, por exemplo (SILVA FILHO, 1994; BROWN, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2006; SOUZA, 2006).

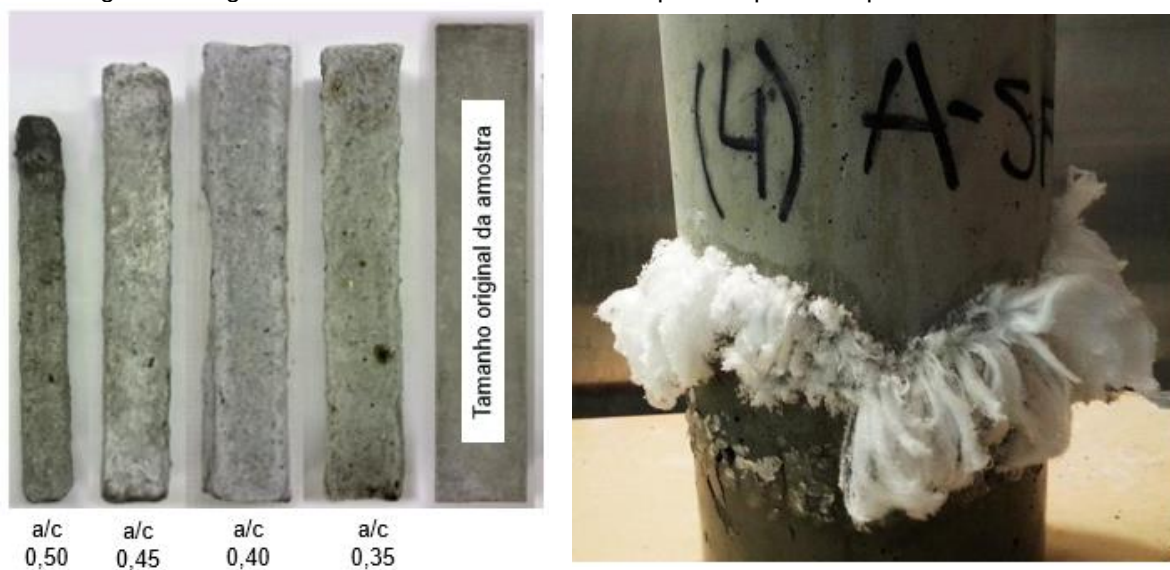
Brown (2002) destaca que conforme aumenta-se o conhecimento sobre o ataque por sulfatos, encontram-se outras formas que o fenômeno pode acontecer. O autor aponta cinco categorias de ataque reconhecidas na literatura, sendo elas:

- Forma clássica de ataque por sulfatos, associado à formação de gipsita e etringita secundária;
- Efeito físico, associado à cristalização dos sais de sulfato;
- Ataque interno, associado à presença de contaminantes nos materiais que compõe a matriz cimentícia;
- Ataque interno, associado à formação de etringita tardia;
- Formação de taumasita.

O primeiro caso e mais comum deles, advém da entrada de íons sulfatos de fonte externa para o interior da matriz cimentícia. Estes íons reagem com os componentes da hidratação do cimento dando origem à compostos como a etringita secundária e a gipsita. Este caso faz parte do escopo deste trabalho e os mecanismos de degradação envolvidos serão discutidos no item 2.1.

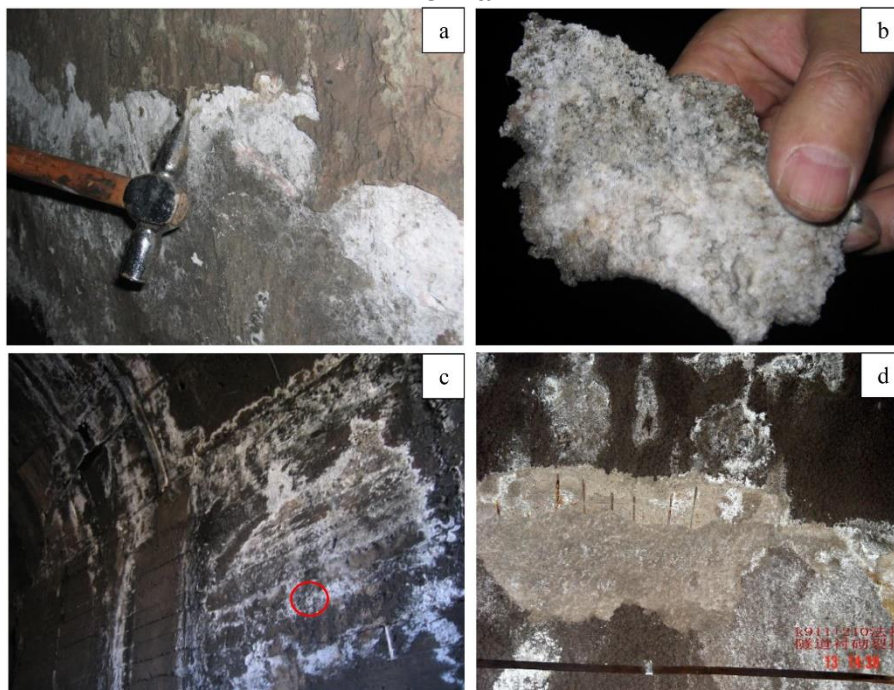
O ataque físico por sulfatos ocorre devido a cristalização e recristalização de sais no interior do compósito cimentício. Estes sais encontram-se dissolvidos em soluções que penetram a rede de poros do concreto por efeitos de capilaridade, permeabilidade ou difusão. Com a lenta evaporação da água, as concentrações dos íons tornam-se elevadas e os sais se cristalizam ocupando um volume maior do que quando em solução. Este aumento de volume dá origem à tensões internas na matriz, tem danos similar aos ciclos de gelo e degelo, e é comum em estruturas de regiões litorâneas sujeitas à ciclos de molhagem e secagem (BROWN, 2002; HAYNES; BASSUONI, 2011). O efeito desta degradação pode ser visto em amostras de argamassa e concreto (Figura 3), ocasionando perda de seção e eflorescências. Na análise de campo realizada nos túneis da ferrovia Cheng-Kun, na China, Liu *et al.* (2017) concluem que o ataque físico por sulfato de sódio causou o descolamento da camada superficial do revestimento de concreto.

Figura 3 - Argamassas e concreto deteriorados após ataque físico por sulfato de sódio



Fonte: Adaptado de Zhutovsky e Hooton, 2017 e Najjar *et al.*, 2017.

Figura 4 - Ataque físico de sulfato no revestimento de concreto nos túneis da Ferrovia Cheng-Kun, na China



Fonte: Liu *et al.*, 2017.

O ataque interno por sulfatos pode ser associado a dois casos. O primeiro deles à presença de contaminantes nos materiais utilizados para produzir o concreto, como a água, o cimento e os agregados. Um exemplo disso são os agregados que contém sulfetos minerais, como a pirita e a pirrotita, que na presença de oxigênio e umidade liberam íons sulfatos e ferro na matriz. As reações de degradação com a disponibilidade dos íons sulfatos são similares as do ataque externo, mas neste caso somadas ainda à expansão originada pelos íons ferro (ARAÚJO, 2008; OLIVEIRA, 2011; PEREIRA, 2015).

O segundo caso é associado a formação de etringita tardia (DEF – *Delayed Ettringite Formation*), que ocorre devido a decomposição da etringita primária - formada durante a hidratação do cimento - em monossulfato hidratado, devido à exposição do concreto a temperaturas acima de 65°C, nas quais a etringita não é estável. A decomposição em monossulfato hidratado libera íons sulfatos na matriz, que ficam adsorvidos no silicato de cálcio hidratado (C-S-H) até serem dissolvidos em um meio aquoso e reagirem novamente formando etringita tardia. Esta etringita formada no concreto já endurecido dá origem a tensões de expansão e consequente fissuração. Este tipo de degradação é comum em concreto massa, devido ao grande volume de concreto que leva à altas temperaturas de hidratação, além de elementos

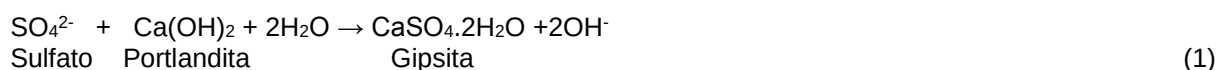
de concreto pré moldados que utilizam cura térmica (COLLEPARDI, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2006).

A formação da taumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) ocorre quando o ataque por sulfatos é combinado a outros fatores, como a disponibilidade de carbonatos/bicarbonatos na matriz cimentícia, umidade e baixa temperatura predominante. Apesar de não ser comum, é um composto extremamente nocivo, pois consome o C-S-H da matriz nas reações, o que pode tornar o concreto uma massa sem coesão e levar a completa desintegração da estrutura (RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2013; RAHMAN; BASSUONI, 2014).

2.1 ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS

O ataque externo por sulfatos, conhecido pela sigla ESA, do inglês *External Sulfate Attack*, ocorre por íons sulfato provenientes de fonte externa ao material que permeiam o concreto e difundem-se por meio de sua rede de poros. A degradação neste tipo de fenômeno se deve as reações expansivas entre estes íons e os componentes da hidratação do cimento. Os principais produtos destas reações são cristais de etringita e gipsita.

A gipsita consiste em um sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e forma-se devido a reação do sulfato (SO_4^{2-}) com fontes de cálcio, neste caso, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), conhecido como portlandita, formada durante a hidratação do cimento (Equação (1)). Este composto é o principal produto formado no ataque por sulfatos quando o íon sulfato apresenta altas concentrações (IRASSAR; DI MAIO; BATIC, 1996; SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002; BROWN, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2006).

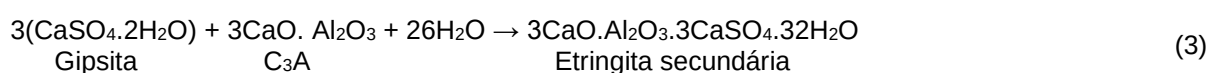
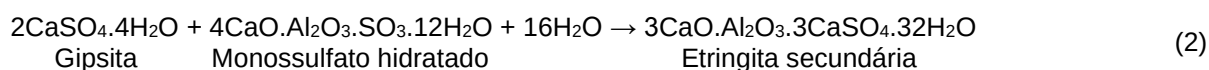


A gipsita ocupa um volume maior do que o composto original, e este aumento de volume pode levar a expansão do concreto. De acordo com Irassar, Di Maio e Batic (1996), este aumento de volume é de cerca de 1,2 vezes. Mehta e Monteiro (2006) afirmam que além da formação de gipsita poder causar expansão da matriz, este fenômeno também leva à redução do pH do sistema, tendo em vista que a portlandita

consumida é responsável pelo pH elevado de compósitos cimentícios (em torno de 12,5), que mantém a estabilidade química destes materiais.

Na literatura, as expansões em concretos e argamassas originadas pelo ataque por sulfatos são geralmente atribuídas à etringita secundária ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Durante a hidratação do cimento, os aluminatos reagem com o gesso adicionado ao cimento Portland na sua fabricação para controle de pega, e tem-se o primeiro composto formado no processo de hidratação: a etringita primária. Após o consumo do sulfato proveniente do gesso, a etringita primária é convertida em monossulfato hidratado (BAUR *et al.*, 2004; QUARCIONI, 2008; MEHTA; MONTEIRO, 2006). Contudo, se o monossulfato hidratado estiver em contato com uma fonte de sulfato adicional, ele pode voltar a ser convertido em etringita, neste caso, chamada de etringita secundária, e é a esse composto atribuído os fenômenos de degradação do ESA.

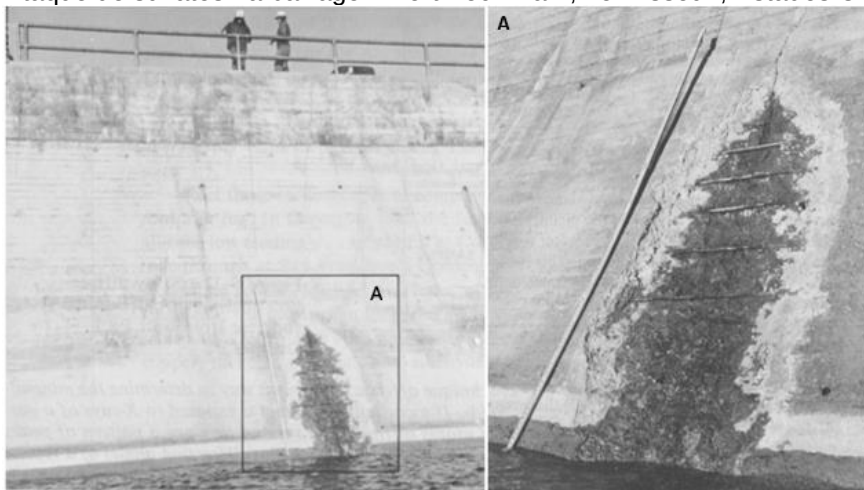
Os íons sulfatos reagem com a portlandita, formando gipsita (Equação (1)). Esta gipsita, combinada com o monossulfato, forma etringita secundária (Equação (2)). A gipsita pode também reagir com o C_3A não hidratado, e neste caso, também originar etringita (Equação (3)) (CASANOVA; AGULLÓ; AGUADO, 1996; PINHEIRO-ALVES; GOMÀ; JALALI, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2006).



A etringita secundária formada também ocupa um volume maior do que os compostos que lhe deram origem, podendo ocorrer um aumento de cerca de 2,5 vezes no volume inicial (IRASSAR; DI MAIO; BATIC, 1996). O aumento de volume acarreta na expansão do compósito cimentício, e esta expansão provoca tensões no interior da estrutura porosa do material. Se as tensões excederem a resistência, pode-se ter a ruptura do concreto. Mesmo nos casos em que o ataque não é agressivo a ponto de causar a ruptura do concreto, as fissuras geradas permitem a entrada de novos agentes agressivos. Como consequência destes fenômenos, pode-se ter redução de rigidez e resistências mecânicas, perda de massa e coesão, até a completa desintegração da estrutura (DAL MOLIN, 1988; MEHTA; MONTEIRO, 2006; MÜLLAUER; BEDDOE; HEINZ, 2013; NEVILLE; BROOKS, 2013).

A Figura 5 mostra uma das paredes da barragem Fort Peck Dam, com parte do concreto deteriorado, sem coesão e desintegrando-se facilmente. A concentração de sulfato da água subterrânea foi de cerca de 10.000 mg/L, sendo quase em sua totalidade sulfato de sódio. As análises da pasta de cimento apresentaram grandes quantidades de gipsita (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Figura 5 - Ataque de sulfatos na barragem Fort Peck Dam, rio Missouri, Estados Unidos, 1971



Fonte: Mehta e Monteiro, 2006.

O tipo de cátion (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , por exemplo) associado ao íon sulfato (SO_4^{2-}) é um dos fatores intervenientes na intensidade do ataque, tendo em vista que a troca catiônica que ocorre com a portlandita pode dar origem a hidróxidos com solubilidade variáveis e diferentes níveis de agressividades ao compósito cimentício. Destaca-se entre os principais tipos de sulfatos encontrados na natureza o sulfato de sódio e de magnésio, cujos mecanismos de ataque serão descritos no item 2.1.1 (SILVA FILHO, 1994).

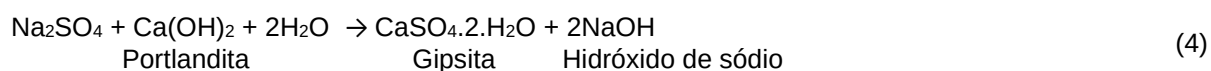
2.1.1 Mecanismos do Ataque

De forma geral, pode-se afirmar que o ataque por sulfatos se dá em três etapas: difusão dos íons para o interior da matriz cimentícia; reações químicas entre estes íons e os compostos da hidratação do cimento; seguida pela deterioração da matriz cimentante (SOUZA, 2016). Porém, com o aumento do conhecimento sobre este tipo de degradação, entende-se que o processo é mais complexo, ocorre em mais etapas que variam de forma diferente ao longo do tempo dependendo do tipo de cátion

associado. Sendo assim, será apresentado o mecanismo de ataque para o sulfato de sódio e de magnésio, bem como as reações envolvidas.

2.1.1.1 Mecanismo de ataque do sulfato de sódio

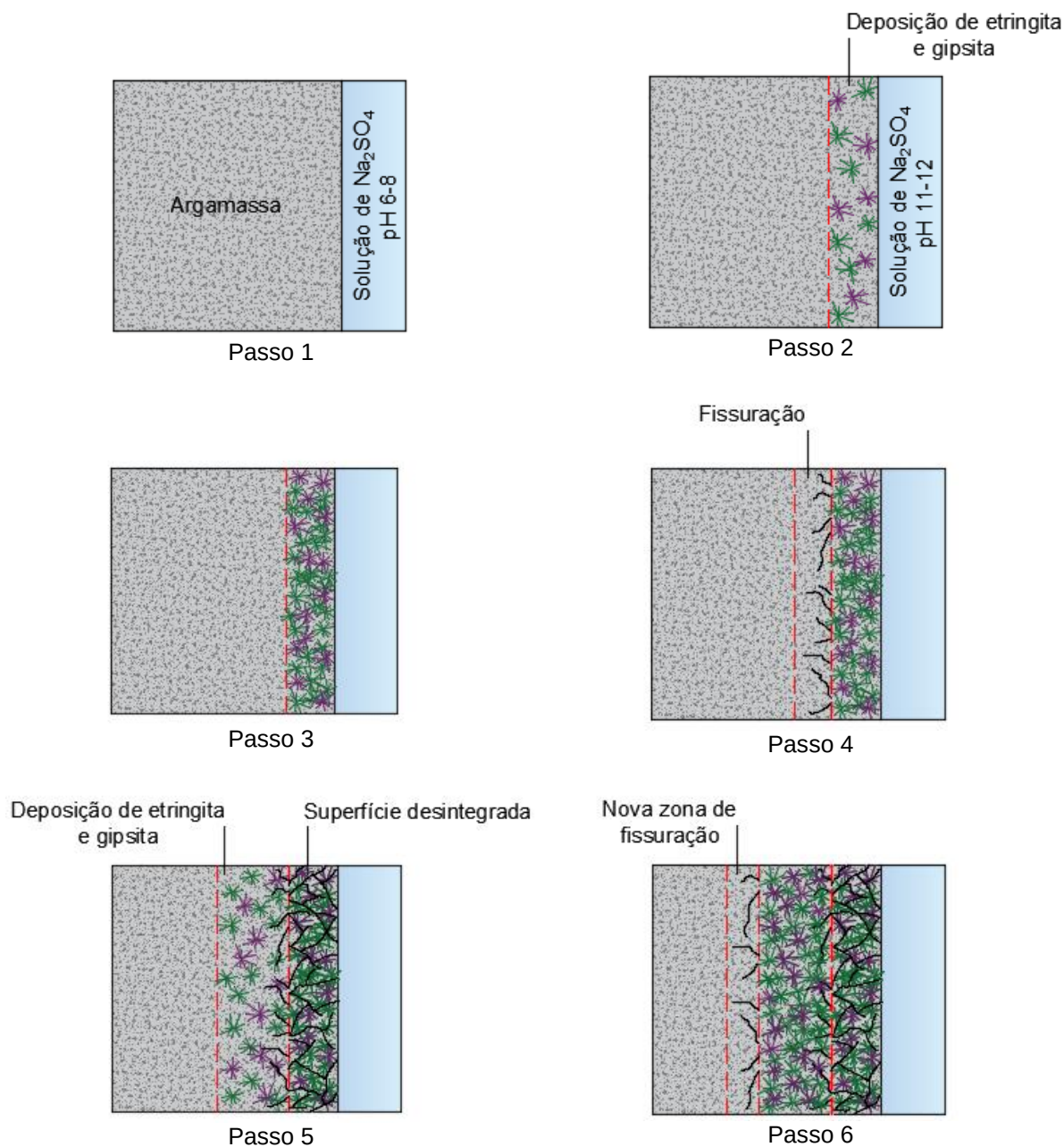
Neste tipo de ataque, o sulfato de sódio interage com o hidróxido de cálcio e com o monossulfato hidratado. Na sua reação com o hidróxido de cálcio, além da formação de gipsita, o íon sódio combina-se com a hidroxila, formando hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, conforme mostra a Equação (4). Este subproduto da reação mantém a alcalinidade do concreto, o que assegura a estabilidade do C-S-H, diferentemente do que ocorre no ataque com sulfato de magnésio. A gipsita formada reage com o monossulfato hidratado, dando origem à etringita secundária (Equação (2)) (MEHTA; MONTEIRO, 2006).



O mecanismo do ataque de soluções de sulfato de sódio em argamassa proposto por Santhanam, Cohen e Olek (2003) está apresentado na Figura 6. O passo 1 corresponde a fase onde a solução, que possui pH entre 6 e 8, entra em contato com a argamassa. Devido a formação de soda cáustica, o pH da solução em torno da argamassa se eleva. Cristais de etringita e gipsita são formados na região mais superficial, que corresponde ao passo 2. No passo 3, estes cristais formados já ocuparam os vazios superficiais e passam a gerar tensões internas, ocasionando expansão da argamassa.

Quando estas tensões excedem a resistência do material, ocorre o aparecimento de fissuras, como mostrado no passo 4. As fissuras permitem a entrada da solução de sulfato de sódio em regiões mais internas da argamassa, e os cristais expansivos são formados nestas regiões, que corresponde ao passo 5. No passo 6 é possível identificar 3 zonas: a da superfície, já desintegrada, a intermediária com deposição de gipsita e etringita, onde os cristais já atingiram tamanhos que dão origem a tensões internas na argamassa, e a terceira zona já fissurada devido a estas tensões. As novas fissuras permitirão a entrada da solução agressiva para camadas cada vez mais internas da argamassa, e o ataque avançará até a desintegração da peça.

Figura 6 - Mecanismo de ataque por sulfato de sódio

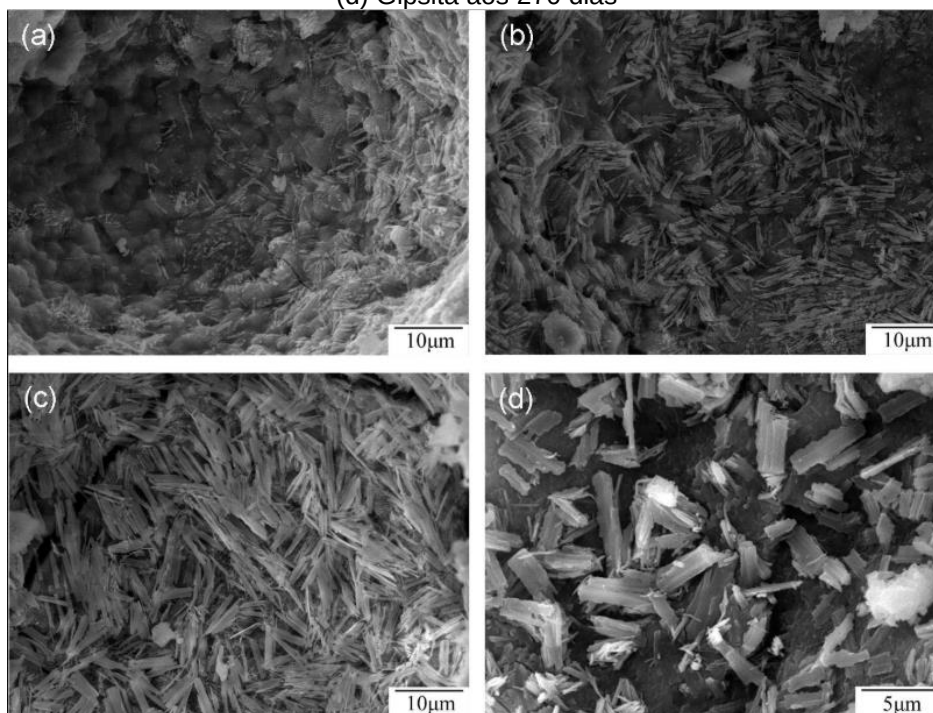


Fonte: Baseado em Santhanam, Cohen e Olek (2003).

A Figura 7 mostra a microestrutura de amostras de concreto em diferentes tempos de exposição à solução de sulfato de sódio em ciclos de molhagem e secagem, onde pode-se observar algumas dessas etapas. Aos 90 dias (Figura 7a) é possível identificar uma pequena quantidade de produtos de etringita nos poros de concreto. A quantidade de produtos formados aumenta com o tempo (Figura 7b) e após 270 dias os poros são quase completamente preenchidos por cristais aciculares de etringita (Figura 7c). Na Figura 7c é possível observar ainda a ocorrência de fissuras, que ocorrem quando a tensão de tração gerada pelos produtos formados no

ataque excede a resistência à tração do concreto. Os autores identificaram também a presença de cristais de gipsita nos poros do concreto (Figura 7d).

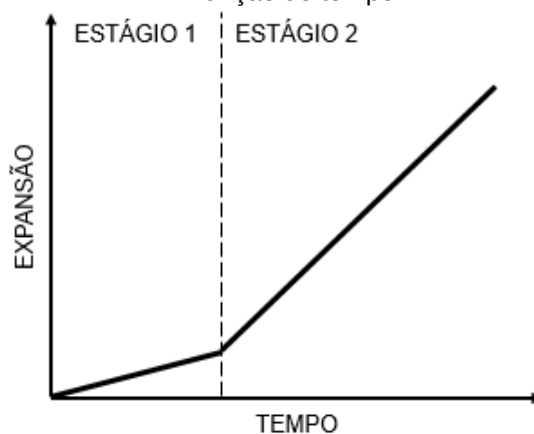
Figura 7 - Microestrutura de amostras de concreto em diferentes tempos de exposição à solução de sulfato de sódio: (a) Etringita aos 90 dias; (b) Etringita aos 180 dias; (c) Etringita aos 270 dias; (d) Gipsita aos 270 dias



Fonte: Jiang e Niu, 2016.

Quanto à variação da expansão ao longo do tempo, é possível identificar dois estágios durante o ataque, tanto para o sulfato de sódio quanto de magnésio, porém com taxas diferentes, como ilustrado na Figura 8 (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002).

Figura 8 - Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio em função do tempo

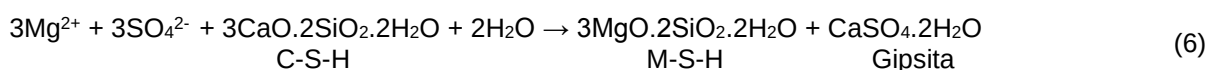
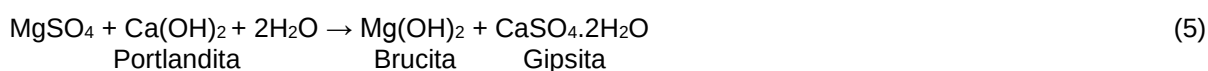


Fonte: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

Identifica-se primeiro um o período de dormência, onde pouco ou nenhum efeito é quantificado, que corresponde à fase onde os produtos expansivos formados preenchem os poros e microfissuras do concreto. Neste período pode ocorrer um aumento da resistência da matriz devido ao preenchimento dos poros. Em seguida, tem-se o período de propagação, onde ocorre uma significativa expansão, pois os cristais formados já possuem tamanho maior que os poros, e provocam tensões internas no material. Devido ao aumento da expansão e das tensões internas o concreto fissura, o que gera redução na sua resistência mecânica e aumento da permeabilidade, uma vez que as fissuras tendem a conectar-se. No caso do sulfato de sódio, no estágio 2, a expansão aumenta subitamente e depois prossegue a uma taxa constante até a amostra se desintegrar.

2.1.1.2 Mecanismo de ataque do sulfato de magnésio

Neste tipo de ataque, o sulfato de magnésio interage com a portlandita. Esta reação da origem, além de gipsita, ao hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conhecido como brucita, que é insolúvel e reduz a alcalinidade do sistema, tornando o C-S-H instável e passível de ser atacado pela solução de sulfato (Equação (5)). Neste caso, o C-S-H pode ser decomposto em silicato de magnésio hidratado (M-S-H), acompanhando também por gipsita (Equação (6)).



O mecanismo do ataque de soluções de sulfato de magnésio em argamassa proposto por Santhanam, Cohen e Olek (2003) está apresentado na Figura 9, que diferentemente do sulfato de sódio, ocorre em 4 etapas. O passo 1 representa o estado inicial do processo, quando a amostra de argamassa é colocada em contato com uma solução de sulfato de magnésio com pH entre 7 e 8. Em alguns minutos o pH é elevado para valores entre 9 e 10. No passo 2, uma camada de brucita forma-se rapidamente na superfície da amostra, que muitas vezes é complementada por uma camada de gipsita que se forma como resultado da mesma reação (Equação (5)). A

Figura 10 mostra cristais de brucita, com morfologia semelhante a rosetas, formados pelo ataque de água do mar à argamassas.

Figura 9 - Mecanismo de ataque por sulfato de magnésio

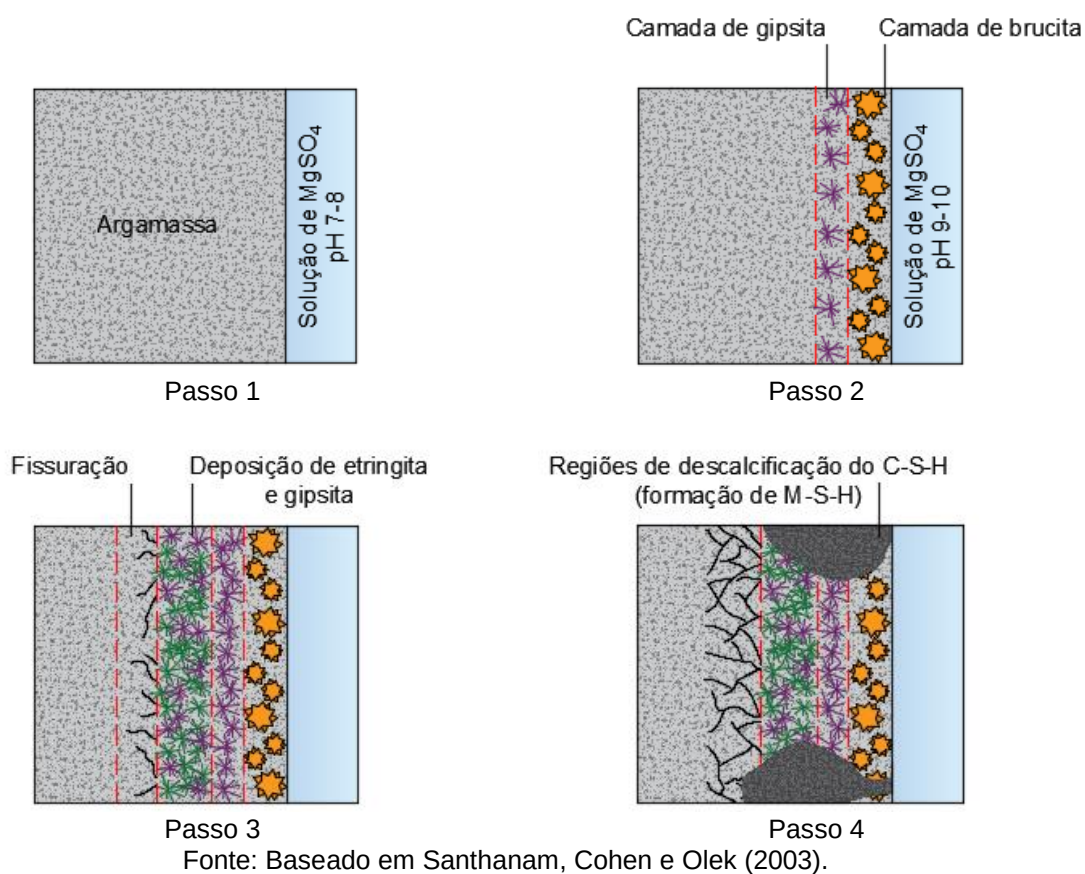
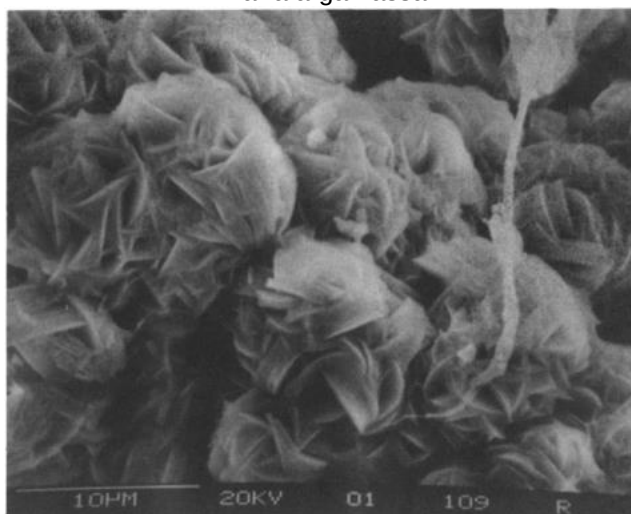


Figura 10 - Micrografia SEM de aglomerados de cristais de brucita formados por ataque da água do mar à argamassa



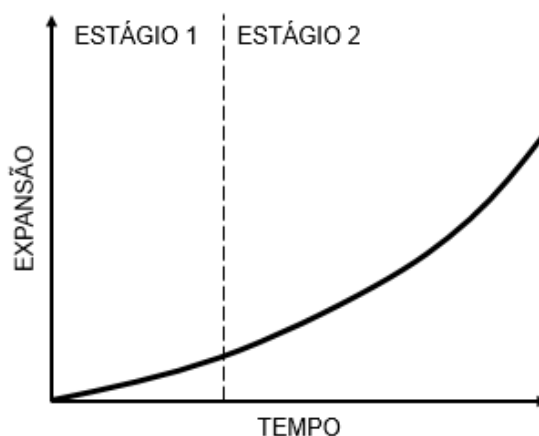
Fonte: Grattan-Bellew, 1996.

Após a formação destas camadas superficiais, as soluções de sulfato penetram no interior da argamassa por difusão. A gipsita e etringita formadas nas regiões próximas à superfície levam à expansão. Assim como no caso do sulfato de sódio, as fissuras são originadas em zonas internas até então inalteradas da argamassa, o que corresponde ao passo 3.

O nível de deterioração do aspecto visual das argamassas observadas e as expansões medidas neste tipo de ataque não são tão altas como no ataque com sulfato de sódio. Isto se deve a camada formada pela brucita que diminui a entrada de solução nas argamassas. Porém, esta camada pode fissurar devido à expansão da argamassa e à difusão continuada da solução, e neste caso, formar canais de fluxo através da camada de brucita, permitindo um ataque direto ao C-S-H. O resultado deste ataque é a formação de M-S-H e gipsita (Equação (6)), como mostrado no passo 4. Neste caso, a desintegração da argamassa ocorre devido à perda de resistência e coesão pelo consumo do C-S-H, o que faz com que o ataque por sulfato de magnésio seja considerado o mais agressivo entre os diferentes tipos de sulfato.

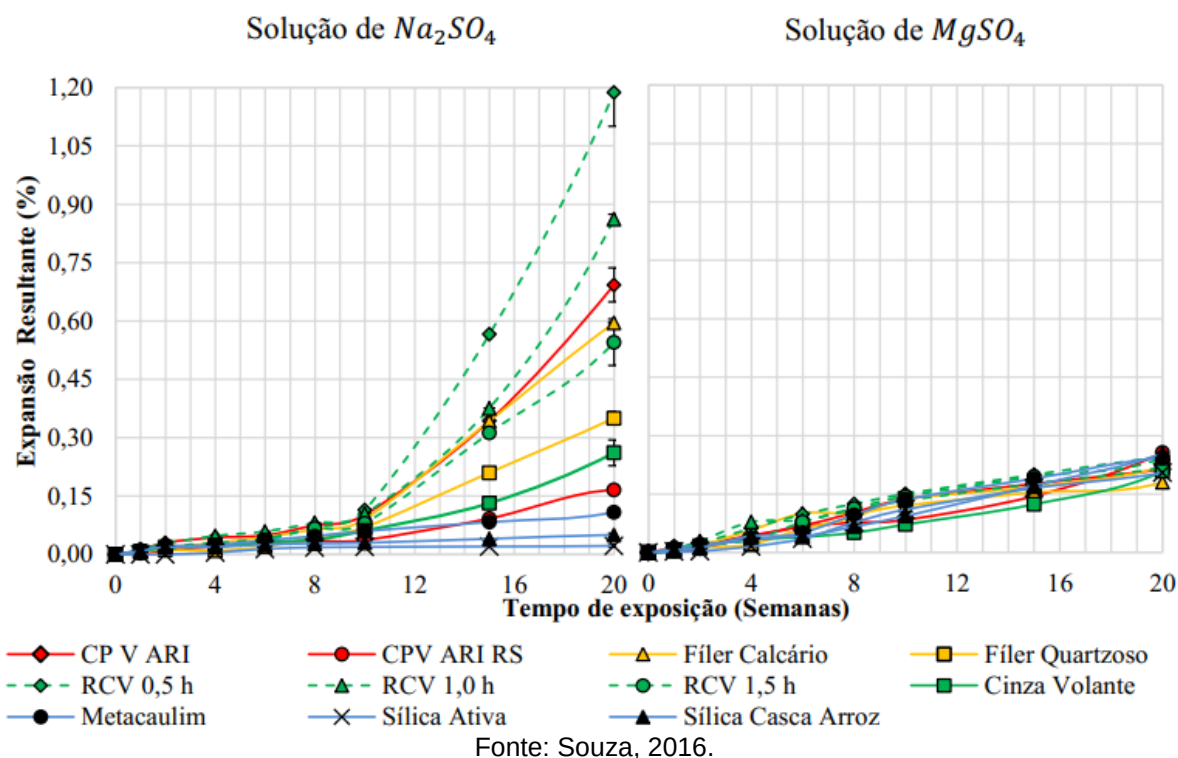
A camada de brucita formada no passo 2 é a razão da ausência de um aumento acentuado na taxa de expansão, diferentemente do observado para o sulfato de sódio, como mostrado na Figura 11. Souza (2016), avaliou a capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland. Entre os resultados encontrados pelo autor, pode-se identificar esta diferença nas taxas de expansão para os dois tipos de sulfatos (Figura 12), em acordo com o proposto por Santhanam, Cohen e Olek (2002).

Figura 11 - Esquema da expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de magnésio em função do tempo



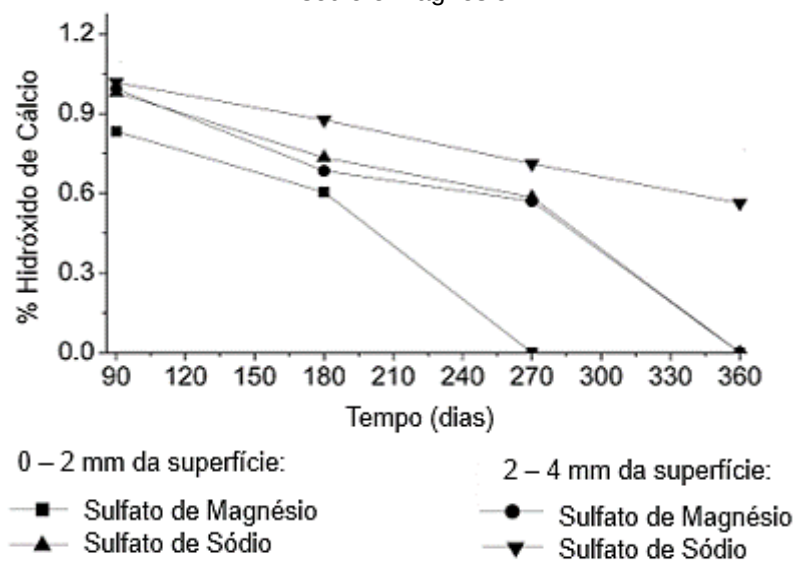
Fonte: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

Figura 12 - Expansão resultante de barras de argamassas expostas por um período de 20 semanas nas soluções de sulfato de sódio e sulfato de magnésio



Apesar da expansão em menor grau, o autor observou perda mecânicas muito mais acentuadas nas argamassas expostas ao sulfato de magnésio quando comparado ao sulfato de sódio. Jiang e Niu (2016) também observaram o grau mais severo da deterioração causada pela solução de sulfato de magnésio ao concreto. Em uma de suas análises, os autores mostram a variação de hidróxido de cálcio no concreto sujeito ao ataque por essas soluções ao longo do tempo (Figura 13), já que esse composto é consumido nas reações de degradação. A avaliação foi feita em duas camadas: a primeira em uma profundidade de 0 a 2 mm da superfície e a segunda entre 2 e 4 mm da superfície das amostras. Como resultado, o hidróxido de cálcio na primeira camada é completamente consumido após 360 dias nos concretos sujeitos a solução de sulfato de sódio, o que ocorre apenas após 270 dias para a solução de sulfato de magnésio, mostrando que a extensão da deterioração é mais grave nesta solução. Os autores destacam também que a quantidade de hidróxido de cálcio no concreto aumenta da superfície para o interior, comprovando que o dano causado pelo ataque externo por sulfatos é procedente do exterior para o interior da peça.

Figura 13 - Variação da porcentagem de hidróxido de cálcio no concreto após o ataque por sulfato de sódio e magnésio



Fonte: Adaptado de Jiang e Niu, 2016.

2.1.2 Variáveis que Influenciam o Ataque Externo por Sulfatos

Ambientes com a disponibilidade de sulfatos e de água representam situações de alto risco de ocorrer danos a concretos e argamassas devido ao ataque externo por sulfatos. A água dissocia os íons e os difunde pela matriz porosa. Porém, além da presença de sulfato e água, diversos fatores influem na interação dos íons agressivos com os componentes da hidratação do cimento, determinando assim o grau de agressividade do ataque por sulfatos. Além do cátion associado ao íon sulfato, já citado neste trabalho, pode-se destacar a influência da temperatura e do tipo de cimento Portland utilizado no compósito. A porosidade e permeabilidade do concreto e a concentração da solução agressiva também podem ser incluídos como uma das variáveis que influenciará na forma como ocorrerá o ESA dependendo de seus valores (CEB, 1992; HOPPE FILHO *et al.*, 2015).

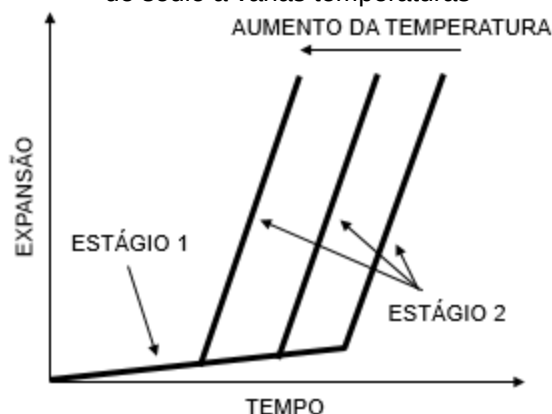
2.1.2.1 Temperatura

A temperatura em que o concreto estará exposto influencia a cinética das reações envolvidas tanto no ataque por sulfatos quanto na hidratação do cimento Portland. Assim, é necessário determinar correlações entre a temperatura e a taxa do ataque, tendo em vista que em observações de campo o material tende a passar por

oscilações de temperatura ao longo da vida útil, o que na maioria das condições laboratoriais ocorre à valores constantes (HOSSACK; THOMAS, 2015).

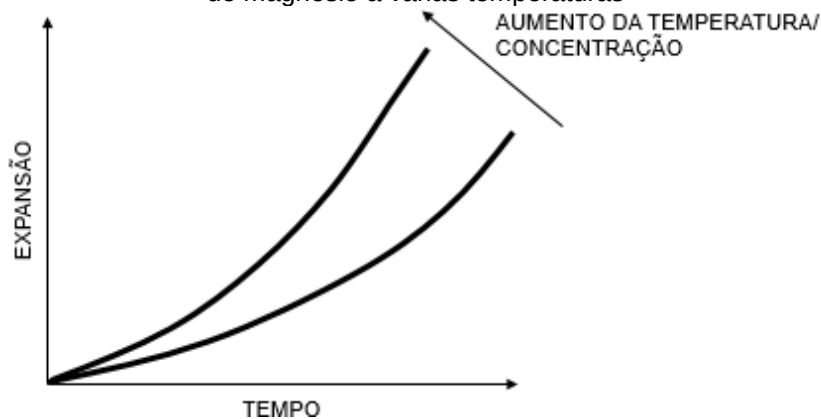
Santhanam, Cohen e Olek (2002) afirmam que o aumento na temperatura faz com que o Estágio 1 das expansões de argamassas imersas em sulfato de sódio ocorra num menor tempo, porém sem alterar significativamente a taxa de expansão no Estágio 2, como pode ser visto na Figura 14. Para situações com sulfato de magnésio, um aumento na temperatura, leva também a aumento na taxa de expansão no Estágio 2 (Figura 15). O primeiro estágio tem baixa expansão por corresponder ao período onde as argamassas acomodam os produtos originados pelo ataque. O aumento na temperatura faz com que a solubilidade da etringita e da gipsita (até cerca de 40 °C) também se eleve, fazendo que a solução de poros se torne supersaturada por estes compostos, o que leva a sua precipitação em um menor tempo (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002; HOSSACK; THOMAS, 2015).

Figura 14 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio a várias temperaturas



Fonte: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

Figura 15 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de magnésio a várias temperaturas



Fonte: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

A temperatura também está relacionada com a formação de taumasita, composto com cinética lenta de formação, que ocorre em situações com disponibilidade de carbonatos/bicarbonatos e preferencialmente em baixas temperaturas (entre 0 e 5 °C) (PIPILIKAKI *et al.*, 2008). Hossack e Thomas (2015) observaram em seu estudo uma deterioração mais grave em argamassas expostas à 5 °C do que as expostas à 23 °C. Os autores afirmam que neste caso as temperaturas mais baixas levam a uma degradação mais rápida, diferentemente do observado por Santhanam, Cohen e Olek (2002), pois a solubilidade da gipsita e da etringita não são os fatores dominantes no ataque, e sim a formação de taumasita, que é um composto extremamente nocivo.

Além das baixas temperaturas favorecerem a formação de taumasita, inibem as reações de adições minerais como cinza volante e escória de alto forno. As reações pozolânicas tornariam a pasta de cimento menos permeável e reduziriam a concentração de portlandita disponível para a formação de gipsita. Como estas reações são impedidas em baixas temperaturas, as argamassas submetidas à esta condição ficam mais expostas ao intenso ataque (HOSSACK; THOMAS, 2015).

2.1.2.2 Concentração da solução

De acordo com a ACI 318-14 (2014), a concentração de íons sulfato na solução é outra importante variável na agressividade do ataque. As normas técnicas dividem as classes de agressividades dos ambientes quanto ao nível de exposição aos sulfatos de acordo com sua concentração, como pode-se ser visto em alguns exemplos na Tabela 1.

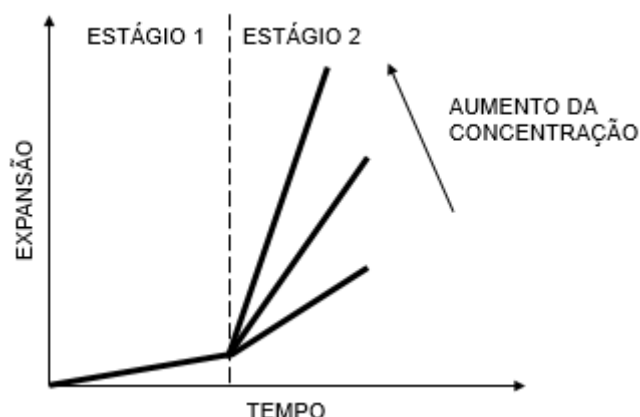
Tabela 1 - Nível de exposição aos sulfatos conforme normas técnicas		
Norma técnica	Nível de exposição aos sulfatos	Sulfatos na água (ppm)
Norma brasileira NBR 12655 (ABNT, 2015a)	Fraca	$SO_4 \leq 150$
	Moderada	$150 \leq SO_4 \leq 1500$
	Severa	$SO_4 > 1500$
Building code requirements for structural concrete ACI 318-14 (ACI, 2014)	S0- Desprezível	$SO_4 \leq 150$
	S1-Moderado (água do mar)	$150 \leq SO_4 \leq 1500$
	S2 - Severa	$1500 \leq SO_4 \leq 10000$
	S3 - Muito Severa	$SO_4 > 10000$
Norma canadense A23.1 (2014)	S-3 moderado	$150 \leq SO_4 \leq 1500$
	S-2 forte	$1500 \leq SO_4 \leq 10000$
	S-1 muito forte	$SO_4 > 10000$
Norma europeia EN206-1 (2007)	Ligeiramente agressivo	$200 \leq SO_4 \leq 600$
	Moderadamente agressivo	$600 \leq SO_4 \leq 3000$
	Altamente agressivo	$3000 \leq SO_4 \leq 6000$

Fonte: Adaptado de Gans, 2017.

Aköz *et al.* (1995) analisaram a influência de diferentes concentrações de SO_4^{2-} (2700, 18000 e 72000 ppm) nas variações de massa, absorção de água capilar, absorção de água volumétrica, densidade e resistências à compressão e à flexão de argamassas. Concluíram que em baixas concentrações, menores que 18000 ppm, não houve dano significativo até 300 dias de exposição, porém, em valores acima deste, observaram altos níveis de degradação.

A concentração da solução externa influi na cinética da difusão. Santanham, Cohen e Olek (2002), avaliando concentrações entre 1562 a 25000 ppm de sulfato de sódio e de magnésio, notaram efeito similar ao da variação de temperatura. Para o sulfato de sódio, o aumento da concentração da solução não altera a duração do Estágio 1, porém a taxa de expansão no Estágio 2 foi proporcional ao aumento concentração (Figura 16). Já no caso do sulfato de magnésio, o aumento da concentração da solução leva à uma maior taxa de expansão (Figura 15).

Figura 16 - Tendências observadas para expansão de argamassas imersas em soluções de sulfato de sódio de várias concentrações



Fonte: Adaptado de Santhanam, Cohen e Olek (2002).

As normativas atuais de avaliação de ataque por sulfatos, ASTM C1012 (2018) e NBR 13583 (ABNT, 2014a), sugerem o uso de soluções com concentrações de 50 e 100 g/L, respectivamente, valores estes muitas vezes superiores ao encontrado em condições de campo. As altas concentrações são utilizadas para acelerar o ataque em laboratório. De acordo com a metodologia destas normativas, as argamassas são completamente imersas em soluções de mesma concentração. Em situações reais, o efeito da concentração da solução torna-se crítico em estruturas sujeitas a diferentes concentrações de sulfatos ao longo da peça devido à frentes de

molhagem e secagem. Ao longo do comprimento da estrutura pode também ocorrer gradientes de concentração (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2002).

2.1.2.3 Tipo de cimento

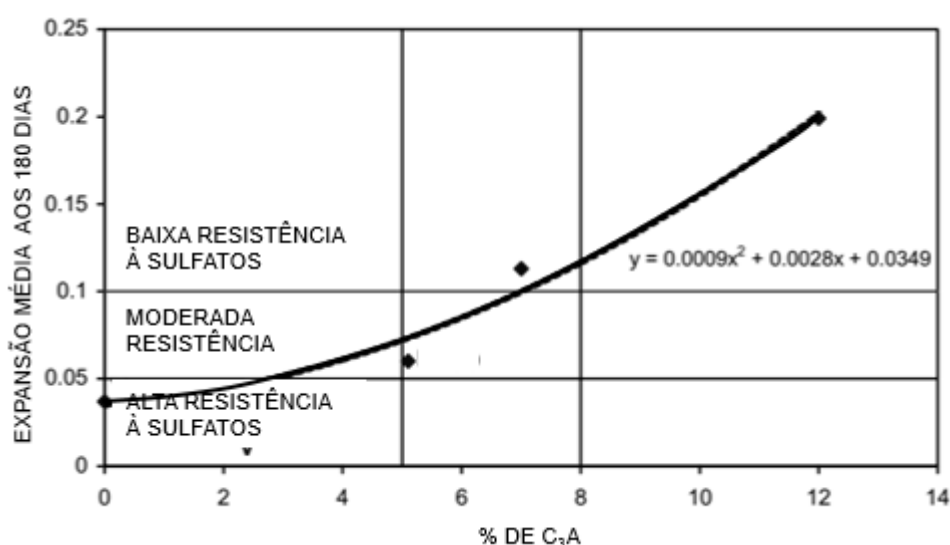
Para estruturas em situações de agressividade no que diz respeito ao ataque por sulfatos, as normativas técnicas fazem exigências quanto ao tipo de cimento a ser utilizado na dosagem. Em condições severas de agressividade, a NBR 12655 (ABNT, 2015a) exige o uso de cimentos resistentes a sulfatos. De acordo com a atual normativa brasileira de requisitos do cimento Portland, NBR 16697 (ABNT, 2018a), estes cimentos devem apresentar expansão linear menor ou igual a 0,03 % aos 56 dias de idade (42 dias em solução de sulfato) quando ensaiado pelo método estabelecido pela NBR 13583 (ABNT, 2014a). A normativa que a precedia, NBR 5737 (ABNT, 1992), continha as seguintes exigências quanto a composição de um cimento Portland resistente à sulfatos:

- Teor de C_3A do clínquer menor ou igual à 8% e teor de adições carbonáticas menor ou igual à 5% em massa do aglomerante total, e/ou;
- Cimentos Portland de alto-forno com teor entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, e/ou;
- Cimentos Portland pozolânicos com teor entre 25% e 40% de material pozolânico.

O comitê 201 do *American Concrete Institute* (ACI, 2001) fornece exigências sobre a composição do cimento (porcentagem de C_3A e presença de adições) em função de cada classe de agressividade, além de requisitos de expansão. Além dos tipos apropriados de cimento, para cada classe de agressividades, as normativas apresentam os valores de relação água/cimento máximas e de resistência mínima. De acordo com a ACI 318-14, a principal consideração em relação a resistência à sulfatos do cimento é o seu teor de aluminato tricálcico (C_3A). O C_3A proveniente no clínquer, na presença de água, reage com o gesso ainda nas primeiras idades de hidratação, formando etringita. Com a redução na disponibilidade de enxofre, a etringita é convertida em monossulfato hidratado, liberando enxofre para continuar o consumo do C_3A . Caso ainda haja C_3A disponível após todo consumo do enxofre, ele permanecerá sem reagir. Com a entrada de íons sulfatos de fonte externa, este C_3A e o monossulfato ficam passíveis para reação e formação de etringita secundária.

Sendo assim, os cimentos Portland produzidos para serem resistentes aos sulfatos reduzem o teor de C_3A de sua composição, a fim de diminuir a quantidade de compostos passíveis das reações de degradação que levariam a um aumento de volume e consequente dano (RAMYAR; İNAN, 2007; TOSUN-FELEKOĞLU, 2012; HOSSACK; THOMAS, 2015). A redução na expansão de argamassas sujeitas ao ataque por sulfato de sódio com a redução da porcentagem de C_3A pode ser vista na Figura 17.

Figura 17 - Variação das expansões médias de 180 dias com o conteúdo de cimento C_3A para argamassas de cimento Portland imersas em solução de 5% de sulfato de sódio



Fonte: Adaptado de Ahn, 2005.

Uma alternativa para reduzir o teor de C_3A é o uso de cimentos compostos com adições minerais. Neste caso, além de reduzir os aluminatos, as adições pozolânicas podem reduzir a porosidade da matriz e, ainda, consumir parte da portlandita nas suas reações. A portlandita pode reagir com os íons sulfatos originando gipsita, e a substituição parcial do cimento Portland pelas adições pozolânicas reduzem a sua quantidade pela menor quantidade de clínquer somada as reações pozolânicas (CAO *et al.*, 1997; RAMYAR; İNAN, 2007; HOSSACK; THOMAS, 2015). Ahn (2005) afirma que as adições mais utilizadas para situações sujeitas ao ataque por sulfatos são as cinzas volantes, sílica ativa e escória de alto forno. A redução na expansão de argamassas com o uso de adições minerais pozolânicas foi observada nos estudos de Cao *et al.* (1997), Ahn (2005), Turanli, Uzal e Bektas (2005) e Veiga e Gastaldini (2012).

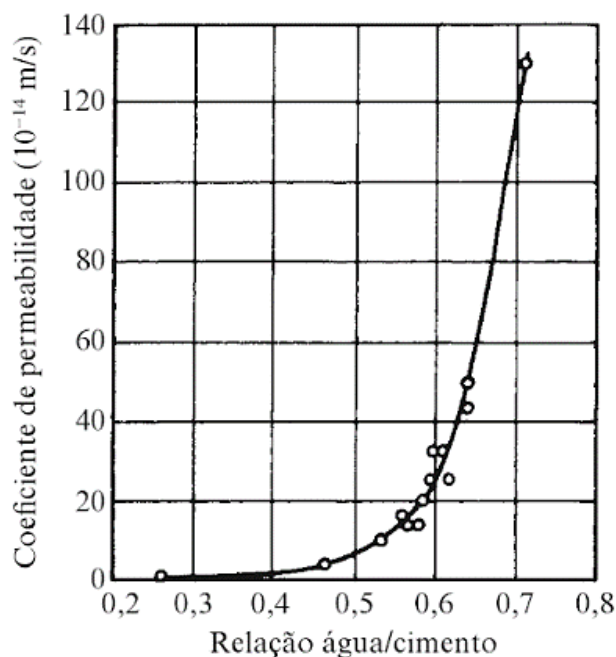
2.1.2.4 Porosidade e permeabilidade do concreto

Os vazios presentes no concreto podem ter basicamente três origens: vazios devido ao ar incorporado durante a mistura do concreto onde uma pequena parte fica aprisionada, que dá origem a vazios geralmente esféricos; os espaços interlamelares no C-S-H, que formam vazios muito pequenos; e os vazios capilares que correspondem aos espaços não preenchidos por sólidos na pasta de cimento hidratada (SILVEIRA, 1996; MEHTA; MONTEIRO, 2006).

A capacidade de fluídos permearem no concreto está diretamente relacionada com a sua porosidade. Porém a porosidade dos espaços interlamelares no C-S-H, pequenos capilares ou poros descontínuos não contribuem para permeabilidade da pasta de cimento hidratada. A permeabilidade estará relacionada a poros maiores, contínuos e interconectados, e a distribuição dos poros é influenciada pela dosagem do concreto, principalmente em relação ao fator água/cimento e presença de adições ou aditivos, e as suas condições de cura. Quanto maiores os poros e mais interconectados, maior a permeabilidade e consequente possibilidade da movimentação de fluídos no interior do concreto, aumentando a sua vulnerabilidade a ataques químicos (SILVEIRA, 1996; PAULON, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2006; NEVILLE; BROOKS, 2013).

Mehta e Monteiro (2006) afirmam que a melhor maneira de prevenir o ataque externo por sulfatos é a redução da permeabilidade do concreto. Como citado no item anterior, uma das alternativas para redução da porosidade e permeabilidade do concreto é o uso de adições minerais. Além disso, a redução do fator água/cimento é vantajosa, como pode-se observar na Figura 18, onde ao reduzir a proporção entre água e cimento utilizados foi possível obter menor coeficiente de permeabilidade. A relação água/cimento determinará o tamanho, o volume e a continuidade dos vazios capilares.

Figura 18 - Relação entre a permeabilidade e o fator água/cimento para pastas de cimento (93% do cimento hidratado)

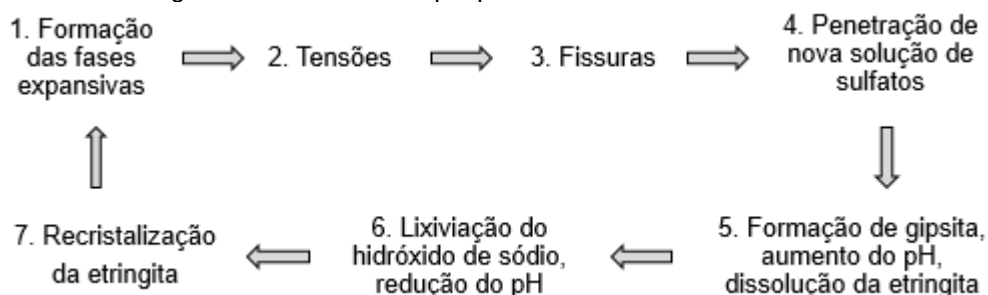


Fonte: Neville e Brooks, 2013.

2.1.2.5 Outras variáveis

Além dos fatores já citados, o pH da solução de sulfatos também é uma variável que influencia no nível de degradação ocasionado pelo ataque por sulfatos. De forma geral, quanto menor o pH da solução, mais crítica é a situação. Com o aumento do valor do pH, pode-se obter taxas de expansão reduzidas (CAO *et al.*, 1997). Horkoss *et al.* (2013) apresentam o ataque por sulfato de sódio na forma de um ciclo, que tem influência do pH (Figura 19). De acordo com os autores, o hidróxido de sódio formado pela reação do sulfato de sódio com a portlandita eleva o pH da solução de poros, que é mais favorável à presença de monossulfato que da etringita, fazendo com que esta seja ocorro dissolução da etringita. Este hidróxido de sódio é lixiviado para a solução externa, reduzindo a basicidade da solução de poros. Com a redução do pH, a etringita é re-precipitada juntamente com gipsita, dando origem a tensões internas e consequente fissuras. As fissuras permitem a entrada de uma nova solução, de elevado pH, fazendo com a etringita seja dissolvida e o ciclo seja novamente iniciado: formação de fases de expansão, tensões, fissuras, dissolução de etringita e formação de gipsita e recristalização da etringita – o que ocorrerá até a completa degradação da pasta de cimento.

Figura 19 - Ciclo do ataque por sulfato de sódio no concreto



Fonte: Adaptado de Horkoss *et al.*, 2013.

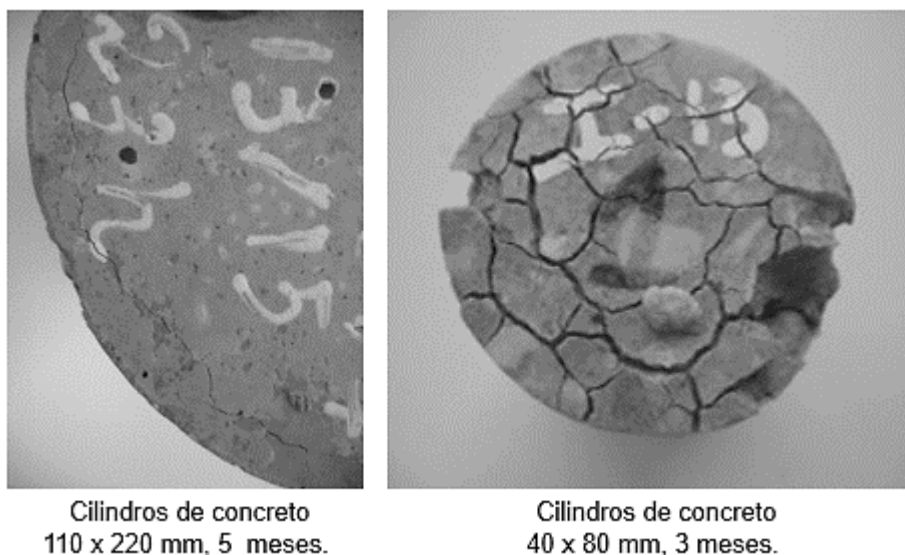
Pesquisas recentes indicam também a influência da exposição ao sulfato do compósito cimentício ainda em idades precoces. Na maioria dos casos os íons sulfatos tem como fonte solos e águas subterrâneas em contato com o concreto, ou seja, o ataque externo por sulfatos é significativo em estruturas subterrâneas, como fundações e túneis, que devido ao seu tamanho, geralmente são construídas *in situ*, sendo expostas a sulfatos desde a sua execução. Todavia, os estudos laboratoriais costumam ser realizados após cura das amostras por vários dias em água saturada com cal. Ikumi, Segura e Cavalaro (2016), notaram que a cura do compósito já em situações agressivas leva a alterações na rede de poros devido à precipitação de etringita e gipsita. Estas alterações são observadas já aos 7 dias após a exposição inicial aos sulfatos, o que faz que os períodos de cura típicos de 28 dias ou 90 dias comumente adotados em ensaios acelerados podem levar a estimativas de danos imprecisos.

Outro fator influente é a presença e o tamanho do agregado. Pesquisas feitas em argamassas e em pastas de cimento mostram que as primeiras são mais suscetíveis ao ESA. Isso ocorre devido à zona de transição (ZT) formada entre o agregado miúdo e a pasta de cimento hidratada que impacta o transporte de íons e propriedades físicas das amostras, já que a porosidade na região da ZT é maior que no interior da pasta (BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012; MASSAAD *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2018). Sun *et al.* (2018) afirmam que a porosidade em uma distância de até 5 µm do agregado pode ser até seis vezes superior que em uma distância de 50 µm, apresentando no primeiro caso uma concentração de etringita quase sete vezes maior que no segundo caso. O tipo de agregado empregado na mistura também é relevante. Higgins e Crammond (2003) observaram que para situações de baixa temperatura com o uso de cimento Portland sem adições, o uso de um agregado carbonático pode levar a formação de taumasita, porém este agregado em um

compósito com adição de escória de alto forno melhoraram a resistência dos concretos ao ESA.

Para estudos laboratoriais, o tamanho da amostra também impactará na cinética do ESA. Brunetaud, Khelifa e Al-Mukhtar (2012) observaram um efeito de aceleração no ataque para amostras de concreto de 40 x 80 mm quando comparadas a amostras de 110 x 220 mm, como pode-se ver na Figura 20. Em um tempo menor de exposição, os corpos de prova menores apresentaram degradação superior à dos corpos de prova maiores, com maior quantidade de fissuras de maiores aberturas.

Figura 20 - Aspecto visual de corpos de prova de concreto submetidos ao ataque externo por sulfato de sódio



Fonte: Adaptado de Brunetaud, Khelifa e Al-Mukhtar, 2012.

Numa situação de campo, o ataque por sulfatos muitas vezes ocorre em estruturas solicitadas mecanicamente, e o dano gerado pelo ataque causa uma redistribuição das tensões no concreto. Yin *et al.* (2017) afirmam que antes do ataque, uma tensão de compressão tem uma distribuição uniforme no concreto, e após o ataque, a tensão diminui gradualmente na zona de dano, mas aumenta na zona não danificada. Os autores destacam ainda que na fase inicial do ataque a capacidade de carga do concreto aumenta ligeiramente pelo preenchimento dos poros por etringita, porém com a progressão do ataque, sua capacidade de carga diminui. Este comportamento também foi observado por Jiang e Niu (2016).

Destaca-se ainda como um fator determinante na cinética do ESA a presença de outros agentes agressivos ou processos de degradação, já que numa situação real é comum existir diversos fatores simultaneamente. Em regiões litorâneas, por

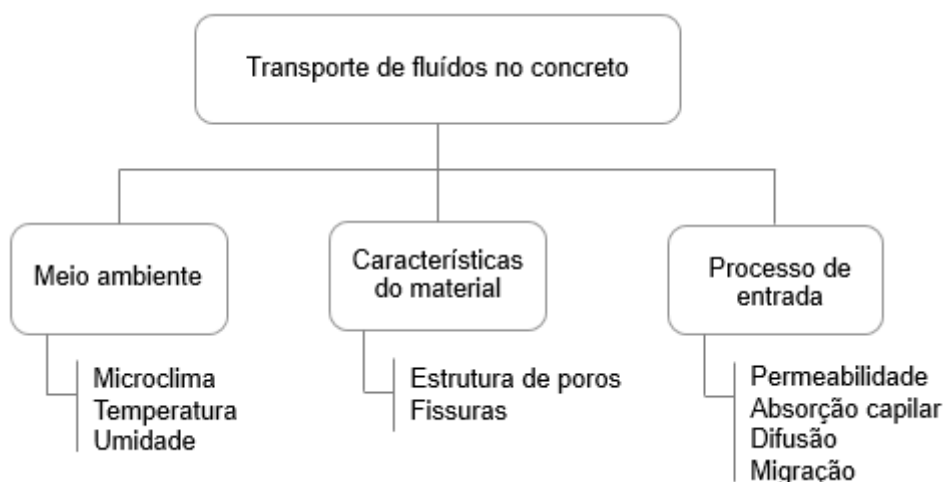
exemplo, a ação de sulfatos é combinada à de cloretos e lixiviação, podendo estar sujeito ainda à ciclos de molhagem e secagem, fazendo que estes ambientes sejam considerados de agressividade ambiental forte ou ainda muito forte (ABNT, 2014a).

3 TRANSPORTE DE FLUIDOS NO CONCRETO

O transporte de fluidos na matriz porosa do concreto é um dos fatores determinantes na durabilidade de compósitos cimentícios. Substâncias agressivas ao material e também às armaduras podem penetrar a rede de poros da pasta de cimento hidratada, como por exemplo, a água e o gás carbônico. No primeiro caso, a água tanto pura como com íons dissolvidos (como cloretos e sulfatos) podem ser agressivas ao concreto.

O transporte destes fluidos dependerá de uma série de fatores, intrínsecos e extrínsecos ao material. A Figura 21 contém um diagrama resumido destes fatores. O primeiro deles é o meio ambiente, principalmente no que diz respeito ao microclima, segundo o CEB (1992), ou seja, o ambiente e condições existentes que circundam a estrutura. Neste caso, destaca-se como os fatores governantes do processo a concentração das substâncias agressivas e a velocidade de sua renovação, a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar. A umidade do ar determina o grau de saturação do concreto, determinando qual mecanismo de transporte será preponderante (SILVA FILHO, 1994; SILVA, 2001).

Figura 21 - Diagrama esquemático das condicionantes do processo de transportes de fluidos no concreto



Fonte: Baseado em CEB, 1992, e KROPP *et al.*, 1995.

As características do material também determinam a taxa, extensão e efeito do transporte de fluidos, destacando-se neste caso as dimensões e distribuição de poros, sua conectividade e tortuosidade, e também a abertura ou presença de fissuras. Os poros da matriz estão diretamente relacionados a composição do

concreto, tanto pelos materiais empregados como pelas suas proporções, além da sua idade (CEB, 1992; SILVA, 2001).

Por fim, o terceiro fator, os mecanismos de transporte de fluidos, destacam-se como os principais que atuam no concreto a permeabilidade, absorção capilar, migração e difusão. Estes fenômenos de transportes podem ocorrer ainda de forma simultânea. Os mecanismos que serão preponderantes dependem de todos os fatores citados anteriormente, sobre o meio ambiente e características do material, o que leva à complexidade destes fenômenos. O transporte de fluidos se torna ainda mais complexo pela possibilidade de ocorrer interação entre o fluido e o concreto, seja essa interação de natureza química ou física. No primeiro caso, destacam-se as reações químicas entre a matriz cimentícia e cloretos, sulfatos e gás carbônico. As interações físicas ocorrem por forças de Van der Waals entre as partículas e a superfície, que levam a adsorção de íons ou moléculas nos poros do material (NEPOMUCENO, 2005).

Metodologias tem sido desenvolvidas para estimar o comportamento do material quanto ao transporte de fluídos, tendo esta pesquisa como foco os mecanismos de difusão e migração. Zhou *et al.* (2015) afirmam que apesar dos íons sulfatos poderem ingressar na matriz cimentícia por outros fenômenos de transporte ou ainda por vários deles simultaneamente, a difusão é o principal e mais relevante. Uma maneira de obter-se dados sobre a difusão de forma acelerada é a partir do mecanismo de migração de íons.

3.1 DIFUSÃO

A difusão representa o movimento de íons que ocorre devido a uma diferença de potencial químico, ou seja, um gradiente de concentração que age como força motriz do fenômeno. Neste caso, diferentemente da permeabilidade e absorção capilar, o fluxo do fluido não determina a penetração dos íons, e sim a existência de um eletrólito e de um gradiente de concentração, onde os íons difundem das regiões de maior para as de menor concentração (SILVA FILHO, 1994; MEDEIROS, 2008).

Os sólidos, neste caso destacando-se o concreto, pode ser caracterizado pelo seu coeficiente de difusão (D), que representa a sua capacidade de permitir o transporte de determinada substância e está associado à cinética da difusão. Kropp *et al.* (1995) destacam que o coeficiente de difusão depende da concentração dos

íons e da temperatura. Nos casos de sólidos heterogêneos, pode depender da localização, e para materiais em envelhecimento, do tempo. Desta forma, o coeficiente de difusão é função de diversas variáveis (FERREIRA, 2000; SILVA, 2001).

Além disso, para que a difusão ocorra, é necessário certo grau de saturação do concreto, pois necessita que os poros estejam completamente ou parcialmente preenchidos com água para permitir a movimentação dos íons. Se não houver solução líquida nos poros, o fenômeno é cessado. Assim, a difusão é máxima para concretos saturados e reduz a medida que diminui-se a umidade interna do material (KROPP *et al.*, 1995; MEDEIROS, 2008).

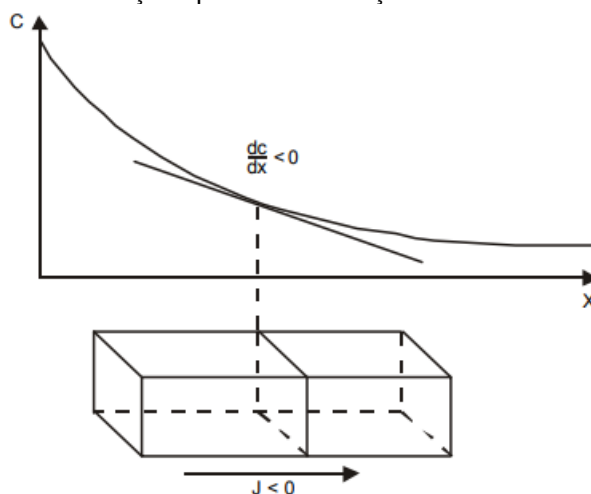
As leis de Fick são utilizadas para descrever teoricamente este fenômeno de transporte. A difusão pode ocorrer em um estado estacionário ou não estacionário, para cada qual as variáveis e o caminho para determinação do coeficiente de difusão são diferentes.

3.1.1 Estado Estacionário

A difusão é um processo que depende do tempo, e a taxa de transferência de massa representa o fluxo difusional (J). O fluxo J representa a massa que se difunde perpendicularmente em uma área da seção transversal de um sólido ao longo do tempo. Se este fluxo não varia ao longo do tempo, ou seja, essa taxa de transferência de massa for constante, tem-se um regime estacionário de difusão. Quando a concentração (C) é representada em função da posição (x) no interior do sólido, tem-se uma curva que representa o perfil de concentrações ao longo da peça, e a inclinação em um ponto desta curva representa o gradiente de concentração (dC/dx) (Figura 22) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

O equacionamento desta situação representa a primeira Lei de Fick (Equação (7)), que relaciona o fluxo difusional com o gradiente de concentração, e a constante de proporcionalidade representa o coeficiente de difusão em estado estacionário (D_s). O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido da concentração mais alta para a mais baixa.

Figura 22 - Perfil de concentrações para uma situação de difusão em estado estacionário

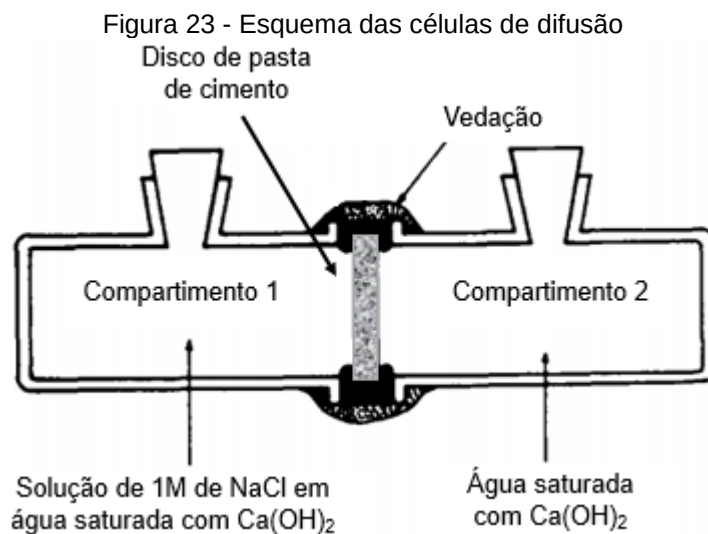


Fonte: Ferreira, 2000.

$$J = -D_s \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

Os ensaios para determinação do D_s estão geralmente associados à células de difusão, utilizadas para ensaios com cloretos. Estas células também são chamadas de células de Page por terem sido utilizadas na pesquisa de Page, Short e Tarras (1981), e seu desenho esquemático consta na Figura 23. O ensaio consiste em submeter um disco de pasta de cimento à um gradiente de concentrações gerado por dois compartimentos com soluções diferentes: um deles preenchido com solução com os íons estudados (no caso do estudo de Page Short e Tarras, 1981, solução de 1M de NaCl em água saturada com Ca(OH)_2) e outro preenchido com solução livre destes íons. O monitoramento da concentração de íons na solução antes livre deles (compartimento 2) é realizado até atingir-se fluxo constante, ou seja, quando a concentração varia linearmente com o tempo. A partir desse momento a primeira Lei de Fick passa a ser válida, e é possível determinar o coeficiente de difusão para o estado estacionário (PAGE; SHORT; TARRAS, 1981; SAMSON; MARCHAND; SNYDER, 2003; MENDES, 2009).

Este ensaio foi adotado por Castellote, Andrade e Alonso (1999; 2001a) em suas pesquisas, utilizando nestes casos discos de concreto para análise da difusão de cloretos. Medeiros (2008) destaca que o tempo para obtenção do estado estacionário pode variar de semanas a meses, dependendo das propriedades do concreto e espessura do disco utilizado.

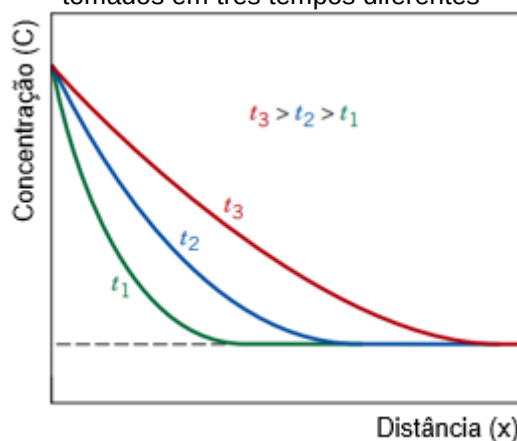


Fonte: Adaptado de Page, Short e Tarras, 1981.

3.1.2 Estado Não Estacionário

Em situações de campo a maioria dos casos de difusão ocorre em estado não estacionário. Neste caso o fluxo difusional e o gradiente de concentração varia com o tempo, por um acúmulo ou esgotamento da substância que está se difundindo, como representado na Figura 24. O fenômeno neste caso é descrito pela equação diferencial parcial conhecida como segunda Lei de Fick (Equação (8)), sendo que o coeficiente de difusão determinado em estado não estacionário é chamado de coeficiente de difusão em estado não estacionário (D_{ns}) (CRANK, 1975; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 24 - Perfis de concentração para uma situação de difusão em estado não estacionário, tomados em três tempos diferentes

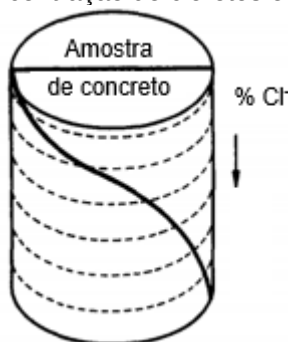


Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ns} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

Os ensaios realizados para determinação do D_{ns} estão geralmente associados à um experimento de imersão, onde o corpo de prova é selado deixando apenas uma ou duas faces expostas para que o fluxo aconteça de forma unidirecional. As amostras são imersas em solução contendo o íon analisado por um determinado período de tempo. Findado este processo, determina-se o perfil de concentração de íons na amostra. Para isso, os corpos de prova são fatiados ao longo da direção do fluxo, e para cada seguimento é determinada a concentração do íon por análise química ou colorimétrica (MEDEIROS, 2008; MENDES, 2009). Um esquema apresentado por Andrade *et al.* (1994) do perfil de concentração de cloretos é mostrado na Figura 25.

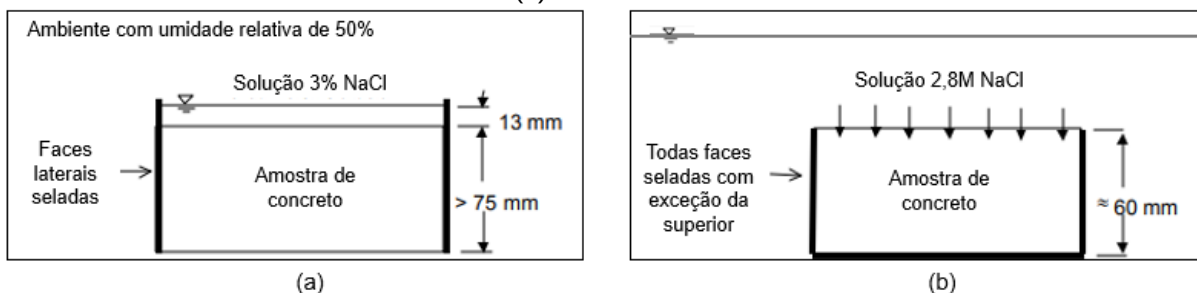
Figura 25 - Perfil da concentração de cloretos em amostra de concreto



Fonte: Adaptado de Andrade et al, 1994.

Para o caso de íons cloretos, ensaios com metodologias similares à estas são normatizados de acordo com AASHTO T-259 e pela NTBuild 443, esquematizados na Figura 26. Para determinação da profundidade de penetração de cloretos, tem-se também a normativa ASTM C 1543 (2010), similar ao apresentado pela AASHTO T-259, onde a face superior da amostra é exposta a uma solução de 3% de NaCl por pelo menos 3 meses. A ASTM C 1556 (2016) é uma normativa mais atual de metodologia similar à da NTBuild 443, em que a amostra deve ficar imersa em uma solução de 2,8M de NaCl por no mínimo 35 dias. Esta norma apresenta também o método para cálculo do D_{ns} . Ferreira (2000) afirma que estes ensaios tem como desvantagem a grande duração, mas destaca a vantagem de poderem ser aplicados em campo a partir da extração de amostras.

Figura 26 - Representação esquemática dos ensaios de difusão de cloretos: (a) AASHTO T-259; (b) NTBuild 443



Fonte: Adaptado de Stanish, Hooton e Thomas, 1997.

Adotando-se as condições de contorno apresentadas na Equação (9) e na Equação (10), e considerando o concreto um sólido semi-infinito com concentração externa constante, tem-se a solução da segunda Lei de Fick utilizada para cálculo do coeficiente de difusão no estado não estacionário, apresentada por Andrade (1993) (Equação (11)).

$$C_x=0, x \geq 0, t=0 \quad (9)$$

$$C_x= C_s, x=0, t>0 \quad (10)$$

$$C_x = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} \right) \quad (11)$$

Onde:

C_x = concentração do íon em uma profundidade x (cm) e em um tempo t (s) (% em relação à massa de cimento);

C_s = concentração do íon na superfície do concreto (% em relação à massa de cimento);

D_{ns} = coeficiente de difusão em estado não estacionário (cm^2/s);

erf = função erro de Gauss.

Callister e Rethwisch (2012) apresentam condições de contorno diferentes, de forma que a concentração inicial não seja nula, e assim, tem-se outra solução para a segunda lei de Fick, adotada pela ASTM C 1556 (2016).

$$t=0, C_x=C_0, 0 \leq x \leq \infty \quad (12)$$

$$\begin{aligned} t > 0, C_x &= C_s, x = 0, \\ C_x &= C_0, x = \infty \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{C_x - C_i}{C_s - C_i} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} \quad (14)$$

Destaca-se que para estas soluções da segunda Lei de Fick, levam-se em conta algumas hipóteses que devem ser analisadas com cautela (CRANK, 1975; SILVA, 2001):

- Assume-se que o concreto é um material homogêneo e isotrópico;
- Considera-se que o único mecanismo atuante é a difusão;
- Considera-se que não ocorrem reações entre os íons difundidos e o concreto;
- Assume-se que o coeficiente de difusão e a concentração superficial sejam constantes.

Além disso, Andrade, Díez e Alonso (1997) verificaram que o comportamento do concreto localizado na superfície da estrutura comporta-se de forma diferente ao concreto localizado no interior quanto ao transporte de fluidos, o que pode levar a diferentes coeficientes de difusão nas duas regiões. Apesar destas limitações, Medeiros Junior (2014) ressalta a importância dos modelos de difusão de cloretos baseados nas Leis de Fick, principalmente quando não há modelos mais reais, sabendo-se que condições de contorno próximas à realidade são complexas.

3.1.3 Difusão de íons sulfatos

Para situações onde a substância que está sendo difundida reage quimicamente com o sólido pelo qual se difunde, adiciona-se o termo de reação R na equação diferencial da segunda Lei de Fick, como mostra a Equação (15) (CRANK, 1975; BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012). Este termo é negativo, pois representa a concentração dos íons dissipada pelas reações químicas. Para o caso de difusão de íons sulfatos, a reação pode ser considerada de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, como apresenta a Tabela 2. Neste caso, a concentração de íons dissipada é função de k , que representa uma constante de reação, da concentração (C) de íons sulfatos, mas também da concentração de aluminatos do cimento utilizado (U_{CA}). O

valor de U_{CA} é calculado em função da concentração inicial de C_3A e de gesso no cimento e do grau de hidratação do cimento. Esta equação também considera que o concreto seja um material isotrópico e que sua porosidade não varia com o ataque (ZUO; SUN, 2008; BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012; SUN *et al.*, 2013; TIXIER; MOBASHER, 2013; IKUMI *et al.*, 2014).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ns} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \quad (15)$$

Tabela 2 - Valores de R para diferentes ordens de reação

	Ordem zero	1ª ordem	2ª ordem
R	k	k.C	k.C.U _{CA}

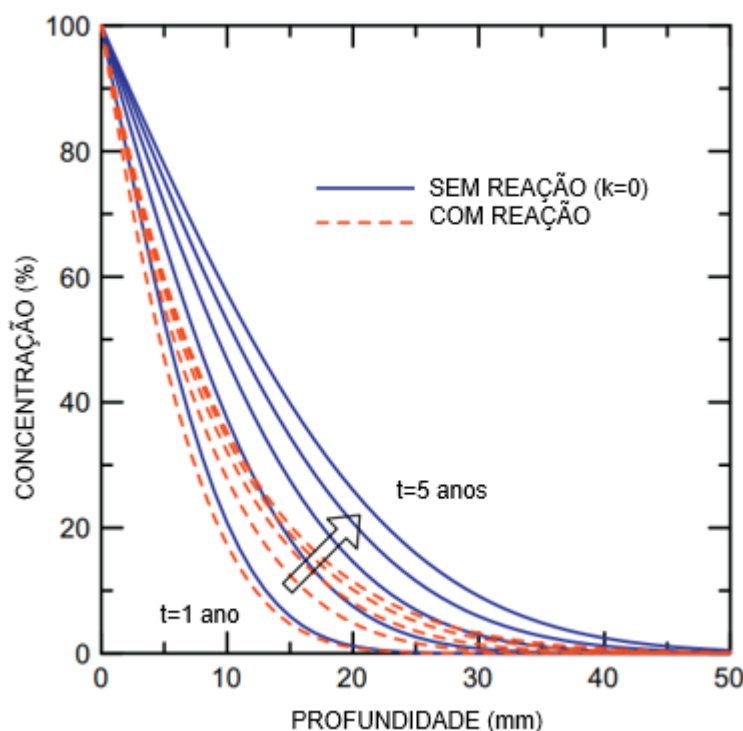
Fonte: Bonakdar, Mobasher e Chawla, 2012.

Crank (1975) apresenta uma solução para esta equação, considerando um caso de 1ª ordem, em um meio semi infinito, exposto ao ingresso por um lado, com concentração inicial nula (Equação (16)). A Figura 27 mostra a diferença nos perfis de concentração considerando ou não o coeficiente de reação k (assumindo $D=10^{-12}$ m²/s e $k=10^{-8}$ s⁻¹), apresentado por Bonakdar, Mobasher e Chawla, 2012.

$$\frac{C}{C_s} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\exp \left(-x \sqrt{\frac{k}{D_{ns}}} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} - \sqrt{k \cdot t} \right) \right] + \left[\exp \left(x \sqrt{\frac{k}{D_{ns}}} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} + \sqrt{k \cdot t} \right) \right] \right\} \quad (16)$$

Estudos apresentam diferentes equações para o cálculo do coeficiente de difusão de íons sulfatos. Samson, Marchand e Snyder (2003), apresentam equação onde o coeficiente de difusão de espécies iônicas é calculado em função da tortuosidade dos poros do material em que a solução se difunde e do coeficiente de difusão das espécies iônicas em água livre, para casos de baixa concentração dos íons. De forma similar, Zuo e Sun (2008), em seu estudo de modelagem químico-mecânica da degradação de concretos sujeitos ao ataque externo por sulfatos, afirmam que o coeficiente de difusão dos íons sulfatos em concreto pode ser determinado em função da porosidade do material e do coeficiente de difusão da solução eletrolítica.

Figura 27 - Perfis de concentração para difusão com e sem reação química



Fonte: Bonakdar, Mobasher e Chawla, 2012.

Sun *et al.* (2013), levando em conta a influência da evolução do dano na matriz devido a difusão dos íons sulfatos, acrescentam uma parcela que representa a função de evolução dos danos com a concentração de íons sulfatos no tempo. Esta consideração é importante, tendo em vista que os danos no concreto podem acelerar o ingresso de íons sulfatos, especialmente para situações de altas concentrações de solução e longos tempos de imersão. Os autores afirmam que os parâmetros da evolução do dano podem ser determinados por ensaios de ultrassom.

Idiart, López e Carol (2011) apresentam uma equação hiperbólica para o cálculo do coeficiente de difusão considerando o efeito de preenchimento dos poros, tendo em vista que a difusão dos íons sulfato através do concreto diminui com a precipitação da etringita pois restringe os caminhos de transporte para a difusão do íon. Ikumi *et al.* (2014) adotaram esta relação em sua pesquisa para cálculo do coeficiente de difusão, considerando esta relação para avaliar a diminuição da difusividade em função do preenchimento dos poros e em paralelo realizaram a avaliação do efeito de aumento da difusividade devido aos danos ocasionados na matriz cimentícia pelas reações com os íons sulfatos. Pode-se destacar ainda outros trabalhos de pesquisa na área de modelagens e simulações do ataque por sulfatos com considerações sobre o fenômeno da difusão destes íons, como Gospodinov

(2005), Samson e Marchand (2007) e Tixier e Mobasher (2013). Apesar de avanços na área, ainda não há consenso sobre o equacionamento do processo de difusão de íons sulfatos no concreto e nem sobre ensaios laboratoriais para avaliar a sua difusão devido à complexidade do processo.

3.2 MIGRAÇÃO

O fenômeno da migração consiste no fluxo de espécies iônicas (como por exemplo, Cl^- e SO_4^{2-}) que ocorre por ter como força motriz uma diferença de potencial. A diferença de potencial é originada geralmente por dois eletrodos, um positivo e um negativo. Os íons movimentados se dirigem em direção ao eletrodo de carga oposta. A migração pode gerar uma diferença de concentração em uma solução homogênea ou ainda provocar um fluxo na direção do gradiente de concentração (KROPP *et al.*, 1995; MENDES, 2009). Este fenômeno é aplicado em ensaios acelerados a fim de determinar-se o coeficiente de difusão do concreto.

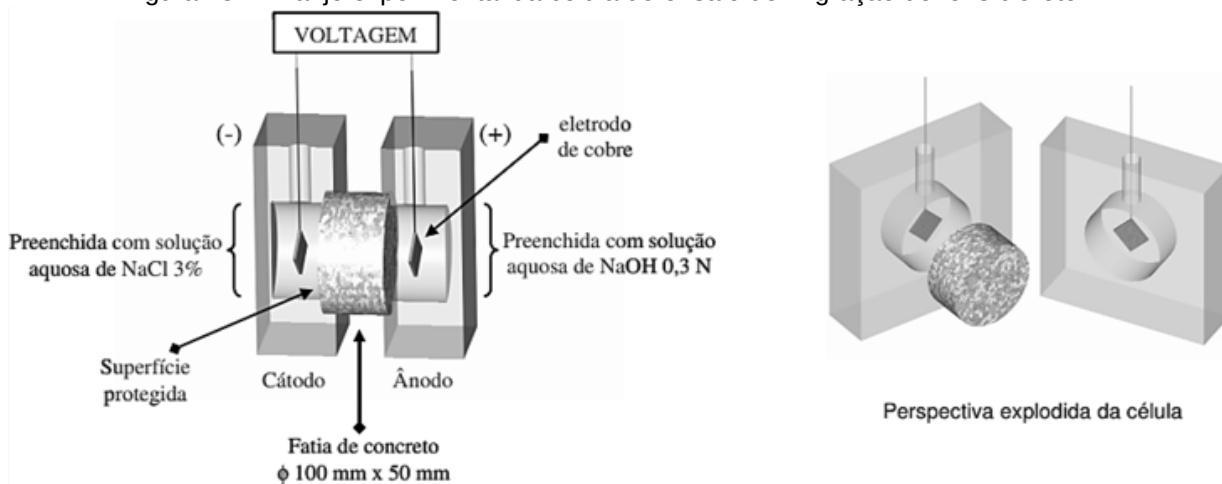
3.2.1 Determinação do Coeficiente de Difusão a partir de Ensaios de Migração Iônica

Tendo em vista o longo tempo dos ensaios de difusão natural, que podem levar alguns meses, e a importância de determinar-se o coeficiente de difusão para comparações entre dosagens de concreto e auxílio na previsão de vida útil, pesquisadores dedicam esforços para desenvolvimento de ensaios acelerados. Para os estudos de cloretos, os métodos de aceleração do ingresso de íons foi realizado a partir da aplicação de um campo elétrico, ou seja, levando a uma migração dos íons, de forma a aliar a redução no tempo de ensaio com a obtenção de um importante parâmetro do concreto (MENDES, 2009; MEDEIROS *et al.*, 2012).

Este procedimento foi idealizado por Whiting em 1981, que consiste basicamente no procedimento hoje recomendado pela ASTM C 1202 (2017). Este ensaio não permite o cálculo do coeficiente de difusão, mas é utilizado para avaliar a penetrabilidade de cloretos no concreto de acordo com a carga total passante durante o ensaio. O ensaio é similar as células de difusão apresentadas no item 3.1.1 deste trabalho, mas neste caso, com presença de dois eletrodos nos compartimentos para aplicação de uma diferença de potencial, como pode-se ver no esquema da Figura 28. A voltagem aplicada é de 60 V, e permite a obtenção de resultados após 6 horas.

O compartimento preenchido pela solução com o íon analisado é chamada de catódico e o livre de íons de compartimento anódico.

Figura 28 - Arranjo experimental da célula do ensaio de migração de íons cloreto



Fonte: Medeiros, 2008.

Andrade (1993) afirma que deve-se levar em consideração que a tensão de 60 V pode ser considerada alta, podendo levar ao aquecimento das amostras, e ainda, que a carga total passante determinada não é função apenas da permeabilidade de íons cloretos, e sim de todos íons presentes no interior do material e nas soluções dos recipientes das células de migração. Sendo assim, estudos foram realizados de forma a entender melhor o processo de migração, quais variáveis seriam indicadas e como utilizar este ensaio para determinar o coeficiente de difusão. Estes estudos propuseram a aplicação da equação de Nernst-Planck (Equação (18)) para calcular o coeficiente de difusão de cloretos em ensaios de migração. Esta lei governa a transferência de massa em eletrólitos e é composta por três termos, a difusão, a migração e a convecção, como pode-se observar na Equação (17) (ANDRADE, 1993; FERREIRA, 2000).

$$\text{Fluxo} = \text{difusão} + \text{migração} + \text{convecção} \quad (17)$$

$$J = D_s \frac{dC}{dx} + \frac{zF}{RT} D_s C \frac{dE}{dx} + CV_e \quad (18)$$

Onde:

J = fluxo unidirecional dos íons (mol/s.cm²)

D_s = coeficiente de difusão no estado estacionário (cm^2/s);

dC/dx = variação da concentração C (mol/cm^3) pela distância x (cm);

z = valência do íon

F = constante de Faraday ($96,5 \text{ J/Vmol}$);

R = constante dos gases ($8,31 \text{ J/molK}$);

T = temperatura (K);

C = concentração do íon na célula catódica (mol/cm^3)

dE = variação do potencial (V);

V = velocidade da solução (cm/s).

Para simplificar a resolução desta equação, Andrade (1993) faz algumas considerações, sendo elas:

- Apenas o processo no interior do disco de concreto é relevante e influenciará nas medições da migração;
- A concentração do compartimento catódico deve ser muito maior que no anódico (que neste caso é zero) para considerar relativamente constante a concentração de íons do compartimento catódico;
- O disco de concreto deve ser fino suficiente para atingir-se as condições de estado estacionário em algumas horas;
- O termo da convecção pode não ser considerado relevante e o termo da difusão também pode ser desprezado devido a alta tensão.

Desta forma, a equação de Nernst-Planck pode ser resumida a parcela da migração (Equação (19)), permitindo assim o cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário:

$$J = \frac{zF}{RT} D_s C \frac{\Delta E}{l} \quad (19)$$

Onde:

l = espessura do disco de concreto (cm);

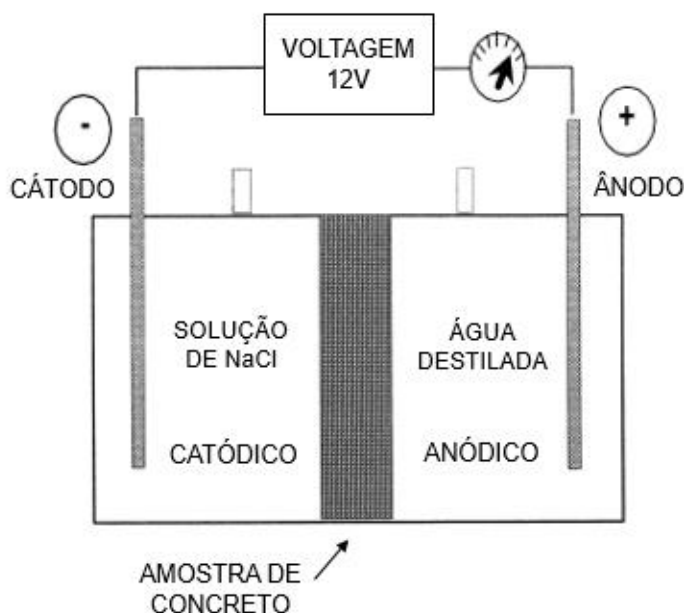
ΔE = média da tensão efetiva que atravessa as amostras durante o estado estacionário.

A fim de corrigir os pontos negativos identificados da metodologia sugerida por Whiting em 1981, normalizada pela ASTM C 1202 (2017), estudos sugerem

algumas modificações. A elevação da temperatura devido a altas diferenças de potenciais afeta a mobilidade dos íons (MEDEIROS, 2008). Para evitar o aquecimento das amostras, mas garantir tensão necessária para acelerar o ensaio e permitir negligenciar a parcela da difusão, Geiker *et al.* (1995) sugerem o uso de uma diferença de potencial entre 12 e 15 V. O primeiro valor é adotado em pesquisas como a de Andrade (1993) e de Medeiros Junior (2014), e é o valor adotado pela norma espanhola UNE 83978 (2012).

O arranjo experimental do ensaio de migração é mostrado na Figura 29. Algumas variações ainda são encontradas na literatura, como o tipo de eletrodo utilizado e a espessura da amostra. Para obtenção do estado estacionário mais rapidamente, Geiker *et al.* (1995) sugerem utilizar amostras entre 5 e 10 mm de espessura. As amostras para este ensaio são obtidas a partir do corte de um corpo de prova maior, e assim, pode haver imprecisões dependendo do equipamento de corte utilizado. Segundo Medeiros (2008), a fim de diminuir a influência da imprecisão do corte, esta espessura pode ser aumentada. Destaca-se que o aumento na espessura da amostra torna o ensaio mais longo, porém Andrade *et al.* (2000) afirmam que para reproduzir condições reais, obtidos por medidas em longo prazo em estruturas reais, o tempo do ensaio de migração deve ser maior.

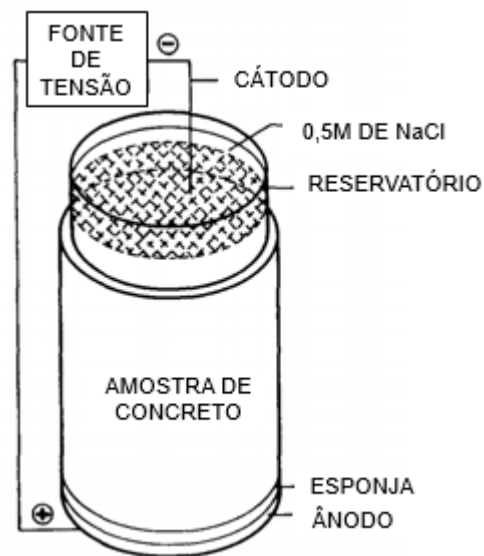
Figura 29 - Arranjo experimental usado em testes de migração



Fonte: Adaptado de Castellote, Andrade e Alonso, 2001b.

Nos estudos de Andrade *et al.* (1994) e Castellote, Andrade e Alonso (2001b), os autores utilizavam este arranjo experimental para determinação do coeficiente de difusão em estado estacionário e outro para estado não estacionário, apresentado na Figura 30, similar aos utilizados para difusão não estacionária, porém com aplicação de tensão. Estudos mais recentes demonstram ser possível a partir de uma única metodologia também determinar o coeficiente de difusão no estado não estacionário (D_{ns}), neste caso, a das células de migração (Figura 29).

Figura 30 - Arranjo experimental para ensaio de migração em estado não estacionário



Fonte: Adaptado de Andrade *et al.*, 1994.

Andrade *et al.* (1994) afirmam que mantendo-se constante o campo elétrico, é possível formular uma solução para a equação de Nernst-Planck para estado não estacionário (Equação (20)). Considerando-se as condições de contorno apresentadas na Equação (21) e na Equação (22), tem-se como solução a Equação (23), similar a utilizada para difusão natural (Equação (11)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{FZ\Delta E}{RT} D_{ns} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (20)$$

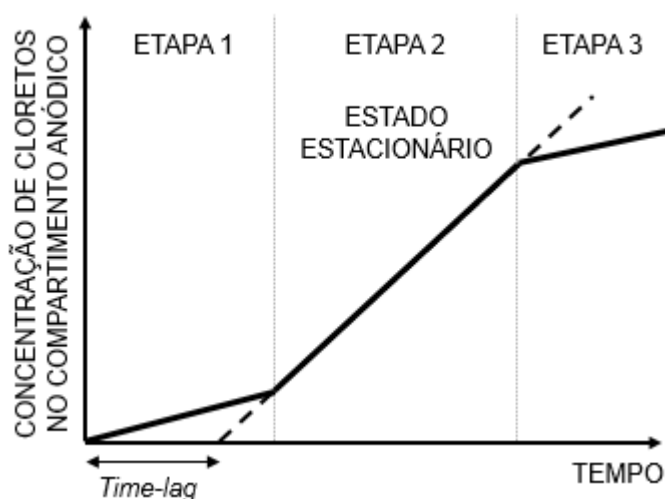
$$C_x=0, x>0, t=0 \quad (21)$$

$$C_x= C_s, x=0, t>0 \quad (22)$$

$$C_x = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{FZ\Delta E}{RT} D_{ns} t}} \quad (23)$$

Para identificar-se os períodos estacionário e não estacionário, deve-se analisar a evolução da concentração de íon no compartimento anódico, que segue uma tendência que se divide em três etapas, como mostra a Figura 31. Na etapa 1, tem-se o tempo dos íons atravessarem e saturarem a amostra, e ainda, pode ocorrer uma fixação dos íons, que leva a um atraso para que eles cheguem no compartimento anódico. A etapa 2 corresponde ao período estacionário, e o ensaio finaliza quando a etapa 3 for atingida.

Figura 31 - Representação da variação da concentração do compartimento anódico com o tempo durante o ensaio de migração de cloretos



Fonte: Adaptado de UNE 83978, 2012.

Nos estudos de Castellote, Andrade e Alonso (2001a), os autores propõem uma nova metodologia para o cálculo de D_{ns} , baseada em Crank (1975), em função do *time-lag* (t_{tl}) apresentada na Figura 31. Este valor corresponde ao intervalo de tempo obtido pela intersecção da linha reta do fluxo de íons característico do estado estacionário com o eixo horizontal do gráfico. Com este valor, os autores calculam t_{dif} , que consiste no tempo equivalente ao *time-lag*, ou seja, tempo equivalente ao período não estacionário, caso não houvesse aplicação do campo elétrico (Equação (24)). Com base no valor de t_{dif} determinado é possível calcular o D_{ns} (Equação (25)), em função da largura da amostra (l). A metodologia da UNE 83978 (2012) também sugere

o uso do valor do *time-lag* para cálculo do D_{ns} (Equação (26)), considerando o fator de aceleração do campo elétrico (ϕ) também como variável.

$$\frac{t_{tl}}{t_{dif}} = \frac{6}{v^2} \left[v \cdot \coth \frac{v}{2} - 2 \right] \quad (24)$$

$$D_{ns} = \frac{l^2}{3 \cdot t_{dif}} \quad (25)$$

$$D_{ns} = \frac{l^2}{2 \cdot t_{tl} \cdot \phi} \quad (26)$$

3.2.2 Migração de íons sulfatos

Os modelos e metodologias discutidas anteriormente são baseadas principalmente na migração de íons cloretos. Quanto aos efeitos de migração de íons sulfatos há uma escassez de bibliografia que trate do tema. Ferraris, Stutzman e Snyder (2006) aplicam o ensaio de migração como parte de uma metodologia para obtenção do coeficiente de difusão de sulfatos no concreto. Os autores não realizam o ensaio de migração para os íons sulfatos, eles aplicam o ensaio com íons cloretos, para determinação da condutividade do concreto, que permitiriam o cálculo do coeficiente de difusão quando junto da determinação de outros parâmetros, a porosidade da matriz e a condutividade da solução de poros.

Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011) realizaram ensaios de difusão natural e de migração com células de migração similares às utilizadas nos ensaios com cloretos aplicadas à íons sulfatos. Os autores utilizaram solução de sulfato no compartimento catódico, variando o cátion associada (sódio ou magnésio), e solução de sulfato de magnésio no lado anódico, e assim, obtiveram perfis de concentração de sulfatos nas amostras para situações de difusão e migração e puderam analisar a influência do cátion para cada mecanismo de transporte.

Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011) concluíram que o campo elétrico acelera a transferência de íons sulfatos, assim como no transporte de cloretos. Para o processo de difusão, os autores observam perfis de penetração de sulfatos similares para ambos cátions estudados, sendo ligeiramente maior para o sulfato de sódio. Porém, no processo de migração, o sulfato de magnésio apresenta maior

profundidade de penetração do que o sulfato de sódio, sendo aproximadamente 5 mm para o sulfato de sódio e 8 mm para o sulfato de magnésio, um aumento de 60%. Além disso, a quantidade de sulfato é cerca de 3 vezes maior para magnésio no ensaio de migração. Os autores sugerem que isto ocorre pela cinética de formação da brucita para o sulfato de magnésio. No processo de difusão, que é mais lento, este composto é formado e obstrui os poros, reduzindo a difusão dos íons. Já na migração, os íons penetram mais rapidamente do que o tempo de formação da brucita, e assim este composto não tem o mesmo efeito de reduzir a difusão dos íons.

Os autores afirmam que a cinética de transferência de íons sulfatos é função de dois processos: a difusão devido ao gradiente de concentração e as reações com os componentes da hidratação do cimento. O primeiro processo pode ser relacionado pela Equação (27).

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + z \frac{F}{RT} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (27)$$

Onde:

C_T = concentração total de sulfato;

C = concentração de sulfato na solução de poros;

D = coeficiente de difusão;

z = valência do íon;

F = constante de Faraday;

R = constante dos gases;

T = temperatura;

E = potencial elétrico.

Esta análise negligencia a reação do sulfato com a matriz cimentícia. Neste estudo, Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011) não tem como foco o cálculo do coeficiente de difusão, e sim nos aspectos materiais, realizando comparações entre condições de difusão natural no sulfato no concreto com a transferência sob ação de um campo elétrico, apresentando comparações entre perfis de concentração e resistências mecânicas.

O presente trabalho pretende apresentar, além de dados para comparações das propriedades do concreto após os processos de difusão e de migração, tanto para

estado estacionário como não estacionário, a viabilidade de aplicar um ensaio de células de migração para estudo do coeficiente de difusão do concreto para íons sulfatos. Apesar das simplificações feitas nas resoluções das equações para permitir sua aplicação e restrições do ensaio de migração, a obtenção do coeficiente de difusão de sulfatos poderá contribuir no aumento o conhecimento sobre o ataque, bem como poder servir de dados para desenvolvimento de modelagens de vida útil.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Para que ocorra o ataque externo por sulfatos, os íons devem permear a matriz cimentícia, o que ocorre pelos fenômenos de transporte de fluidos. Para o caso de íons cloretos, o processo difusional é avaliado em ensaios de difusão natural, e ainda com aplicação de ensaios de migração para determinação do coeficiente de difusão, que é um processo mais rápido que a difusão natural. A fim de compreender o processo de transporte dos íons sulfatos, os ensaios de difusão natural e migração foram realizados neste trabalho para os íons sulfatos. Para atingir os objetivos desta pesquisa, elaborou-se o programa experimental com definição das variáveis de análise, apresentação dos materiais utilizados e descrição dos ensaios realizados.

4.1 VÁRIAVEIS DE ANÁLISE

Para o cálculo do coeficiente de difusão dos íons sulfatos em concreto, propõe-se a aplicação do ensaio de migração de íons. Este ensaio já é consolidado para o cálculo do coeficiente de difusão de cloretos em concreto, porém há poucos trabalhos com sua aplicação para íons sulfatos.

A metodologia de base adotada foi a de Castellote, Andrade e Alonso (2001a). Em seu estudo, os autores determinaram os coeficientes de difusão de cloretos nos estados estacionário e não estacionário por teste de migração e realizaram a comparação destes resultados com testes de difusão natural, analisando diferentes tipos e concentrações de soluções no compartimento catódico, e ainda o tipo de eletrólito.

Neste trabalho serão realizados os ensaios de migração e difusão natural de íons sulfato, variando o tipo e a concentração da solução de sulfato. Com base nos resultados destes ensaios, foram calculados os coeficientes de difusão de sulfatos nos estados estacionário e não estacionário. Para estes cálculos foram aplicadas equações disponíveis na literatura, e por fim, foram realizadas análises estatísticas para determinar a viabilidade de aplicação do ensaio de migração de íons como parte da avaliação do ataque externo por sulfatos, bem como qual concentração e tipo de solução levou a dados mais próximos de coeficientes de difusão entre os ensaios de migração e difusão natural.

Para tanto, as variáveis independentes analisadas foram:

- Tipo de solução: solução de sulfato de sódio e solução de sulfato de magnésio;
- Concentração da solução: 5 e 10% de SO_4^{2-} .

Na pesquisa de Castellote, Andrade e Alonso (2001a), as concentrações analisadas foram 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1M de Cl^- . Os autores verificaram que para obter-se resultados comparáveis de coeficiente de difusão na migração e na difusão natural, deve-se utilizar solução com concentração superior 0,05 M a Cl^- . Sendo assim, optou-se por adotar apenas as maiores concentrações neste trabalho.

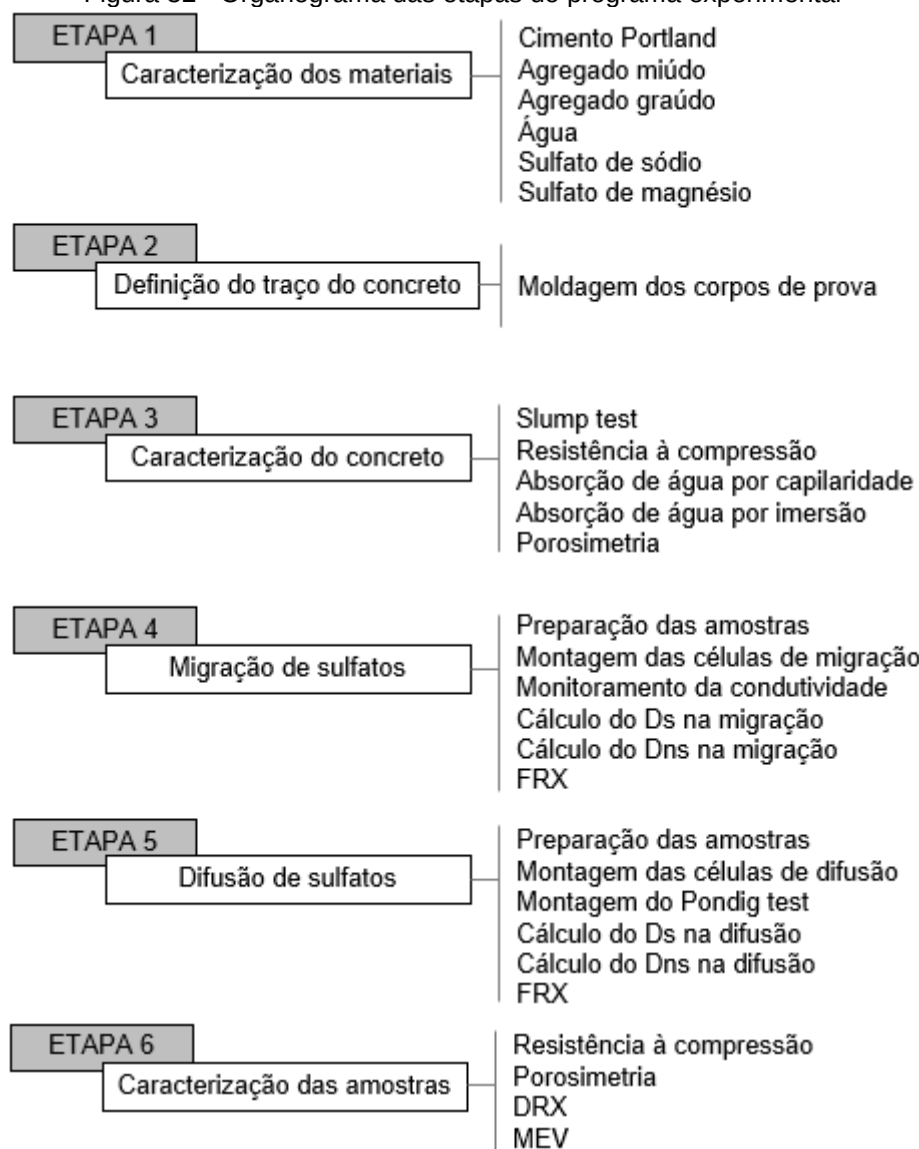
No caso de soluções de sulfato, é mais comum a discussão da concentração em valores percentuais do que em molaridade, como nos trabalhos de Jiang e Niu (2016), Gong, Cao e Wang (2016) e Tang *et al.* (2018). Soluções de sulfato de sódio e de magnésio com 0,5 e 1M de SO_4^{2-} apresentam, respectivamente, 48,03 e 96,06 g de SO_4^{2-} , que para 1 litro de solução corresponde a uma concentração de 4,803% e 9,606% de SO_4^{2-} . Sendo assim, optou-se por trabalhar com soluções de 5 e 10% de SO_4^{2-} , calculando-se então por estequiometria a quantidade de reagente necessário. O preparo das soluções será discutido no item 4.2.1 deste trabalho.

Como variáveis dependentes, tem-se:

- Abatimento do concreto;
- Resistência à compressão;
- Absorção de água;
- Coeficiente de difusão calculado com dados de migração: estado estacionário e não estacionário;
- Coeficiente de difusão calculado com dados de difusão: estado estacionário e não estacionário;

Para caracterização dos concretos após os ensaios de migração e difusão foram utilizados os ensaios porosimetria por intrusão de mercúrio, difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Com esses resultados, deseja-se analisar a influência da concentração da solução, do cátion associado ao íon sulfato e do processo dominante de transporte de íons no coeficiente de difusão e na microestrutura do concreto. A Figura 32 apresenta o organograma que descreve o programa experimental deste trabalho, divididos em seis etapas.

Figura 32 - Organograma das etapas do programa experimental



Fonte: A autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para execução do concreto analisado no presente trabalho, selecionou-se como aglomerante o cimento Portland composto com fíler do tipo CP II-F 32. A normativa que rege os limites deste tipo de cimento é a NBR 16697 (ABNT, 2018a). Os resultados da caracterização físico-química do cimento estão apresentados na Tabela 3, e todos os índices apresentam valores dentro dos limites da especificação.

Tabela 3 - Caracterização do cimento CP II-F 32 (% em massa)

Composição química										Perda ao fogo
CaO	CO ₂	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅	10,64
57,90	19,00	11,00	2,95	2,81	2,73	2,17	0,94	0,30	0,15	

Fonte: A autora.

Como agregado miúdo, foi utilizada areia proveniente de leito de rio. Os ensaios de caracterização realizados estão apresentados na Tabela 4.

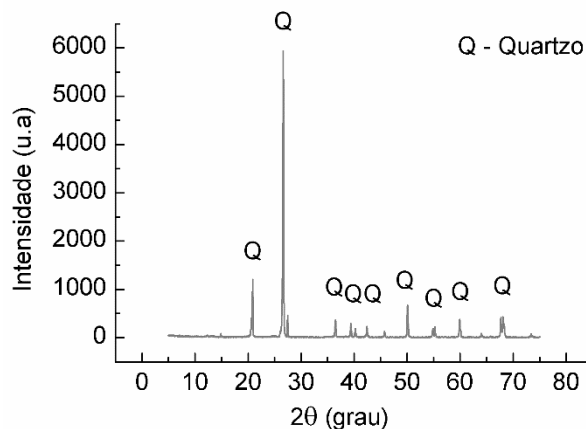
Tabela 4 - Metodologias adotadas para caracterização do agregado miúdo

Propriedade analisada	Metodologia
Granulometria	NBR NM 248 (ABNT, 2003a)
Massa específica, massa específica aparente	NBR NM 52 (ABNT, 2009a)
Absorção de água	NBR NM 30 (ABNT, 2001)
Massa unitária	NBR NM 45 (ABNT, 2006)
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ABNT, 2003)

Fonte: A autora.

Além destes ensaios, realizou-se a caracterização da areia por difração de raios X (DRX) (Figura 33) e fluorescência de raios X (FRX) (Tabela 5). Os picos principais do difratograma indicam que a areia é composta basicamente de cristais de quartzo e a caracterização química indica a presença majoritária do óxido de silício (SiO_2). Os resultados estão de acordo com o esperado uma vez que agregados provenientes de leito de rio são compostos basicamente pelo mineral quartzo (SiO_2).

Figura 33 - Difratograma de raios X da amostra de areia



Fonte: A autora.

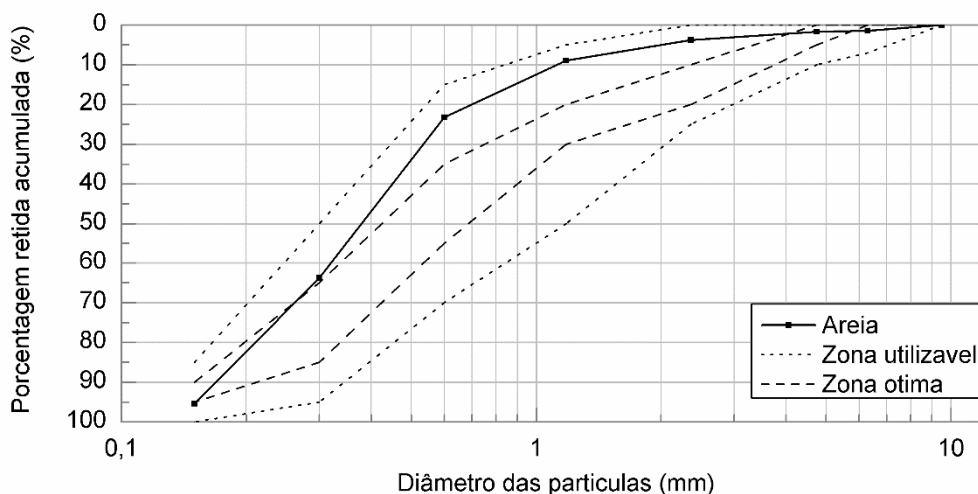
Tabela 5 - Composição química da amostra de areia

Composição química (% em massa)										
SiO_2	CO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	CaO	ZrO_2	MgO	Na_2O	SO_3
82,30	7,69	5,39	1,21	0,92	0,69	0,58	0,57	0,25	0,19	0,10

Fonte: A autora.

A Figura 34 apresenta a curva granulométrica da areia utilizada e a Tabela 6 o resultado das demais propriedades. A areia possui dimensão máxima característica de 2,36 mm e módulo de finura 1,97. Sua granulometria enquadra-se na zona utilizável superior determinada pela NBR 7211 (ABNT, 2009b).

Figura 34 - Curva granulométrica do agregado miúdo



Fonte: A autora.

Tabela 6 - Características físicas do agregado miúdo

Propriedade	Metodologia	Resultado
Massa específica	NBR NM 52 (ABNT, 2009a)	2,43 g/cm ³
Massa específica aparente	NBR NM 52 (ABNT, 2009a)	2,40 g/cm ³
Absorção de água	NBR NM 30 (ABNT, 2001)	0,32 %
Massa unitária no estado compactado	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	1,67 g/cm ³
Massa unitária no estado solto	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	1,53 g/cm ³
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ABNT, 2003b)	4,88 %

Fonte: A autora.

Como agregado gráúdo, utilizou-se pedrisco com dimensão máxima de 9,5 mm proveniente da região de Ponta Grossa. A escolha do DMC do agregado deve-se ao tamanho da amostra de concreto utilizada no ensaio de migração de íons, justificada no item 4.5.1. Os ensaios realizados para caracterização do agregado gráúdo estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Metodologias adotadas para caracterização do agregado gráúdo

Propriedade analisada	Metodologia
Granulometria	NBR NM 248 (ABNT, 2003a)
Massa específica, massa específica aparente e absorção de água	NBR NM 53 (ABNT, 2009c)
Massa unitária	NBR NM 45 (ABNT, 2006)
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ABNT, 2003b)

Fonte: A autora.

A Figura 35 apresenta a curva granulométrica do agregado gráúdo utilizado. O pedrisco apresenta dimensão máxima característica de 9,5 mm e módulo de finura de 2,72, com parte da granulometria dentro dos limites da NBR 7211 (ABNT, 2009b). Na Tabela 8 consta os resultados dos demais ensaios de caracterização. Pode-se afirmar que o agregado gráúdo é classificado como brita 0.

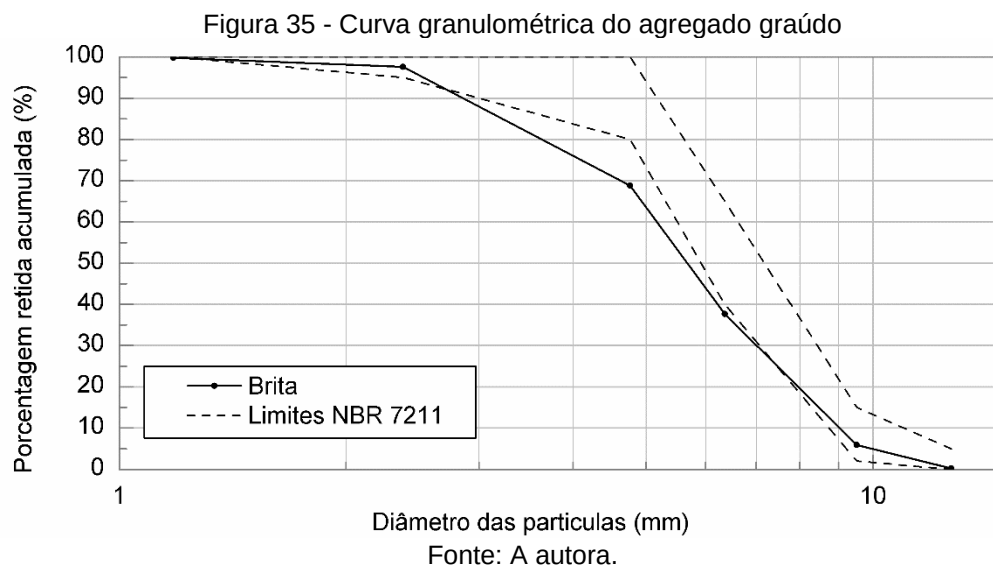


Tabela 8 - Características físicas do agregado graúdo

Propriedade	Metodologia	Resultado
Massa específica do agregado seco	NBR NM 53 (ABNT, 2009c)	3,05 g/cm ³
Massa específica do agregado na condição saturado superfície seca	NBR NM 53 (ABNT, 2009c)	2,92 g/cm ³
Massa específica aparente	NBR NM 53 (ABNT, 2009c)	2,86 g/cm ³
Absorção de água	NBR NM 53 (ABNT, 2009c)	2,17 %
Massa unitária no estado compactado	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	1,67 g/cm ³
Massa unitária no estado solto	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	1,52 g/cm ³
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ABNT, 2003b)	0,68 %

Fonte: A autora.

A água de amassamento utilizada é a fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR). Para preparar as soluções utilizadas nos ensaios de difusão e de migração de íons, utilizou-se água destilada obtida a partir da fornecida pela SANEPAR. Para as soluções agressivas, utilizou-se sulfato de sódio e de magnésio anidro PA produzido pelo fabricante Dinâmica® Química Contemporânea Ltda. Os dados apresentados pelos reagentes constam na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química do sulfato de sódio e de magnésio

Especificação	Sulfato de sódio	Sulfato de Magnésio
Teor de Na ₂ SO ₄	Mín. 99%	-
Teor de MgSO ₄	-	Mín. 98%
Cálcio (Ca)	Máx. 0,01%	Máx. 0,02%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,001%	Máx. 0,008%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%	Máx. 0,001%
Magnésio (Mg)	Máx. 0,005%	-
Potássio (K)	Máx. 0,01%	-
Fosfato (PO ₄)	Máx. 0,001%	-
Compostos Nitrogenados	Máx. 5 ppm	-
Metais pesados (ICP)	Máx. 5 ppm	-
Materiais insolúveis	Máx. 0,01%	-
Perda por ignição	Máx. 0,5%	-

Fonte: Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

4.2.1 Soluções de Sulfato

O procedimento de preparo das soluções de sulfato de sódio e de magnésio consistiu em adicionar 800 g de água destilada num bécker de vidro, ao qual foi adicionado a quantidade de sulfato correspondente (Tabela 10), e adicionado o restante de água até obter-se 1 L de solução. A homogeneização da solução foi realizada de forma manual com o auxílio de uma espátula. As soluções foram preparadas 24 h antes do seu uso e mantidas em temperatura ambiente.

O sulfato de sódio anidro apresenta uma massa molar de 142,04 g/mol, dos quais 67,63% corresponde à SO_4^{2-} (32,06 uma + 4 x 16,00 uma). Assim, para uma concentração de 5% de SO_4^{2-} , que corresponde a 50 gramas por litro de solução, são necessários 73,932 gramas de Na_2SO_4 por litro de solução, e para uma concentração de 10% de SO_4^{2-} , que corresponde a 100 gramas por litro de solução, 147,863 gramas do composto.

No caso do sulfato de magnésio seco ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) utilizado, a massa molar é de 138,37 g/mol, dos quais 69,43% é SO_4^{2-} . Para a concentração de 5% de SO_4^{2-} , são necessários 72,015 gramas de MgSO_4 por litro de solução, e para a concentração de 10% serão necessários 144,030 gramas do reagente. A Tabela 10 apresenta a composição das soluções utilizadas.

Tabela 10 - Composição das soluções de sulfato utilizadas (para 1 litro de solução)

Solução		Água destilada (g)	Reagente (g)	Teor de SO_4^{2-} (g)	Teor do metal associado (g)
% de SO_4^{2-}	Reagente				
5%	Na_2SO_4	926,068	73,932	50,000	23,932
10%	Na_2SO_4	852,137	147,863	100,000	47,863
5%	MgSO_4	927,985	72,015	50,000	12,657
10%	MgSO_4	855,970	144,030	100,000	25,313

Fonte: A autora.

4.3 DEFINIÇÃO DO TRAÇO DO CONCRETO

O traço do concreto adotado nesta pesquisa foi baseado no empregado por Castellote, Andrade e Alonso (2001a), sendo 1:2:3 (cimento:areia:brita), porém o fator a/c foi alterado para 0,55 ao invés de 0,40, utilizado pelos autores. Tal escolha se deve ao fato de tanto a migração como difusão dos íons ser influenciada pela rede de poros da estrutura. O íon cloreto, além de ser menor, possui capacidade de difusão cerca de 1,9 vezes superior à do íon sulfato em temperaturas entre 18 e 25 °C, e por isso,

espera-se que o seu ingresso na matriz cimentícia seja retardado, conforme citado por Li e Grogory (1974).

Ressalta-se que a relação a/c de 0,55 possibilitou o adensamento adequado no trabalho de Medeiros Junior (2014), ao ajustar o traço de Castellote, Andrade e Alonso (2001a) e que esta relação a/c atende aos critérios de classe de agressividade para ambiente marinho, agressividade forte, conforme NBR 6118 (ABNT, 2014a).

A Tabela 11 apresenta o proporcionamento do concreto utilizado. Após a execução do concreto, ainda no estado fresco, foi realizada a determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone (slump test) de acordo com a NBR NM 67 (ABNT, 1998). Para o traço estudado, o valor de abatimento ficou entre 80 ± 20 mm (Figura 36), o consumo de cimento de 372 kg/m^3 de concreto e o teor de argamassa foi de 50%.

Tabela 11 - Dosagem das amostras de concreto (em kg/m^3)

Cimento	Areia	Brita	Água
372	744	1116	204,6

Fonte: A autora.

Figura 36 - Abatimento do concreto



Fonte: A autora.

Foram moldados 60 corpos de prova cilíndricos de 100×200 mm. Para tanto, foram utilizados moldes metálicos, e o adensamento do concreto foi realizado com um vibrador de imersão. Após 24 h, os corpos de prova foram desmoldados e permaneceram imersos em água para cura, totalizando 28 dias de cura. Tais procedimentos foram realizados conforme a NBR 5738 (ABNT, 2015b).

4.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

Para caracterização do concreto, realizou-se a determinação da resistência à compressão, absorção de água por capilaridade e por imersão e porosidade total e a distribuição de tamanho de poros. A determinação da resistência à compressão dos concretos analisados foi realizada conforme NBR 5739 (ABNT, 2018b), em cinco corpos de prova de 100 x 200 mm com idade de 28 dias. Utilizou-se para o rompimento dos corpos de prova e determinação da tensão de ruptura uma prensa hidráulica com acionamento elétrico, registro digital e capacidade de 1000 kN, instalada no Departamento de Engenharia Civil da UEPG.

Para determinar a absorção de água por capilaridade dos corpos de prova de concreto, adotou-se procedimento da NBR 9779 (ABNT, 2012). Para tanto, cinco corpos de prova de 100 x 200 mm, após fim da cura de 28 dias, foram secos em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C até constância de massa. Para determinação da massa seca dos corpos de prova (m_s), as amostras foram resfriadas em ambiente de laboratório até 23 ± 2 °C, temperatura na qual permaneceram até o final do ensaio. Os corpos de prova foram posicionados em um recipiente, que foi então preenchido com água até o nível de 5 ± 1 mm da face inferior das amostras.

A partir deste primeiro contato dos corpos de prova com a lâmina d'água, suas massas (m_{sat}) foram determinadas após a contagem de 3, 6, 24, 48 e 72 horas. Para tanto, as amostras eram secas com pano úmido, e imediatamente retornadas ao recipiente com água. Após as 72 h, os corpos de prova foram rompidos por compressão diametral, conforme NBR 7222 (ABNT, 2011), para ser possível visualizar a distribuição de água no interior do concreto e determinar a altura de ascensão capilar máxima da água. A absorção de água por capilaridade é determinada de acordo com a Equação (28):

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S} \quad (28)$$

Onde:

C = absorção de água por capilaridade (g/cm²);

m_s = massa do corpo de prova seco (g);

m_{sat} = massa do corpo de prova que permanece com uma das faces em contato com a água durante o período de tempo especificado (g);

S = área da seção transversal do corpo de prova (cm^2).

O procedimento adotado para determinação da absorção de água por imersão dos corpos de prova é descrito pela NBR 9778 (ABNT, 2009d). Cinco corpos de prova de 100 x 200 mm, após fim da cura de 28 dias, foram secos em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C até constância de massa, e então resfriados em ambiente de laboratório até a temperatura de 23 ± 2 °C, na qual determinou-se a massa seca dos corpos de prova (m_s). Os corpos de prova foram então imersos em água à temperatura de 23 ± 2 °C por um período de 72 horas, sendo determinada a massa das amostras decorridas 24, 48 e 72 horas, secando as amostras superficialmente com um pano úmido. Para massa das amostras saturadas em água (m_{sat}) foi utilizado o último valor determinado. O cálculo da absorção de água por imersão foi realizado conforme a Equação (29). O procedimento foi realizado apenas até a etapa de imersão, sem realizar a fervura da água.

$$A = \frac{m_{\text{sat}} - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (29)$$

Onde:

A = absorção de água por imersão (%);

m_s = massa do corpo de prova seco (g);

m_{sat} = massa do corpo de prova saturado em água (g).

Para determinar a porosidade total e a distribuição de tamanho de poros dos concretos após os 28 dias de cura, realizou-se o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio em equipamento modelo Micromeritics AutoPore IV 9500, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. As amostras para este ensaio foram obtidas a partir do corte dos corpos de prova de 100 x 200 mm, com o uso de uma serra de precisão, de forma a obter formato aproximadamente cúbico, com massa entre 0,6 e 0,9 gramas. Foram analisadas amostras da região do centro dos corpos de prova original.

4.5 MIGRAÇÃO DE SULFATOS

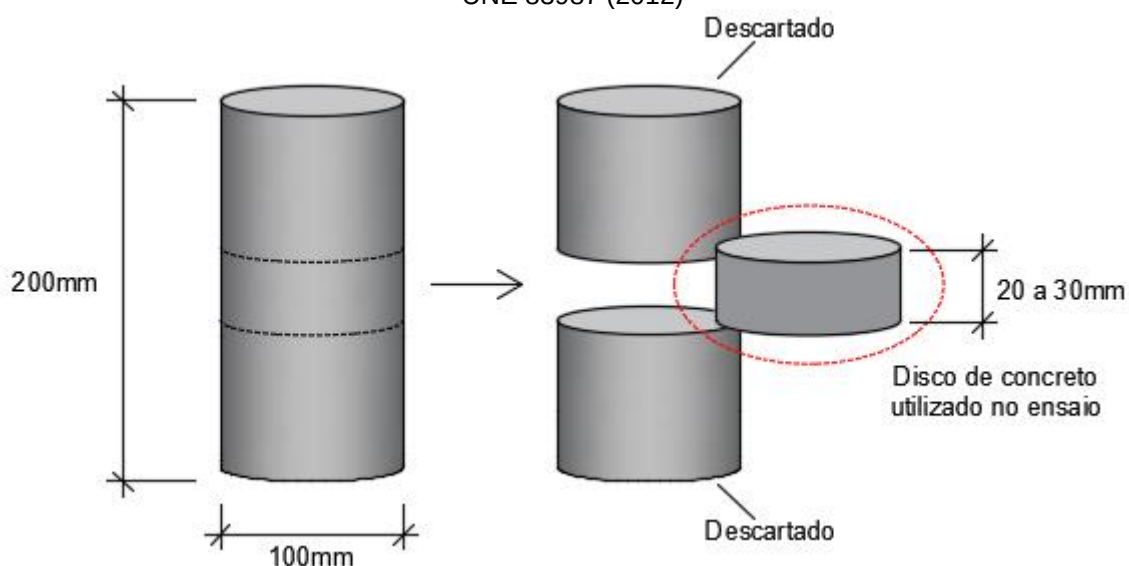
4.5.1 Preparação das amostras

O ensaio de migração de íons sulfatos foi realizado com base no ensaio já consolidado para migração de cloretos. As amostras de concreto ficam entre dois compartimentos, o catódico e o anódico. O compartimento catódico contém uma solução, enquanto o anódico uma solução livre desse íon. Aplica-se uma diferença de potencial elétrico entre dois compartimentos, forçando a movimentação dos íons do compartimento catódico para o anódico através da amostra de concreto.

Neste trabalho, adotou-se a metodologia descrita pela norma espanhola UNE 83978 (2012) – ensaio multiregime de determinação dos coeficientes de difusão de íons cloreto no concreto endurecido. A adaptação realizada foi na solução catódica – ao invés de uma solução de cloretos, utilizou-se soluções de sulfatos, tendo em vista que este íon é o foco desta pesquisa.

De acordo com a normativa, os discos de concreto devem ter diâmetro mínimo de 75 mm e altura entre 20 e 30 mm, obtidos a partir do terço médio do corpo de prova, a fim de evitar heterogeneidades e interferências das superfícies (Figura 37).

Figura 37 - Esquema do corte de discos de concreto a partir de corpos de prova cilíndricos segundo UNE 83987 (2012)

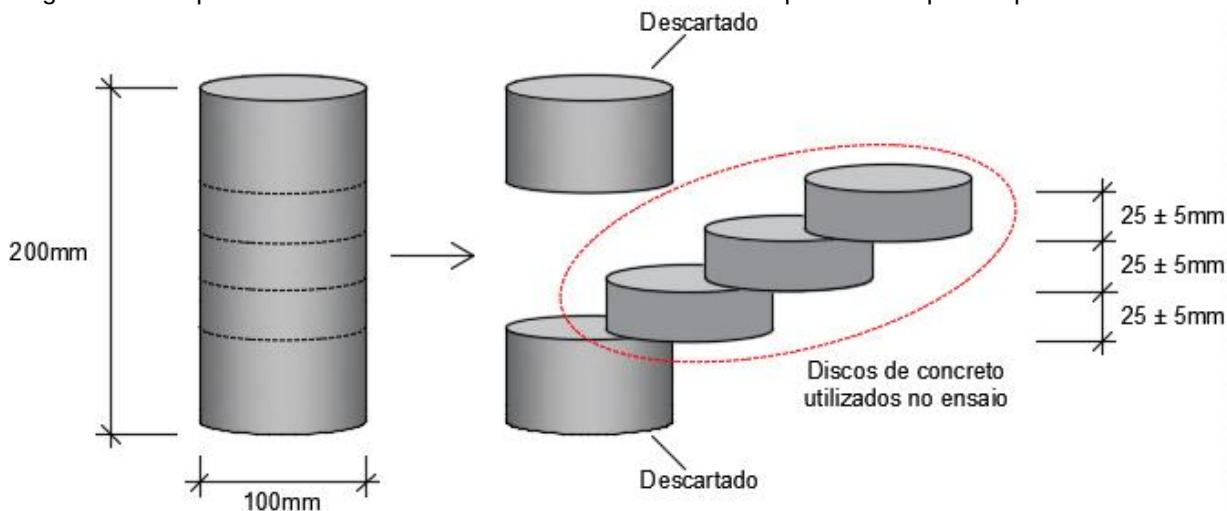


Fonte: Adaptado de Medeiros Junior (2014).

Medeiros *et al.* (2012) analisaram a influência do número de discos extraídos de cada corpo de prova, e concluíram que é possível retirar até 3 discos distintos de

50 mm do centro do corpo de prova, descartando as extremidades, sem diferenças significativas entre os resultados obtidos por eles. Assim, optou-se neste trabalho em extrair 3 discos de 25 ± 5 mm de cada corpo de prova para os ensaios subsequentes (Figura 38 e Figura 39). Os cortes foram realizados com uma serra com disco diamantado.

Figura 38 - Esquema do corte de discos de concreto realizado a partir de corpos de prova cilíndricos



Fonte: Baseado em Medeiros et al. (2012).

Figura 39 - Discos de concreto cortados a partir de corpos de prova cilíndricos



Fonte: A autora.

Castellote, Andrade e Alonso (2001a) utilizaram discos de concreto com 10 mm de altura. Esta dimensão é variável na literatura sobre cloretos, encontrando-se valores entre 10 à 50 mm (CASTELLOTE; ANDRADE; ALONSO, 1999, 2001a; TONG; GJØRV, 2001; MEDEIROS *et al.*, 2012). Ressalta-se que, quanto menor a altura do disco, mais rápido o ensaio. Porém, podem ocorrer imprecisões no corte dos discos, e ainda, eles devem ser maiores que a dimensão máxima da brita empregada.

Sendo assim, optou-se por utilizar discos de 25 ± 5 mm de forma a ficar dentro dos limites propostos pela UNE 83987 (2012) sem que isto leve a um longo tempo de ensaio. Tal escolha também foi adotada por Medeiros Junior (2014), e foi a limitante no tamanho do agregado graúdo utilizado nesta pesquisa, com DMC de 9,5 mm.

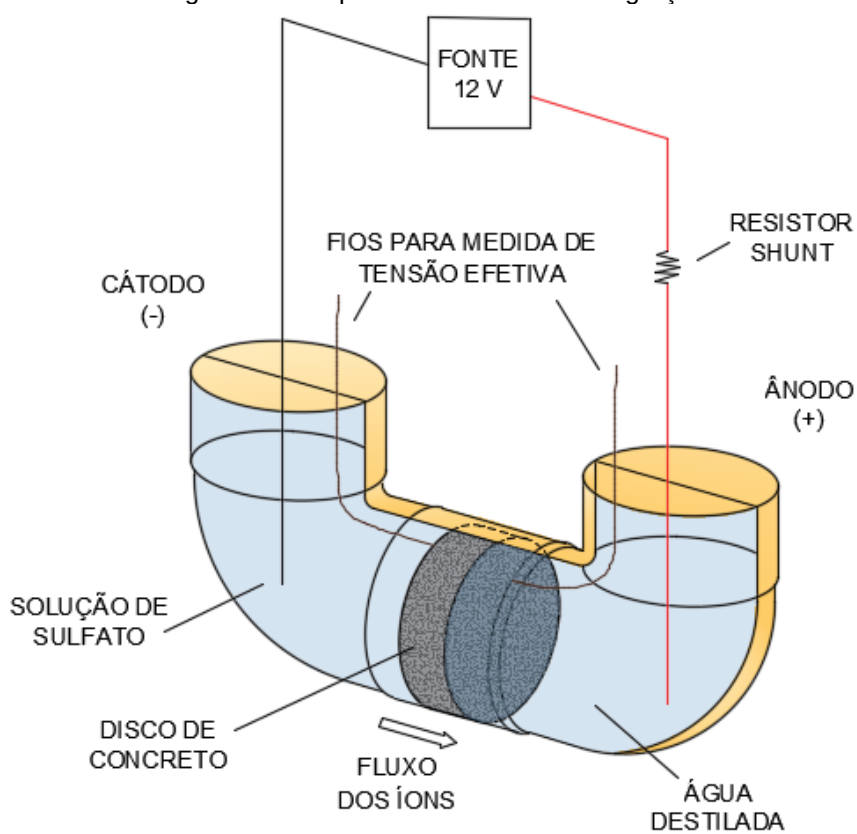
A UNE 83987 (2012) destaca que o ensaio deve ser realizado com as amostras saturadas de água, evitando o transporte dos íons por absorção, e sendo a cura dos corpos de prova realizada em imersão, esta condição já é garantida. Porém, tendo em vista que parte da água pode ser perdida durante o tempo de corte das amostras, após o corte, os discos foram mantidos por 24 horas imersos em água, garantindo assim a saturação dos mesmos. Este procedimento também foi realizado por Ribeiro, Labrincha e Morelli (2012).

4.5.2 Montagem das células de migração

As células de migração foram montadas com conexões hidráulicas de PVC de 100 mm de diâmetro, baseada nas configurações de Medeiros *et al.* (2012), Ribeiro, Labrincha e Morelli (2012) e também de Medeiros Júnior (2014). Fios de cobre foram utilizadas como eletrodos para aplicação de um campo elétrico externo, colocados no compartimento catódico e anódico. Dois outros eletrodos de cobre foram colocados em contato com as duas superfícies do disco de concreto para medir a diferença de potencial elétrico que atravessa a amostra. A Figura 40 mostra o esquema das células de migração.

Os discos de concreto foram fixados nas células e aplicou-se um selante para vedá-los, de forma a garantir que o fluxo de íons ocorre-se apenas no sentido axial ao diâmetro. O volume de solução utilizada em cada compartimento foi de aproximadamente 1,5 litros. Para ter-se 5 amostras para cada situação analisada, sendo elas dois tipos de solução do compartimento catódico e duas concentrações de solução, foram montadas 20 células de migração, cada uma alimentada com 12 V, mantidas em ambiente laboratorial (23 ± 2 °C e de UR >50%). Foram utilizadas 3 fontes de alimentação para as 20 células. As fontes utilizadas são do modelo MPS-33 da marca Minipa, com saída variável de 0 a 30 V e 0 a 3 A. A montagem das células de migração é mostrada na Figura 41.

Figura 40 - Esquema das células de migração



Fonte: A autora.

Figura 41 - Montagem das células de migração

a) Vedação dos discos de concreto b) Célula montada



c) Células de migração associadas em paralelo e ligadas à fonte de alimentação



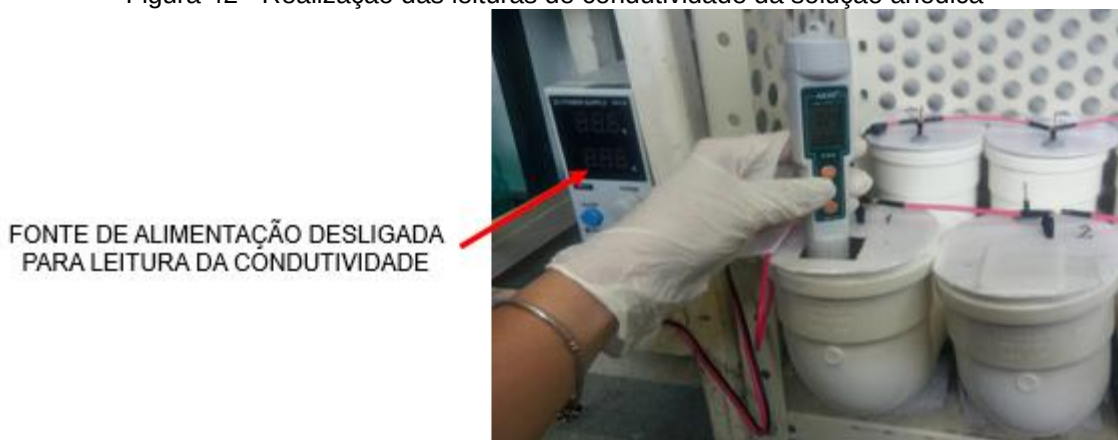
Fonte: A autora.

4.5.3 Monitoramento da concentração de sulfatos

Nos primeiros trabalhos de migração de cloretos, para determinar-se a concentração de íons nos compartimentos da célula, parte da solução era retirada e então realizada análise. Porém, segundo Castellote, Andrade, Alonso (2001a), este procedimento tornava o ensaio de migração mais custoso e demorado. Em seu trabalho, os autores determinaram a concentração de íons cloreto na solução anódica por correlação com a condutividade desta solução ao longo do ensaio, obtendo coeficiente de correlação de 0,993 entre a condutividade e concentração de cloretos. O monitoramento da condutividade para determinação da concentração de íons passou então a ser adotado em vários trabalhos com ensaios de migração (RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2012; ANDRADE; D'ANDREA; REBOLLEDO, 2014; MEDEIROS JUNIOR, 2014).

Portanto, na presente Dissertação, realizou-se o acompanhamento da condutividade elétrica da solução do compartimento anódico para determinação da concentração de sulfatos. O equipamento utilizado foi um Condutímetro digital modelo AK51 da marca Akso. Assim como realizado por Castellote, Andrade e Alonso (2001a), para determinação de condutividade da solução, a fonte de tensão foi desligada e a medida foi realizada após 5 segundos. A solução foi levemente agitada, e a condutividade registrada após estabilização do valor (Figura 42). Realizadas as leituras, a fonte de alimentação foi novamente ligada para continuar o ensaio.

Figura 42 - Realização das leituras de condutividade da solução anódica



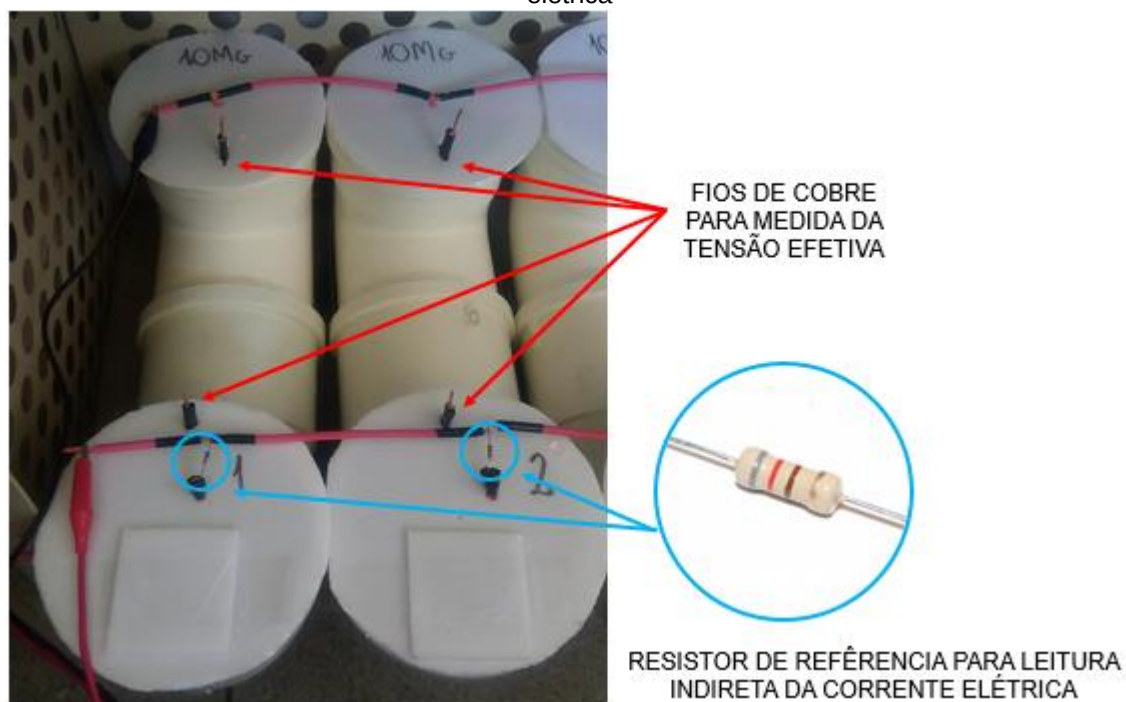
Fonte: A autora.

Também foi realizado o monitoramento da tensão efetiva que atravessa os discos de concreto e da corrente elétrica, com o uso de um voltímetro. A tensão efetiva

é necessária para o cálculo do coeficiente de difusão, e não é a mesma aplicada pela fonte de tensão. Sua determinação foi feita pela medida da tensão em dois fios de cobre, posicionados próximos as faces dos discos de concreto (Figura 43), similar ao adotado por Santos (2006).

Optou-se por realizar também o monitoramento da corrente elétrica pois Medeiros Junior e Lima (2014) apresentam boas correlações entre a corrente medida ao longo do ensaio multiregime com o coeficiente de difusão de cloretos. Sendo assim, desejou-se neste trabalho verificar a correlação destes parâmetros para os íons sulfatos. Para isso, utilizou-se um resistor de referência de $1\ \Omega$ associado em série com cada célula de migração, no qual mediu-se a tensão elétrica (Figura 43). Com a tensão medida, é possível determinar a corrente de acordo com a lei de Ohm. Tal artifício evita a necessidade de, em cada leitura, desmontar o sistema para associar a ele o multímetro em série para leituras diretas de corrente.

Figura 43 - Detalhes adotados nas células de migração para leitura da tensão efetiva e corrente elétrica



Fonte: A autora.

O ensaio de migração, assim como o monitoramento da condutividade, tensão efetiva e corrente elétrica, foi realizado durante 1 mês para todas situações analisadas. Finalizado o tempo, determinou-se a concentração de sulfatos na amostra por FRX, em passos de 5 mm.

4.5.4 Cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário

As equações utilizadas para cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário e não estacionário, seja nos ensaios de migração como de difusão, já foram apresentadas no item 3.1 deste trabalho. Elas serão novamente apresentadas com detalhamento de todas variáveis neste capítulo.

Para a situação de cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário com os dados obtidos no ensaio de migração, adotou-se a Equação (30) utilizada por Castellote, Andrade e Alonso (2001a).

$$D_s = \frac{RTL}{zAF(\gamma C_{SO})\Delta E_{ef}} \frac{dC}{dt} \quad (30)$$

Onde:

D_s = coeficiente de difusão no estado estacionário (cm²/s);

R = constante dos gases (8,31 J/molK);

T = temperatura (K);

L = espessura do disco de concreto (cm);

z = valência do íon (=2 para sulfatos);

F = constante de Faraday (96,5 kJ/Vmol);

C_{SO} = concentração de sulfatos na célula catódica (mol/cm³);

γ = coeficiente de atividade da solução da célula catódica;

ΔE_{ef} = média da tensão efetiva que atravessa os discos durante o estado estacionário;

A = área da seção transversal do disco de concreto (cm²);

dC/dt = inclinação da parte linear (estado estacionário) do gráfico: concentração de sulfatos x tempo (mol/s).

4.5.5 Cálculo do coeficiente de difusão no estado não estacionário

No caso do cálculo do coeficiente de difusão no estado não estacionário com os dados obtidos no ensaio de migração, adotaram-se 3 diferentes equações para comparação dos resultados, sendo elas a Equações (31), (34) - junto com as Equações (32) e (33) - e (35) - junto com a Equação (36) (ANDRADE *et al.*, 1994; CASTELLOTE; ANDRADE; ALONSO, 2001a; UNE 83978, 2012). Estas equações já

foram apresentadas no item 3.2.1 deste trabalho. Para resolução da Equação (31), realizou-se regressão não linear.

$$C_x = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{FzE}{RT}} D_{ns} t} \quad (31)$$

$$\frac{t_{tl}}{t_{dif}} = \frac{6}{v^2} \left[v \cdot \coth \frac{v}{2} - 2 \right] \quad (32)$$

$$v = \frac{z \cdot e \cdot \Delta E_{ef}}{k_B \cdot T} \quad (33)$$

$$D_{ns} = \frac{L^2}{3 \cdot t_{dif}} \quad (34)$$

$$D_{ns} = \frac{L^2}{2 \cdot t_{tl} \cdot \phi} \quad (35)$$

$$\phi = \frac{zF}{RT} \frac{\Delta E_{ef}}{L} \quad (36)$$

Onde:

D_{ns} = coeficiente de difusão no estado não estacionário (cm²/s);

C_x = concentração do íon em uma profundidade x (cm) e em um tempo t (s)
(% em relação à massa de cimento);

C_s = concentração do íon na superfície do concreto (% em relação à massa de cimento);

erfc = função erro complementar (1- $\operatorname{erf}(x)$);

x = profundidade (cm);

t_{tl} = time-lag (s);

z = valência do íon (=2 para sulfatos);

ΔE_{ef} = tensão efetiva (V);

k_B = constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J/K);

e = carga do elétron (1,6.10⁻¹⁹ C);

T = temperatura (K);

L = espessura do disco de concreto (cm);

F = constante de Faraday (96,5 kJ/Vmol);

R = constante dos gases (8,31 J/molK).

4.6 DIFUSÃO NATURAL DE SULFATOS

O fenômeno de difusão pode ocorrer em estado estacionário e não estacionário, onde no primeiro caso o fluxo difusional é constante, e no segundo o fluxo difusional e o gradiente de concentração variam com o tempo. Castellote, Andrade e Alonso (2001a) destacam que com o D_s , calculado no estado estacionário, é avaliado apenas o transporte iônico, enquanto o D_{ns} , calculado no estado não estacionário, também leva em conta a ligação dos íons transportados com fases do cimento. Os ensaios de difusão natural para ambas situações foram realizados para comparação com os resultados obtidos no ensaio de migração.

4.6.1 Estado estacionário

Para validação do coeficiente de difusão obtido pelo ensaio de migração, realizou-se a comparação com os coeficientes obtidos em ensaios de difusão natural no estado estacionário, para a mesma dosagem de concreto, tipos de solução e concentrações. Os procedimentos adotados foram os mesmo que para o ensaio de migração, porém sem a aplicação do campo elétrico. Da mesma forma, foram analisados cinco discos de concreto para cada situação. Assim, foram montadas mais 20 células, porém sem a presença dos eletrodos e fontes de alimentação, como mostra a Figura 44.

Figura 44 - Células de difusão natural estacionária



Fonte: A autora.

Para determinar a concentração das soluções anódicas ao longo do ensaio, a condutividade elétrica da solução dos compartimentos também foi monitorada. O ensaio de difusão em estado estacionário foi realizado durante 6 meses, após os quais traçou-se o perfil de concentração de sulfatos no concreto em passos de 5 mm. A determinação da concentração de sulfatos foi realizada por FRX. As fluorescências de amostras em pó foram realizadas em espectrômetro modelo Rigaku ZSX Primus II, instalado no instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG.

4.6.1.1 Cálculo do coeficiente de difusão no estado estacionário

O coeficiente de difusão no estado estacionário em ensaio de difusão natural foi calculado de acordo com a Equação (37), apresentada por Castellote, Andrade e Alonso (2001a), usando uma regressão não linear para ajustar os dados de concentração na célula anódica durante o período estacionário.

$$\ln(C\gamma - C_0) = -\frac{D_s At}{VL} + \ln(C\gamma) \quad (37)$$

Onde:

C = concentração de sulfatos na célula catódica (mol/cm³);

C₀ = concentração de sulfatos na célula anódica (mol/cm³);

γ = coeficiente de atividade da solução da célula catódica;

A = área da seção transversal do disco de concreto (cm²);

t = tempo de difusão (s);

V = volume de solução da célula catódica (cm³);

L = espessura do disco de concreto (cm).

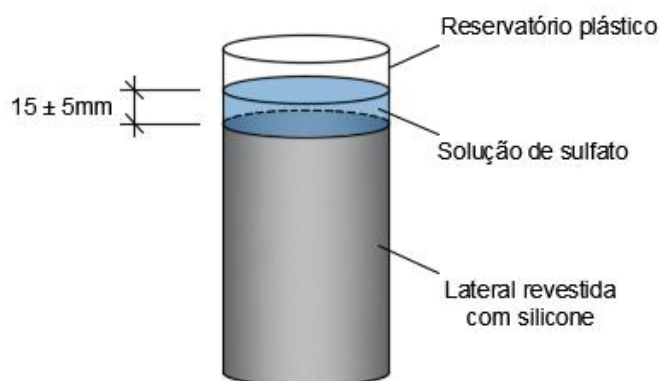
4.6.2 Estado não estacionário

Da mesma forma que para o coeficiente de difusão no estado estacionário, a validação dos valores obtidos pelo ensaio de migração no estado não estacionário foi realizada por comparação com coeficientes de difusão calculados em ensaios de difusão natural. Neste caso, o ensaio foi realizado em um arranjo tipo “ponding”. Tal

ensaio foi realizado com base na ASTM C 1543 (2010), que trata da determinação da penetração de íon cloretos em concreto.

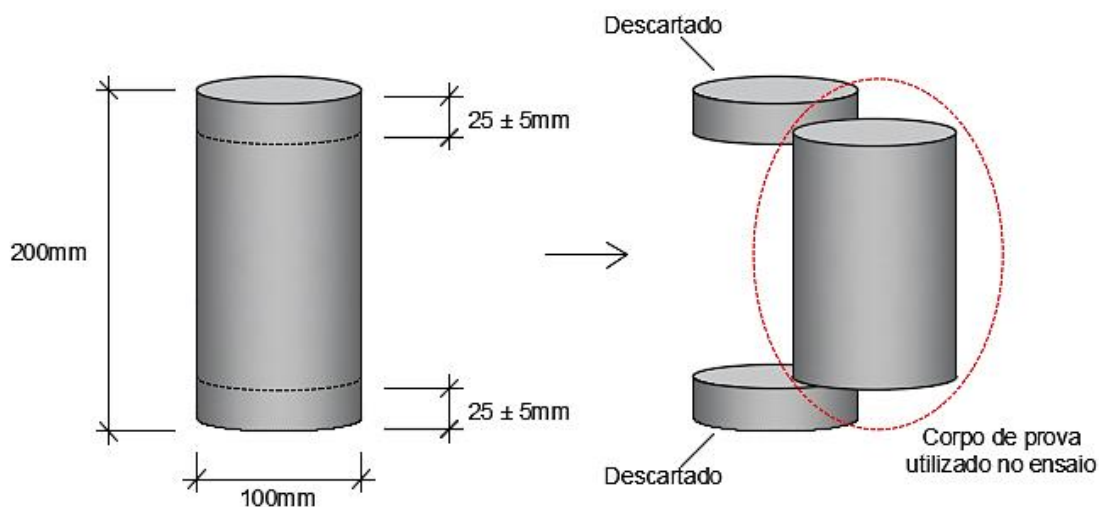
O procedimento consiste em, após os 28 dias de cura dos corpos de prova, cobrir uma das suas faces com a solução analisada, numa profundidade de 15 ± 5 mm, formando uma camada de solução sobre a face, como mostra a Figura 45. Para evitar a influência de heterogeneidades, as faces dos corpos de prova foram descartadas (Figura 46). As laterais dos corpos de prova foram revestidas com silicone e para manter o fluxo de ar na face inferior, os corpos de prova foram apoiados sobre um suporte metálico e mantidos em ambiente laboratorial (Figura 47). A profundidade da solução na superfície da amostra foi monitorada e quando necessário, adicionado nova solução, de forma a manter a profundidade especificada.

Figura 45 - Esquema do ensaio de difusão não estacionário - ponding



Fonte: A autora.

Figura 46 - Esquema do corte realizado das faces dos corpos de prova de concreto



Fonte: A autora.

O ensaio foi realizado durante 90 dias, e finalizado este tempo, a amostra foi moída em passos de 5 mm, a partir do topo até a profundidade na qual a concentração de sulfatos fosse igual a inicial da amostra de concreto. A determinação da concentração de sulfatos foi realizada por FRX.

Figura 47 - Amostras do ensaio de difusão não estacionária – ponding: a) Amostras seladas lateralmente, com reservatório plástico, posicionadas em cima do suporte metálico; b) Reservatório plástico preenchido com a solução de análise e tampados para evitar evaporação da solução



Fonte: A autora.

4.6.2.1 Cálculo do coeficiente de difusão no estado não estacionário

Para as situações em estado não estacionário em situações de difusão natural, o coeficiente de difusão foi calculado por meio das Equações (38) e (39) (BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012; CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Não utilizou-se a solução para a Lei de Fick apresentada por Andrade (1993) pois esta considera que a concentração inicial de íons no concreto seja zero, o que não ocorre para os sulfatos devido ao gesso adicionado no cimento. Descontando os valores de concentração inicial, a equação de Andrade (1993) fica igual a de Callister e Rethwisch (2012). A Equação (39) foi adotada descontando a concentração inicial de sulfatos dos valores de concentração na posição x e superficial. As determinações do

coeficiente de difusão também foram feitas por meio de uma regressão não linear para ajustar os dados dos perfis de concentração de sulfatos.

$$\frac{C_x - C_i}{C_s - C_i} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} \quad (38)$$

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\exp \left(-x \sqrt{\frac{k}{D_{ns}}} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} - \sqrt{k \cdot t} \right) \right] + \left[\exp \left(x \sqrt{\frac{k}{D_{ns}}} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} + \sqrt{k \cdot t} \right) \right] \right\} \quad (39)$$

Onde:

D_{ns} = coeficiente de difusão no estado não estacionário (cm^2/s);

C_x = concentração do íon em uma profundidade x (cm) e em um tempo t (s) (% em relação à massa de cimento);

C_s = concentração do íon na superfície do concreto (% em relação à massa de cimento);

erf = função erro de Gauss;

erfc = função erro complementar ($1 - \operatorname{erf}(x)$);

x = profundidade (cm);

t = tempo (s);

k = constante de reação ($1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$).

4.7 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO APÓS MIGRAÇÃO E DIFUSÃO DE SULFATOS

Findado os ensaios de migração e difusão de íons sulfatos, realizou-se a caracterização do concreto. Com exceção do ensaio de resistência à compressão, as amostras para os ensaios de caracterização foram preparadas de forma que fossem compostas apenas pela fase argamassa, evitando a influência da brita nos resultados.

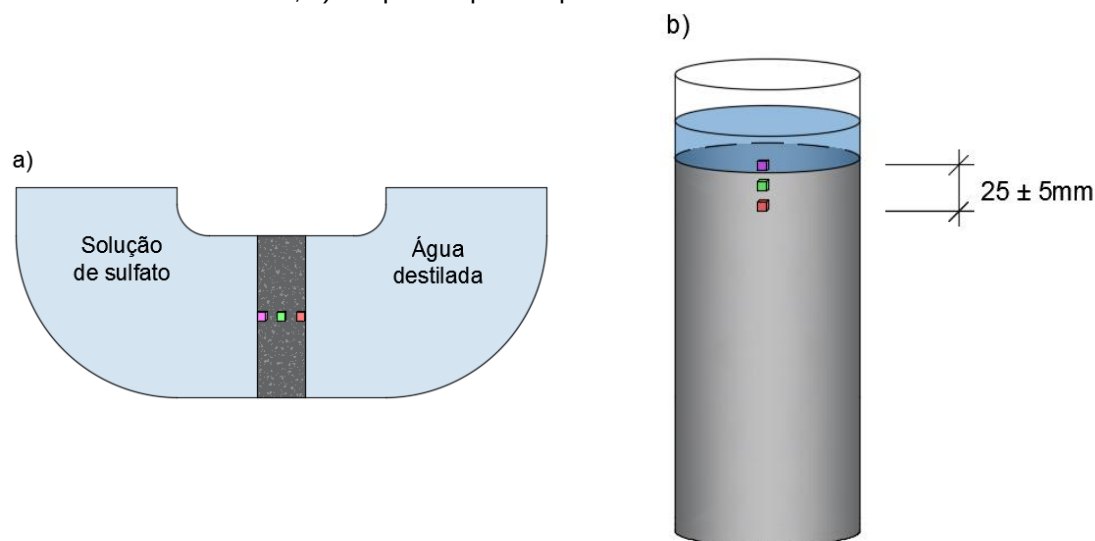
4.7.1 Resistência à Compressão

Com o fim do ensaio de migração e difusão, as amostras de concreto foram rompidas para determinar sua resistência à compressão. O ensaio foi realizado na prensa hidráulica citada no item 4.4. De acordo com a NBR 5738 (ABNT, 2015b), os corpos de prova devem ter altura igual ao dobro do diâmetro, evitando que o efeito de restrição dos pratos encubram os efeitos das fissuras. Como os discos e as amostras do ensaio tipo ponding não mantêm a relação das dimensões altura:diâmetro de 2:1 dos corpos de prova, este ensaio não permite a comparação dos resultados com outros dados da literatura. Porém, a resistência à compressão foi também determinada para amostras de mesmas dimensão e idade das amostras ensaiadas, mantidas imersos em água, sendo moldadas e preparadas nas mesmas condições. Sendo assim, é possível realizar uma comparação relativa entre os resultados, avaliando se houve perda de resistência após os processos de transporte de massa e ataque por sulfatos. Tal método também foi adotado por Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011) na determinação da resistência à compressão de discos de concreto após ensaios de migração e difusão.

4.7.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, três amostras foram retiradas de cada disco de concreto, conforme esquema mostrado na Figura 48a. O objetivo das diferentes profundidades de amostras foi permitir traçar um perfil do efeito do ataque de sulfatos e transporte de íons ao longo dos discos de concreto. Para os corpos de prova do ensaio de difusão não estacionário (ponding), também foram retiradas três amostras dos primeiros 25mm do corpo de prova, em contato com a solução de sulfatos (Figura 48b). Assim, as profundidades analisadas podem ser comparadas as dos demais ensaios. Estas profundidades de análise também foram adotadas para o ensaio de difratometria de raios X.

Figura 48 - Região de análise: a) Discos de concreto após ensaios de migração e difusão estacionário; b) Corpos de prova após ensaio de difusão não estacionária



Fonte: A autora.

4.7.3 Difractometria de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases cristalinas constituintes nas diferentes profundidades do concreto. O ensaio de DRX foi realizado em um difratômetro Rigaku Ultima IV, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. A preparação das pastilhas foi realizada pela prensagem manual no próprio porta-amostra. O passo adotado no ensaio foi de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 1 s, o intervalo de varredura entre 5° e 75° (2θ). Utilizou-se a radiação Cu-K α (40 kV, 30 mA) e uma fenda divergente de 1° . As fases químicas minerais foram identificadas por comparação com os padrões do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

4.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

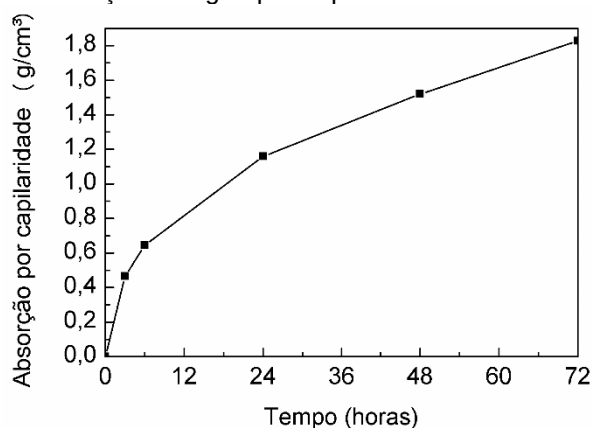
Para análise no microscópio eletrônico de varredura com EDS foram preparadas amostras com dimensão aproximada de 5 mm, de forma similar as análises de porosimetria. As imagens em microscopia foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios X Oxford X-Maxⁿ 50 (EDS), também instalado no C-LABMU da UEPG, com metalização superficial das amostras em ouro. Para as análises em FEG as faces analisadas são as de superfície de ruptura de amostras centrais retiradas (identificadas pela cor verde na Figura 48).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

O concreto utilizado nesta pesquisa apresenta resistência à compressão aos 28 dias de 25,07 MPa. A absorção por imersão média foi de 7,17% enquanto a absorção por capilaridade média 1,83 g/cm², com altura de ascensão média de 130,77 mm. A variação da absorção por capilaridade está apresentada na Figura 49.

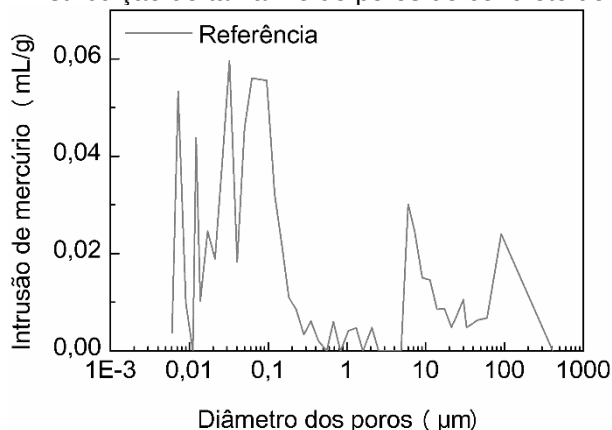
Figura 49 - Absorção de água por capilaridade do concreto utilizado



Fonte: A autora.

A porosidade do compósito é de 19,37%, e a distribuição dos seus tamanhos de poros é apresenta na Figura 50. Nota-se uma maior concentração nos poros com diâmetros de até 0,2 μm . Os valores de resistência e porosidade apresentados neste item são utilizados como referência para comparativo com os mesmos parâmetros determinados após os ensaios de migração e difusão de íons sulfatos.

Figura 50 - Distribuição de tamanho de poros do concreto de referência

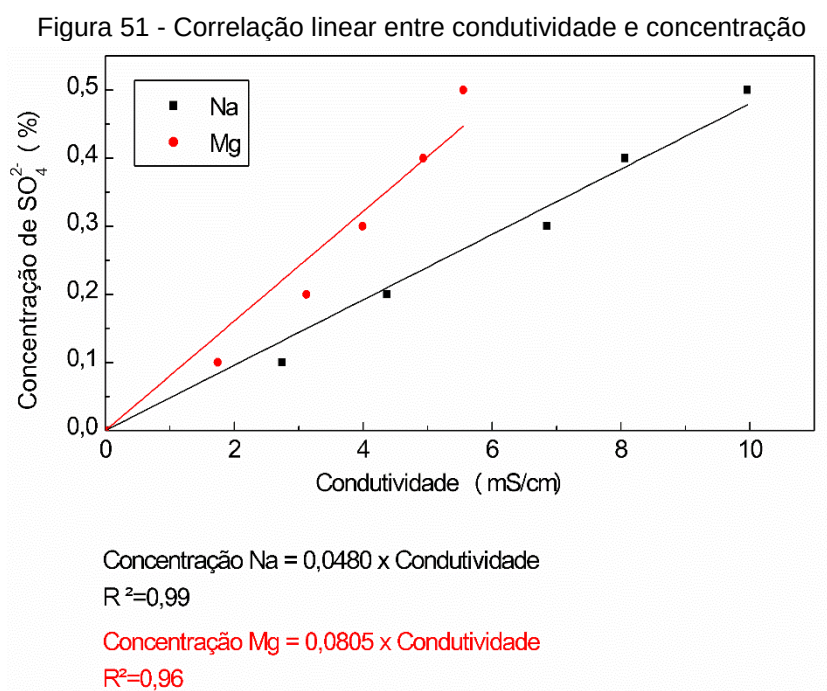


Fonte: A autora.

5.2 MIGRAÇÃO DE SULFATOS

5.2.1 Correlação Entre Condutividade e Concentração

A Figura 51 apresenta a reta de correlação entre a condutividade (mS/cm) com a concentração de sulfatos na solução (% de SO_4^{2-}), para os dois tipos de solução analisados.



Fonte: A autora.

Ambos tipos de solução apresentaram boa correlação do valor de concentração com a condutividade, sendo encontrado valor de R^2 igual 0,96 para soluções de sulfato de magnésio e R^2 igual a 0,99 para soluções de sulfato de sódio. Assim, a evolução da concentração de sulfatos no compartimento anódico foi monitorada por medidas de condutividade, tanto para o ensaio de migração quanto de difusão estacionária. Com os valores de condutividade medidos durante o ensaio, calculou-se a concentração com base nas Equações (40) e (41), para sulfato de sódio e magnésio, respectivamente.

$$\text{Concentração de } \text{SO}_4^{2-} \text{ para } \text{Na}_2\text{SO}_4 (\%) = 0,0480 \cdot \text{Condutividade (mS/cm)} \quad (40)$$

$$\text{Concentração de } \text{SO}_4^{2-} \text{ para } \text{MgSO}_4 (\%) = 0,0805 \cdot \text{Condutividade (mS/cm)} \quad (41)$$

5.2.2 Resultados do Ensaio

Para os resultados, será usada a nomenclatura que indica a concentração de SO_4^{2-} da situação analisada seguida do símbolo do cátion utilizado no preparo da solução. Assim, “5 Na” representa as situações analisadas com solução de sulfato com concentração de 5% de SO_4^{2-} a partir de sulfato de sódio e “5 Mg” para as analisadas com concentração de 5% de SO_4^{2-} a partir de sulfato de magnésio. As demais são chamadas de “10 Na” e “10 Mg”, pelo mesmo raciocínio.

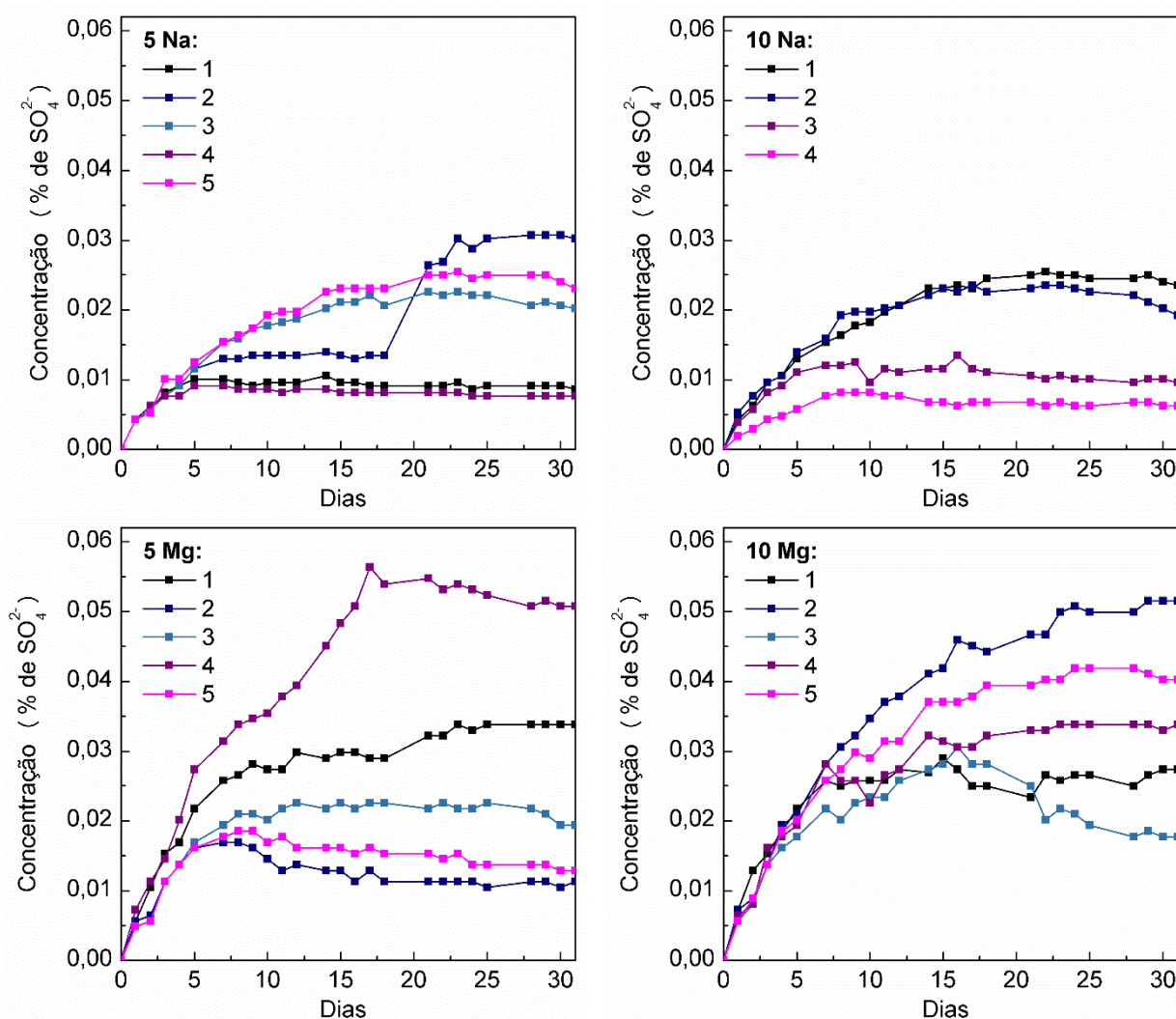
Durante o ensaio de migração, a temperatura média foi de 22 ± 2 °C. A Figura 52 apresenta a evolução da concentração de sulfatos nos compartimentos anódicos em função do tempo para todas as amostras ensaiadas. Nota-se que as maiores concentrações foram atingidas quando o cátion associado foi o magnésio. Tal comportamento pode ser justificado pela mobilidade iônica do magnésio, que é superior a do sódio. A mobilidade iônica (u) representa a constante que relaciona a velocidade (s) de deslocamento do íon em um solvente quando um campo elétrico (E) é aplicado (Equação (42)).

$$s = u \cdot E \quad (42)$$

Os valores de mobilidade em água à 25 °C são de $5,55 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ para o magnésio, e de $5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ para o sódio. Assim, considerando o mesmo campo elétrico nas diferentes soluções, sendo a mobilidade iônica do magnésio superior à do sódio, o primeiro apresentou maior velocidade de migração, o que levou à maiores concentrações no compartimento anódico. Apesar da concentração representada nos compartimentos ser de sulfatos (SO_4^{2-}), a condutividade molar do eletrólito será função da condutividade molar de cada íon que o compõe, onde a condutividade molar (Λ_m) representa a condutividade (κ) por unidade de concentração (c) (Equação (43)), e é diretamente proporcional à mobilidade iônica. Assim, considerando que as soluções estudadas não representam diluições infinitas, ocorrem interações entre os íons, e desta forma, cada íon não irá migrar independentemente de seu contra-íon (ATKINS; DE PAULA, 2008).

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (43)$$

Figura 52 - Evolução da concentração de sulfatos no compartimento anódico em função do tempo, no ensaio de migração em amostras de concreto

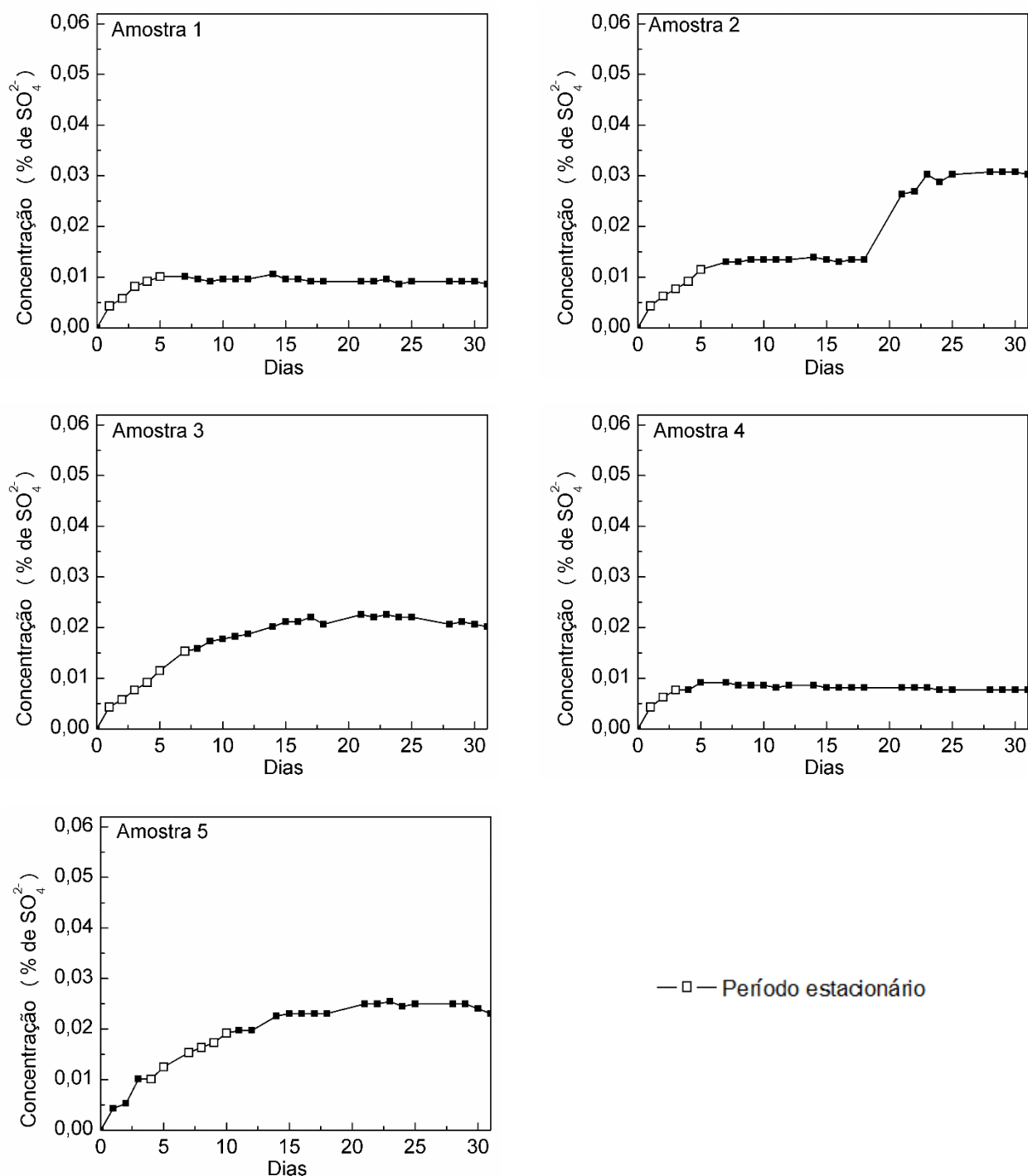


Fonte: A autora.

Para facilitar a visualização, a definição do período estacionário está apresentado na Figura 53, Figura 54, Figura 55 e Figura 56, de forma que o período estacionário é aquele onde a variação da concentração ao longo do tempo é linear. O trecho estacionário é representado por marcadores brancos. Nota-se que o fim do período estacionário máximo encontrado, que representa o fim do ensaio, foi aos 14 dias após início da migração. Tendo em vista que o objetivo da pesquisa é permitir a aplicação desta metodologia como ensaio acelerado para obtenção do coeficiente de difusão de sulfatos, o tempo máximo de ensaio encontrado atende à este objetivo. Apesar de nas primeiras idades, o comportamento entre as amostras ensaiadas na mesma situação se distanciar com o aumento do tempo de ensaio, ele é mais

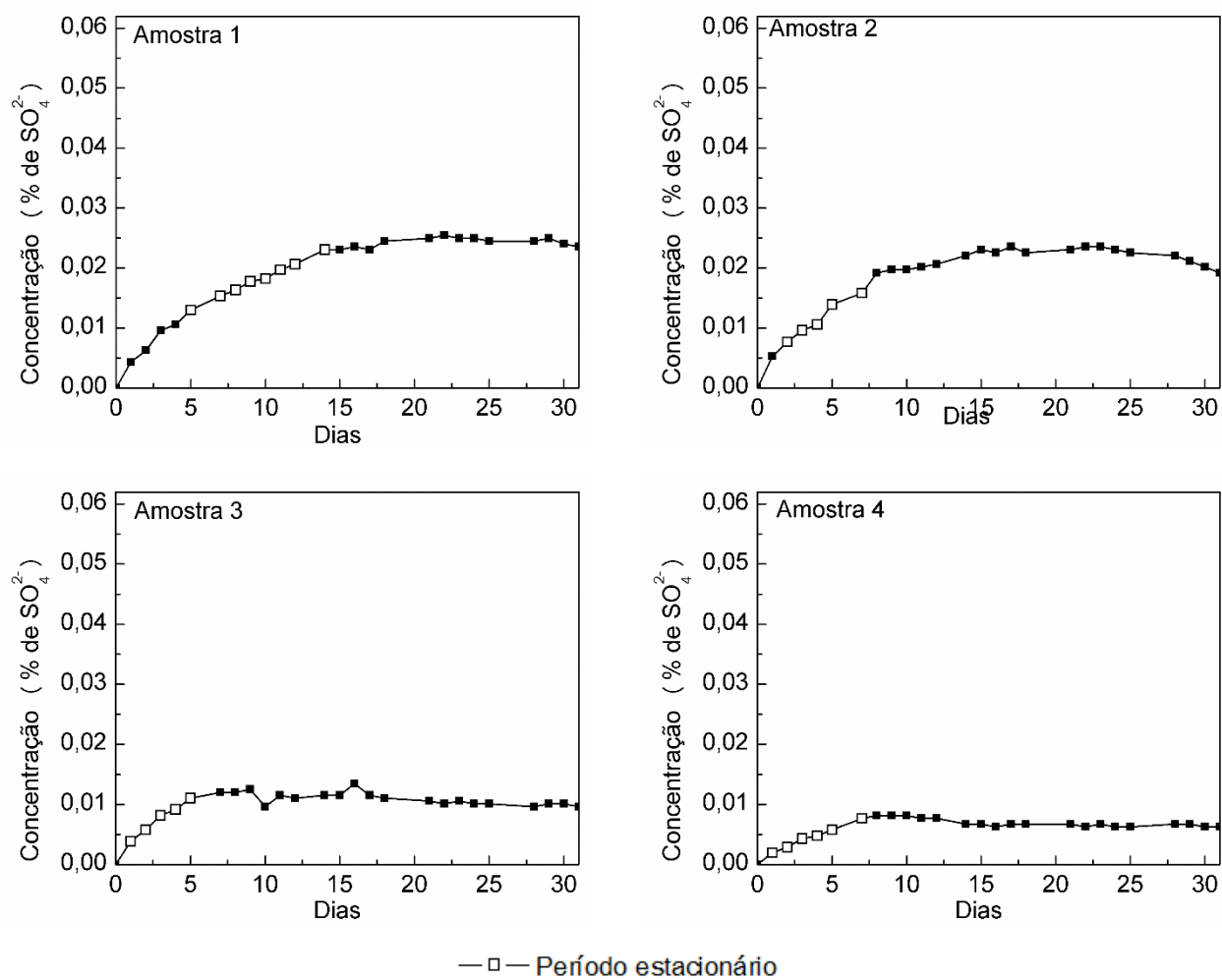
homogêneo nas primeiras idades que representam o período a ser utilizado nos cálculos de coeficientes de difusão.

Figura 53 - Definição do período estacionário para 5Na no ensaio de migração em amostras de concreto



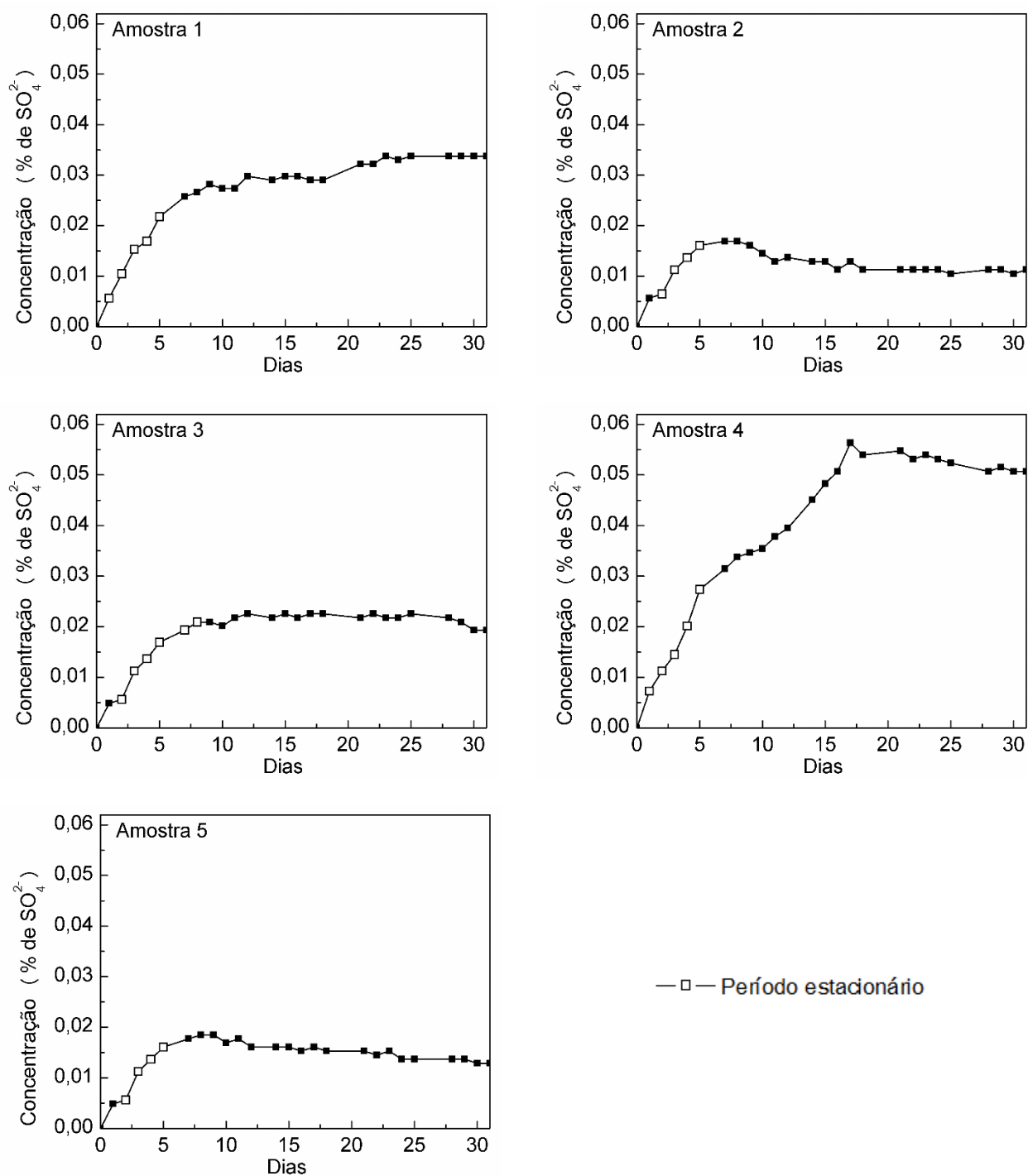
Fonte: A autora.

Figura 54 - Definição do período estacionário para 10Na no ensaio de migração em amostras de concreto



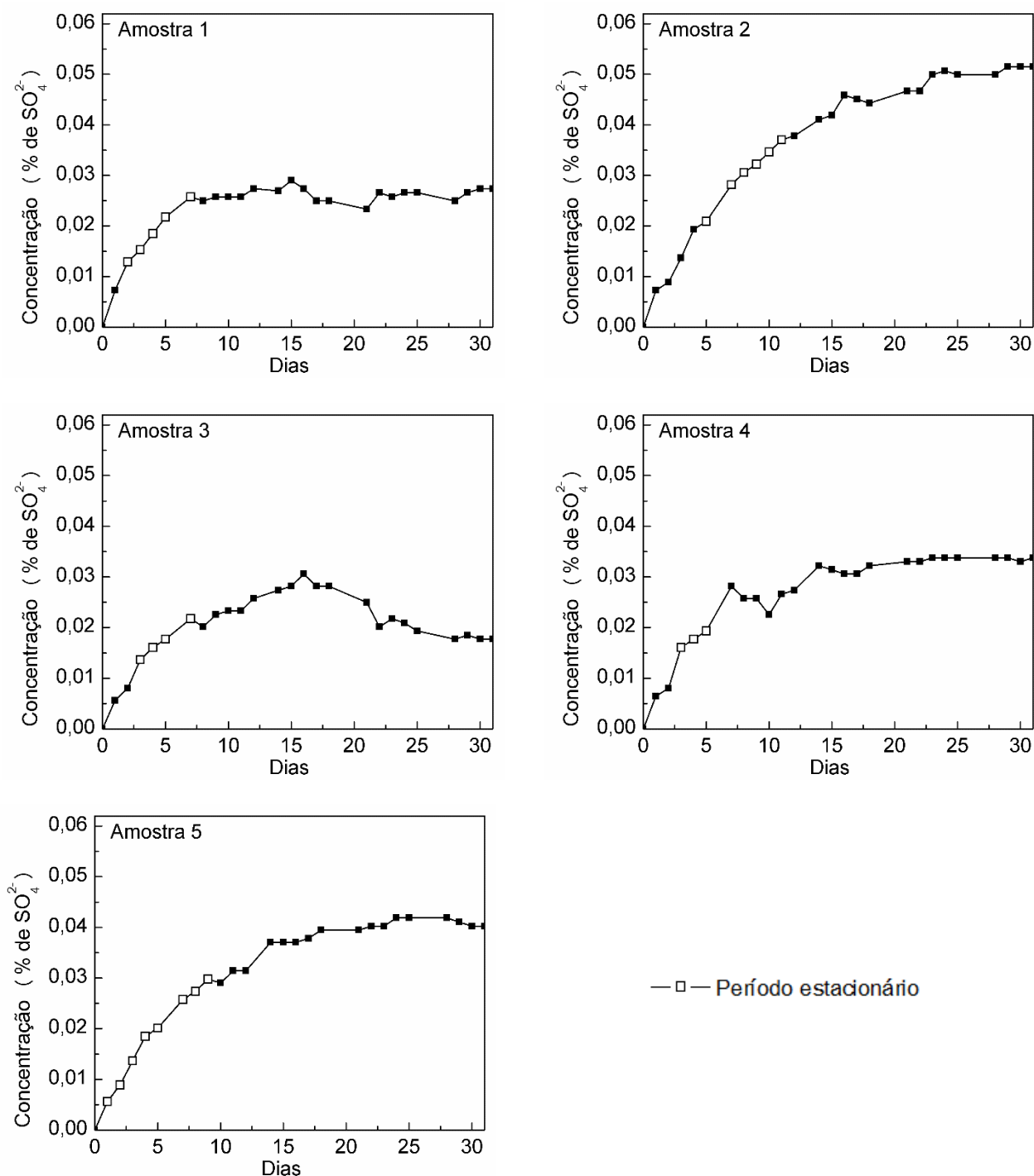
Fonte: A autora.

Figura 55 - Definição do período estacionário para 5Mg no ensaio de migração em amostras de concreto



Fonte: A autora.

Figura 56 - Definição do período estacionário para 10Mg no ensaio de migração em amostras de concreto



Fonte: A autora.

Para todas amostras os valores de time-lag encontrados a partir do prolongamento da reta de período estacionário foram negativos, não sendo possível aplicar as equações relativas a este tempo. Isto pode estar relacionado às características das amostras ensaiadas. Ao aumentar a relação água/cimento, aumentando assim a porosidade do concreto e reduzir a espessura da amostra para

acelerar o ensaio, esperava-se reduzir o time-lag, que representa o tempo para estabelecer um fluxo constante dos íons (CASTELLOTE; ANDRADE; ALONSO, 2001a; SANTOS, 2006). Porém, tais mudanças podem ter impedido utilizar esta relação. Ainda, o fato do concreto possuir SO_4^{2-} em sua composição e possivelmente em sua solução de poros, pode também estar relacionado ao fato das amostras não demandarem de um tempo longo para atingir um fluxo constante. Tem-se também a diferença entre a cinética do ataque por sulfatos e por cloretos, onde no primeiro caso há uma frente de danos e reações químicas entre o fluído e a matriz cimentícia, o que pode ter levado a este comportamento que difere do que ocorre em um ensaio de migração de cloretos.

O coeficiente de difusão não estacionário foi então calculado apenas pela Equação (31), apresentada por Andrade *et al.* (1994). Os resultados de coeficiente de difusão estacionário e não estacionário calculado para as quatro soluções constam na Tabela 12. Nota-se que para as maiores concentrações, encontrou-se os maiores valores de coeficientes. Comparando as soluções de concentração de 5%, percebe-se que os maiores valores em ambas situações de difusão são encontradas para o sulfato de sódio, enquanto para as soluções de 10% os maiores valores são para o sulfato de magnésio. Os valores encontrados na literatura para o estado não estacionário são da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para concreto e argamassa (SAMSON; MARCHAND; SNYDER, 2003; BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012). Não foi identificado na literatura trabalhos com dados correlatos quanto ao período estacionário. Por outro lado, os valores calculados para o período não estacionário apresentam-se próximos ao da literatura.

Tabela 12 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de migração

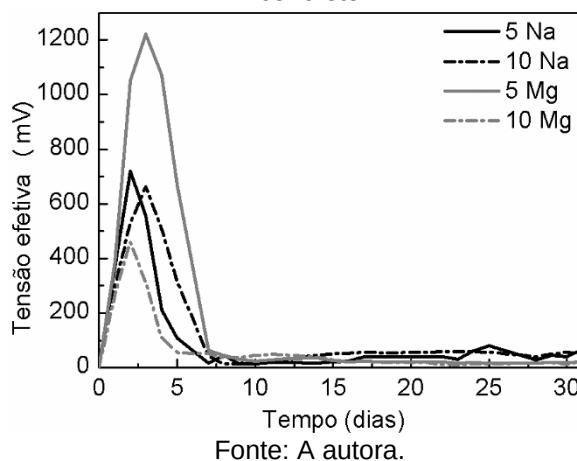
Situação	Estacionário (Equação (30))	Não estacionário (Equação (31))
	$D_s \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D_{ns} \text{ (cm}^2/\text{s)}$
5 Na	7,50E-05	1,33E-12
10 Na	9,34E-05	2,37E-12
5 Mg	4,55E-05	0,48E-12
10 Mg	16,75E-05	2,49E-12

Fonte: A autora.

A variação da tensão efetiva em função do tempo está apresentada na Figura 57. O valor da tensão efetivamente aplicada é menor que o aplicado pela fonte de tensão (12 V), e passa por um aumento até atingir o valor máximo entre o 2º e 4º dia de ensaio, reduzindo então para valores próximos a zero. Neste caso, o maior valor

medido foi de 1200 mV, 10% do valor aplicado pela fonte. Para o estudo de cloretos, também observa-se uma queda no valor da tensão efetiva em relação ao aplicado pela fonte, sendo uma maior redução nos primeiros dias de ensaio, e então a tensão aumentou com o aumento da quantidade de cloretos no compartimento anódico (SANTOS, 2006). Os coeficientes de difusão são inversamente proporcionais à tensão efetiva. Assim, para 5 Mg, onde foi observada a maior tensão efetiva, obteve-se os menores coeficientes, enquanto para 10 Mg que apresentou a menor tensão efetivas, obteve-se os maiores coeficientes de difusão.

Figura 57 - Variação da tensão efetiva em função do tempo no ensaio de migração em amostras de concreto



A variação da corrente elétrica em função do tempo está apresentada na Figura 58. Nota-se um comportamento similar ao da tensão efetiva, onde a corrente aumenta até um valor máximo nas primeiras idades, e então reduz até zero. Os valores de pico da corrente variam para cada solução analisada. Para as soluções de sulfato de sódio, a maior concentração levou ao maior valor de pico de corrente, porém ambas com valores próximos. Já para o sulfato de magnésio, a maior concentração levou ao menor de valor de pico de corrente. Este comportamento pode ser relacionado à condutividade molar da solução de sulfato de magnésio, pois quanto maior a concentração, menor a condutividade molar (Equação (43)), e assim, menor a capacidade da solução em conduzir corrente elétrica.

A Figura 59 apresenta os perfis de concentração de sulfato nas amostras após 1 mês do ensaio de migração, e a curva da regressão não linear obtida para determinação do coeficiente de difusão não estacionário. Para o sulfato de sódio, a menor concentração levou a maior concentração na superfície da amostra, porém a

partir dos 5 mm de profundidade os valores são próximos. Para o sulfato de magnésio os perfis de concentração são mais próximos para ambas concentrações.

Figura 58 - Variação da corrente elétrica em função do tempo no ensaio de migração em amostras de concreto

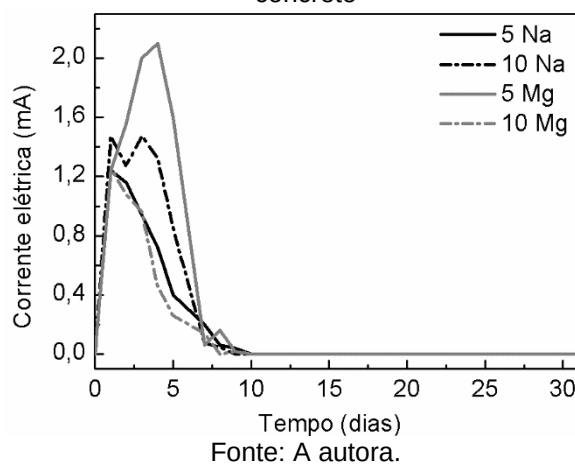
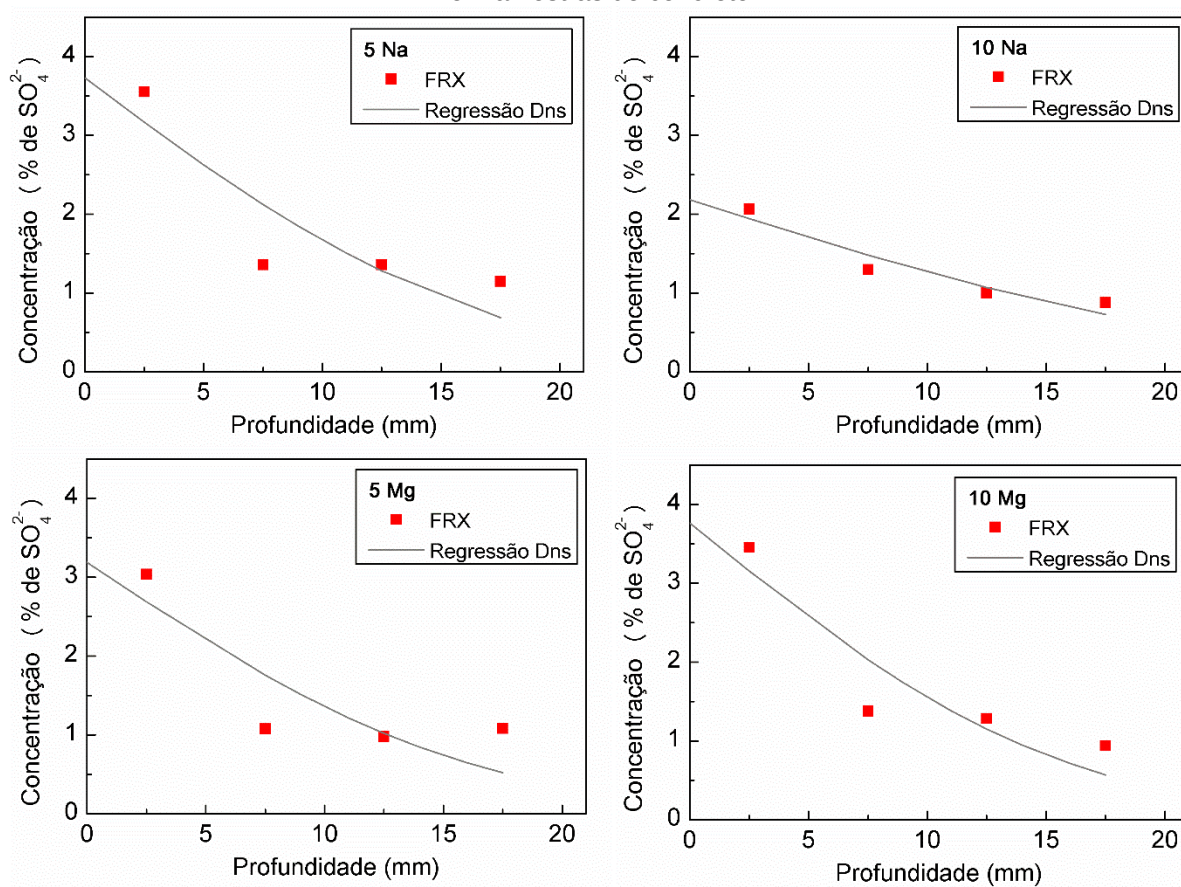


Figura 59 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de migração em amostras de concreto



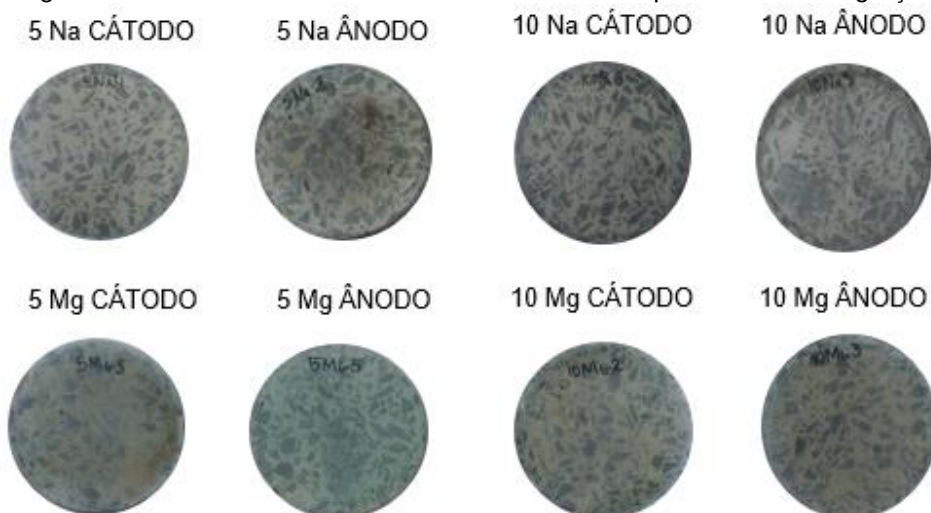
A equação de Andrade *et al.* (1994) utilizada nesta regressão não considera a concentração inicial de íons no concreto. A regressão não convergiu para o caso do valor da concentração inicial ser descontada dos valores obtidos por FRX. Assim, a curva apresentada não considera a concentração inicial de íons sulfatos na matriz.

Nas Figura 60 e Figura 61 são apresentadas as análises visuais das soluções e das amostras após o ensaio de migração. Na solução anódica após o ensaio de migração foi possível observar a presença de óxidos na cor marrom ou azul devido a oxidação do eletrodo (Figura 60), assim como ocorre no ensaio para cloretos, e alertado pela UNE 83987 (MEDEIROS JUNIOR, 2014; ANDRADE *et al.*, 2014). Na face das amostras em contato com essa solução foi possível observar a deposição destes óxidos (Figura 61). A face das amostras em contato com a solução de sulfato de magnésio apresentou também coloração no tom de marrom (Figura 61), devido ao tipo da solução, que também ficou com tonalidade marrom (Figura 60).



Fonte: A autora.

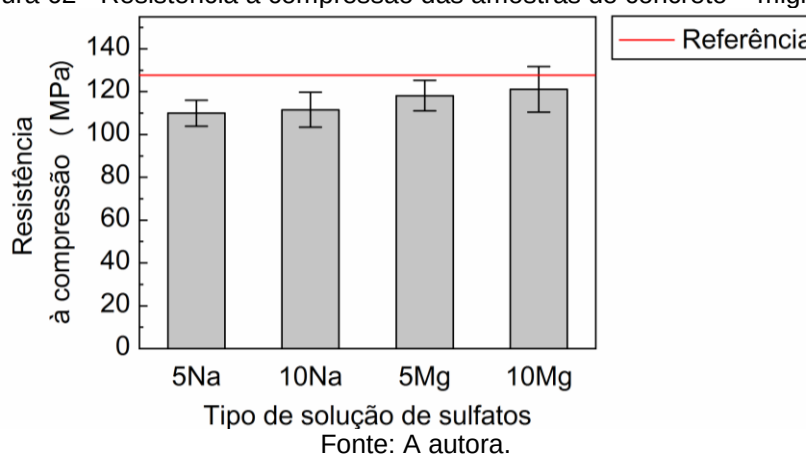
Figura 61 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de migração



Fonte: A autora.

Finalizado o ensaio de migração, realizou-se a caracterização das amostras de concreto, onde o resultado da resistência à compressão das amostras de concreto é dado na Figura 62. Destaca-se que os altos valores de resistência observados devem-se à dimensão da amostra ensaiada, que apresenta uma relação altura:diâmetro de 0,25. As amostras expostas a solução de sulfato de sódio apresentaram as maiores reduções de resistência, e em ambas soluções, as reduções foram maiores para as menores concentrações de solução. Para solução de 10Mg pode-se afirmar que não houve variação de resistência.

Figura 62 - Resistência à compressão das amostras de concreto – migração



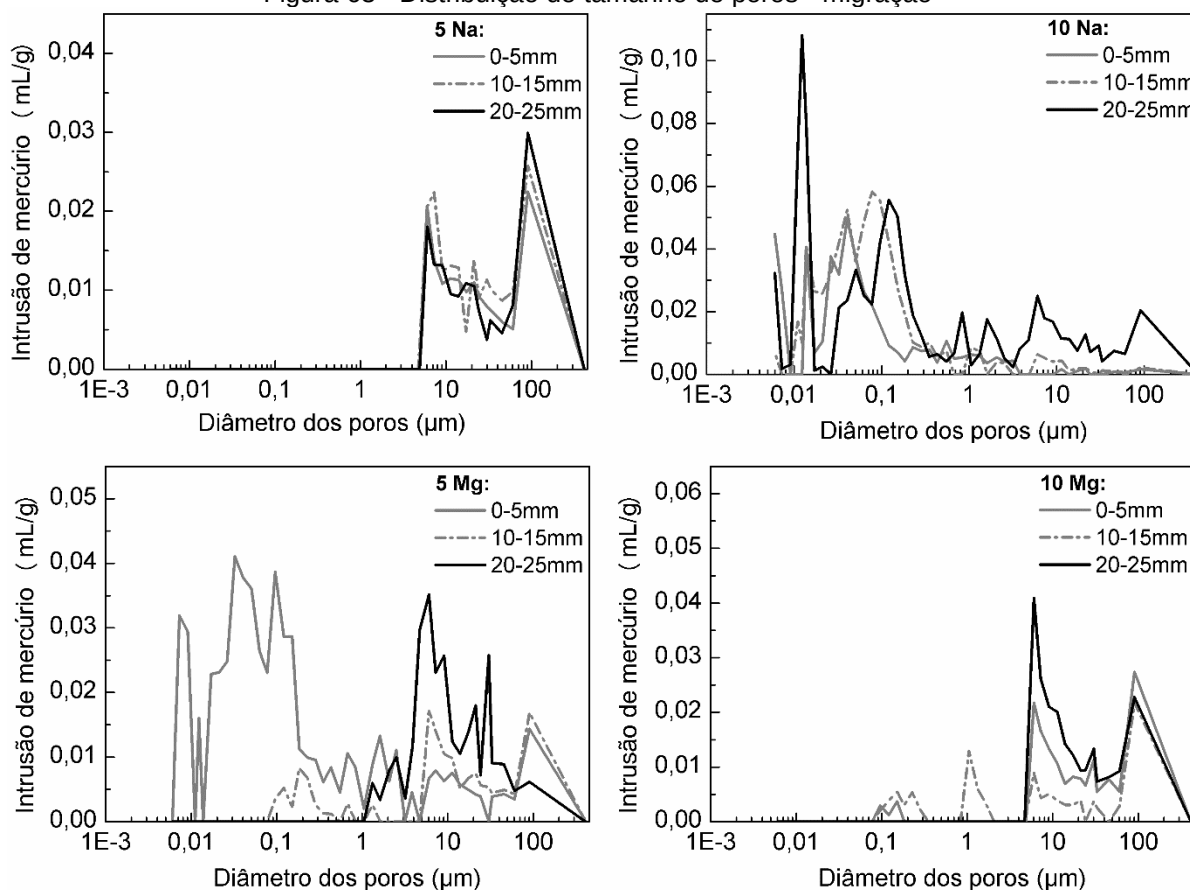
A Figura 63 apresenta a distribuição de tamanho de poros das amostras após o ensaio de migração. Nota-se que, para a solução de 5Na, não é possível identificar poros com diâmetros inferiores a 5 μm , o que pode representar que estes poros foram tamponados pelos cristais formados no ataque por sulfatos. Este comportamento foi indicado por Muller, Beddoe e Heinz (2013). Neste caso não ocorreram grandes variações nos valores da porosidade ao longo da amostra, com valores próximos à referência (Figura 64).

Para a solução de 10Na, é possível identificar um pico formado na camada mais interna com diâmetro de aproximadamente 0,1 μm , além de maior quantidade de poros acima de 1 μm nesta camada, que apresenta porosidade maior que o dobro da referência. Gu *et al.* (2019) associaram o aumento do volume de poros entre 0,1 e 1 μm à dissolução da portlandita e às microfissuras originadas no ataque externo. A porosidade desta amostra aumenta ao longo da profundidade, o que pode indicar uma primeira camada com poros tamponados devido às reações, e na camada mais interna, uma maior porosidade que pode ser ocasionada pela fissuração originada

pelos cristais da primeira camada, ou ainda aos vazios deixados pela portlandita consumida no ataque.

Para a solução de 5Mg, nota-se que a distribuição de tamanhos de poros fica concentrada nos diâmetros inferiores à 1 μm na primeira camada, que apresentou a maior porosidade desta amostra. Na última camada é possível notar picos em torno de 5 a 30 μm . Para solução de 10Mg, assim como na de 5Na, praticamente não ocorrem poros com diâmetros menores que 5 μm para todas profundidades, e o maior pico em torno de 10 μm ocorre na última camada, justificando sua porosidade maior. Esta amostra apresenta comportamento similar ao da de 10Na quanto a porosidade crescente ao longo da amostra.

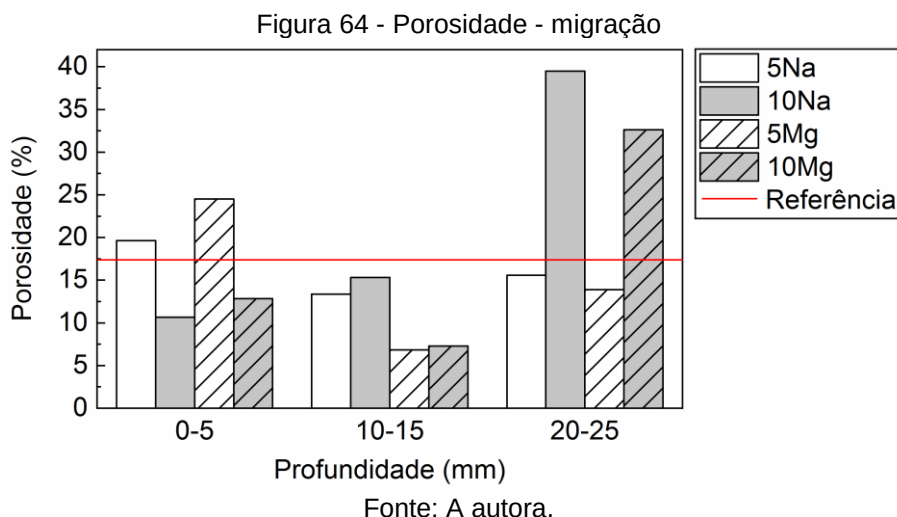
Figura 63 - Distribuição de tamanho de poros - migração



Fonte: A autora.

As mesmas concentrações de sulfatos tiveram comportamento similar quanto a variação da porosidade (Figura 64), independente do cátion associado, indicando que para a mesma concentração de SO_4^{2-} , as reações dos íons que se difundem com a matriz cimentícia se distribuem de forma similar quanto à porosidade ao longo da

amostra na migração, apesar da diferença na distribuição de poros. Demanda-se assim de estudos específicos para analisar o efeito sobre a distribuição de tamanho de poros.

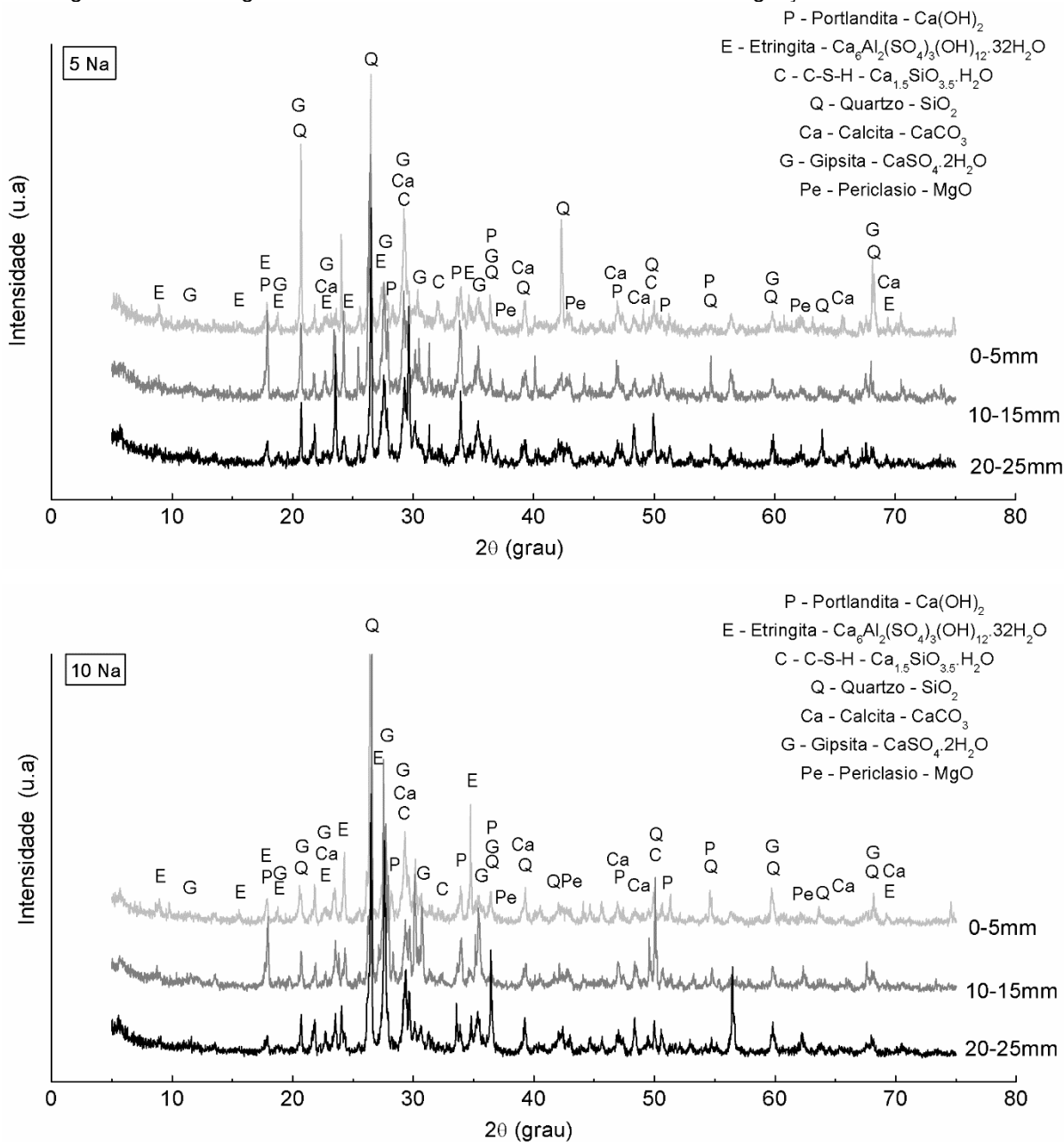


A Figura 65 e Figura 66 apresentam os difratogramas das amostras de concreto para as três profundidades de análise. Em todas as amostras, foi possível identificar picos de portlandita, C-S-H e etringita, provenientes da hidratação do cimento, sendo este último e a gipsita também originados pelo ataque externo por sulfatos. Foi possível também identificar picos referentes ao quartzo, calcita e periclásio, oriundos dos agregados. Para as amostras de 5Mg, foi encontrado também picos de brucita, formada junto com a gipsita no ataque externo por sulfato de magnésio.

A Figura 67 e Figura 68 apresentam a microestrutura das amostras de concreto após o ensaio de migração de sulfato de sódio e magnésio, respectivamente. As imagens foram obtidas a partir de superfícies de fratura, sendo possível observar os poros formados pela retirada do agregado, com uma superfície irregular (Figura 67a,e, Figura 68a,e). Identificou-se a dispersão de cristais de gipsita na forma de rosetas ou rosáceas, similares a pétalas de rosas (Figura 67b,c, g, Figura 68c,h). Identificou-se também cristais aciculares de etringita, formados principalmente juntos à placas hexagonais de portlandita, associados neste caso ao ataque externo por sulfatos (Figura 67d, Figura 67h, Figura 68b). Nota-se também a concentração destes cristais em torno dos vazios deixados pelos agregados, referentes a zona de transição, onde há maior concentração de cristais de etringita e portlandita, podendo

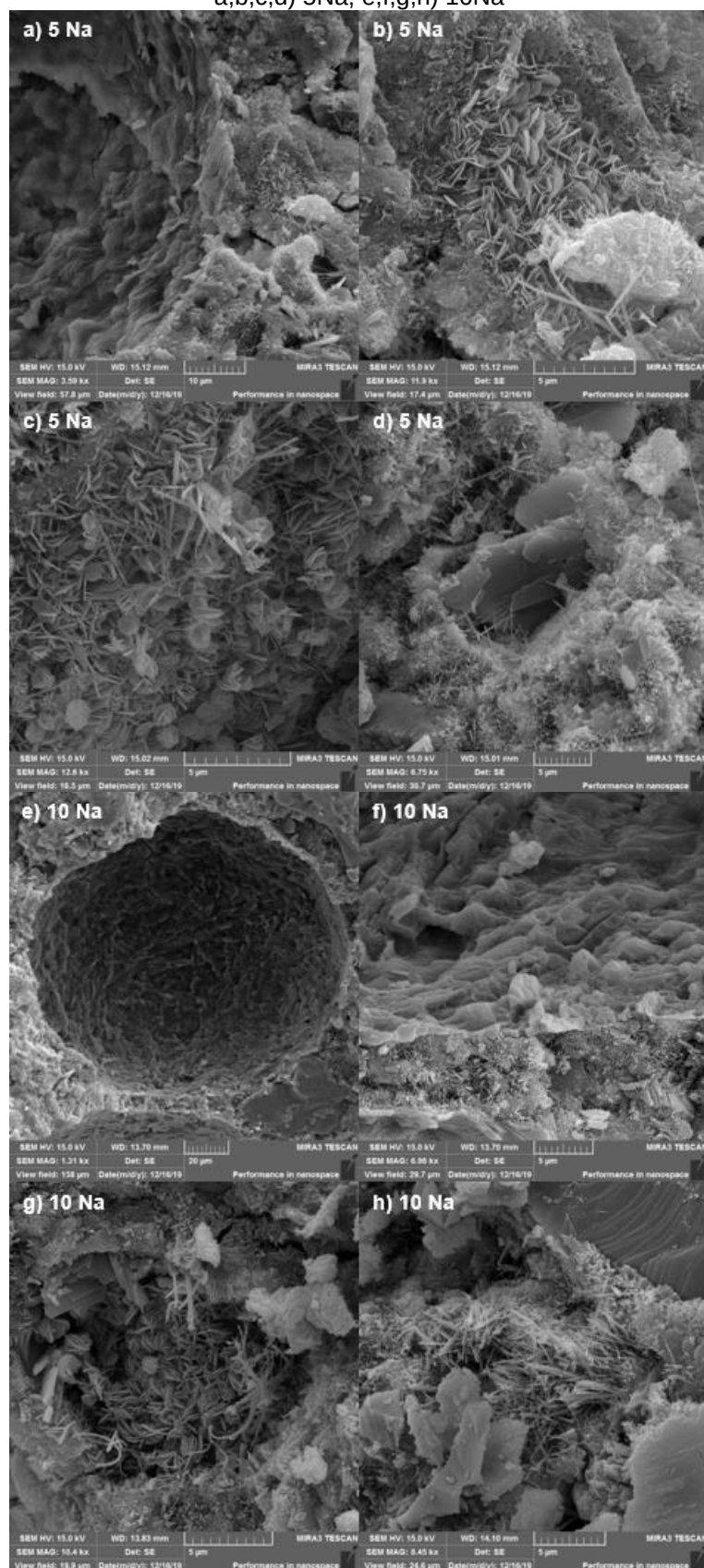
neste caso a etringita ser associada à formada pela hidratação do cimento Portland (Figura 67f).

Figura 65 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto – migração de sulfato de sódio



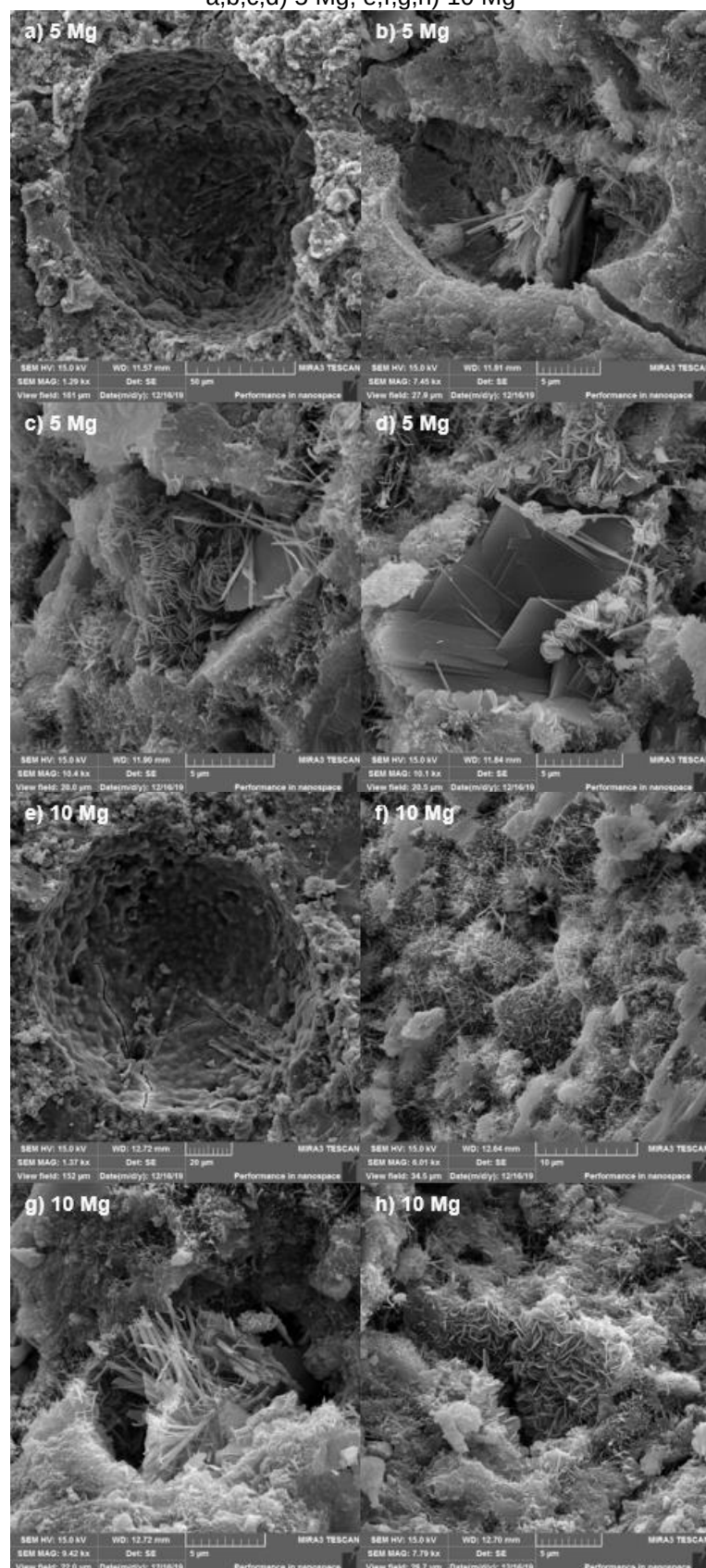
Fonte: A autora.

Figura 67 - Microestrutura das amostras de concreto - migração de sulfato de sódio:
a,b,c,d) 5Na; e,f,g,h) 10Na



Fonte: A autora.

Figura 68 - Microestrutura das amostras de concreto - migração de sulfato de magnésio:
a,b,c,d) 5 Mg; e,f,g,h) 10 Mg



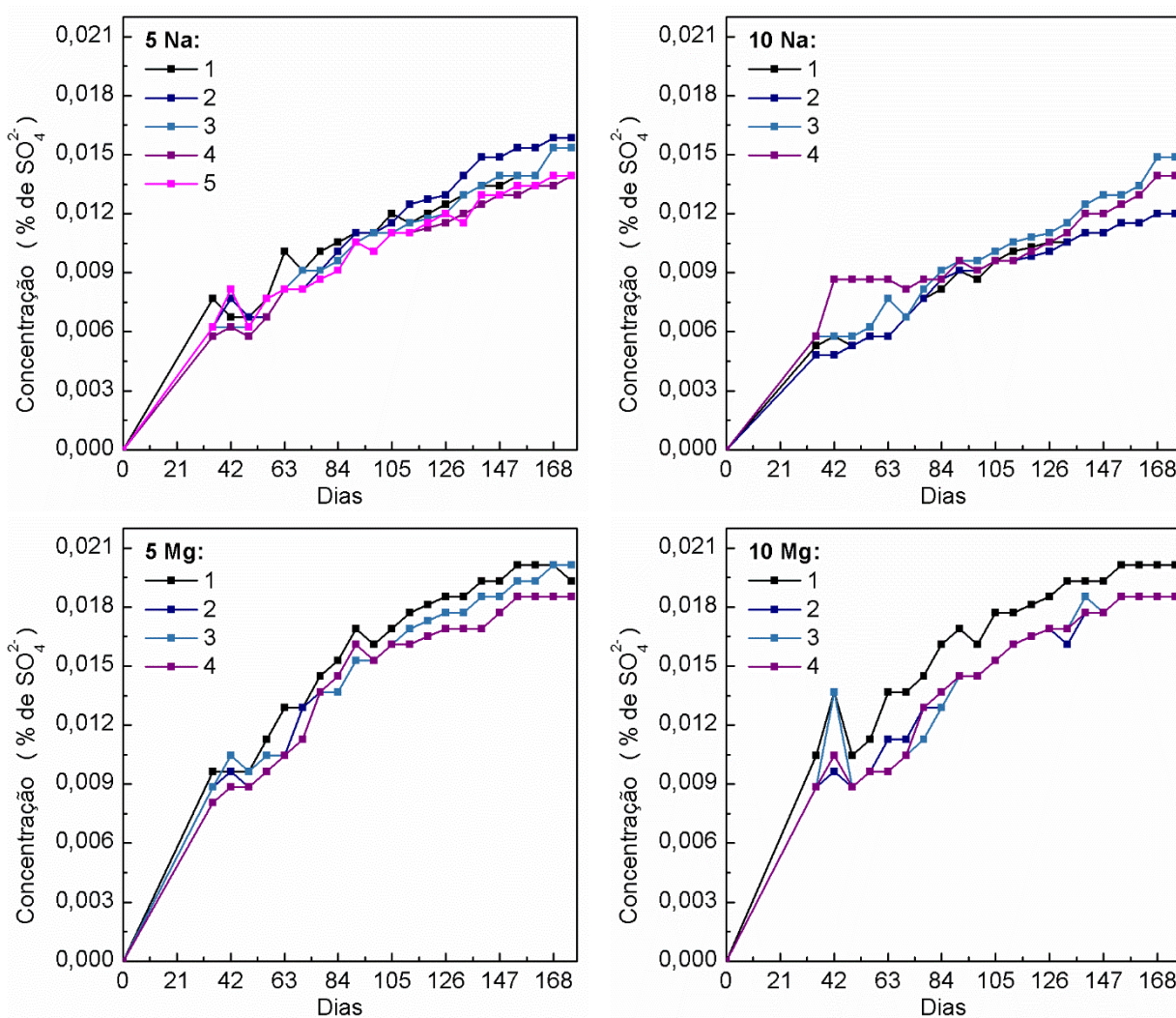
Fonte: A autora.

5.3 DIFUSÃO NATURAL DE SULFATOS

5.3.1 Estado Estacionário

A Figura 69 apresenta a evolução da concentração de sulfatos nos compartimentos anódicos em função do tempo para todas amostras ensaiadas. Diferente do ensaio de migração, é possível observar um comportamento mais homogêneo entre as amostras ensaiadas para a mesma situação. Novamente, os maiores valores de concentração no compartimento anódico ocorrem quando o cátion associado é o magnésio. De acordo com os resultados de concentração, calculou-se o coeficiente de difusão estacionário, apresentados na Tabela 13.

Figura 69 - Evolução da concentração de sulfatos na célula anódica em função do tempo, no ensaio de difusão natural em amostras de concreto



Fonte: A autora.

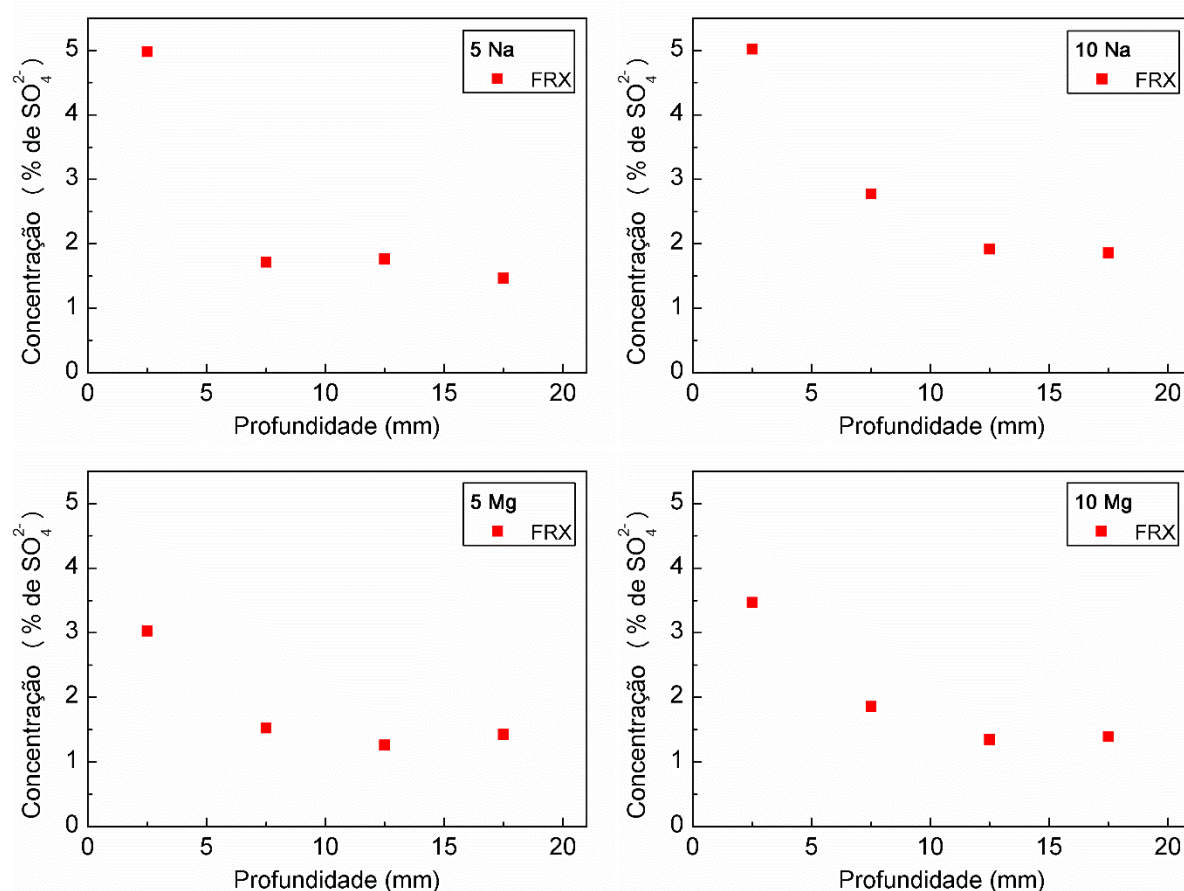
Tabela 13 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de difusão estacionária (células de difusão)

Situação	Estacionário (Equação (37))	
	D_s (cm ² /s)	p-value
5 Na	1,09E-06	2,00E-16
10 Na	0,95E-06	2,00E-16
5 Mg	1,53E-06	2,00E-16
10 Mg	1,52E-06	2,56E-16

Fonte: A autora.

Neste caso, para o mesmo tipo de sulfato, os valores encontrados foram próximos nas duas concentrações. A Figura 70 apresenta os perfis de concentração da sulfatos nas amostras. Assim como no coeficiente de difusão, os perfis são semelhantes para ambas concentrações. Nota-se que para este ensaio, que teve um tempo de duração seis vezes maior que o de migração, os comportamentos para cada tipo de sulfato tenderam a ser o mesmo, enquanto na migração a variação de concentração teve maior efeito no coeficiente de difusão e perfis de concentração.

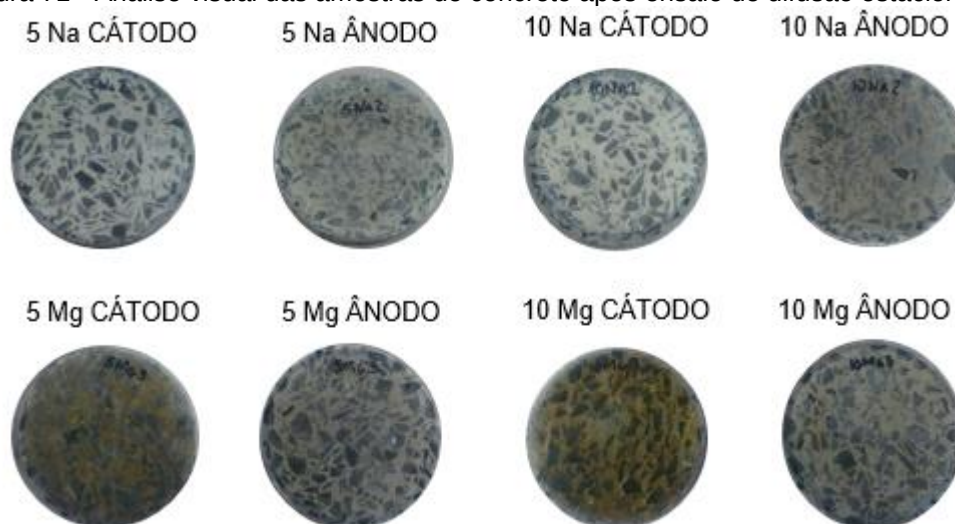
Figura 70 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de difusão natural estacionária (células de difusão) em amostras de concreto



Fonte: A autora.

Assim como no ensaio de migração, as soluções de sulfato de sódio permaneceram incolores, enquanto as de sulfato de magnésio apresentaram coloração marrom. A face das amostras em contato com a solução de sulfato de magnésio apresentou também coloração marrom (Figura 71).

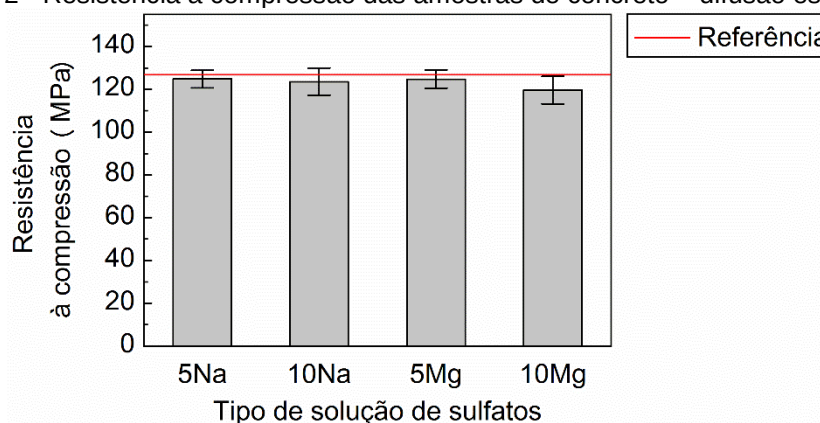
Figura 71 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de difusão estacionária



Fonte: A autora.

O resultado da resistência à compressão das amostras de concreto após o ensaio de difusão estacionária é apresentado na Figura 72. Neste caso, pode-se afirmar que não houve variação na resistência em relação aos valores de referência.

Figura 72 - Resistência à compressão das amostras de concreto – difusão estacionária

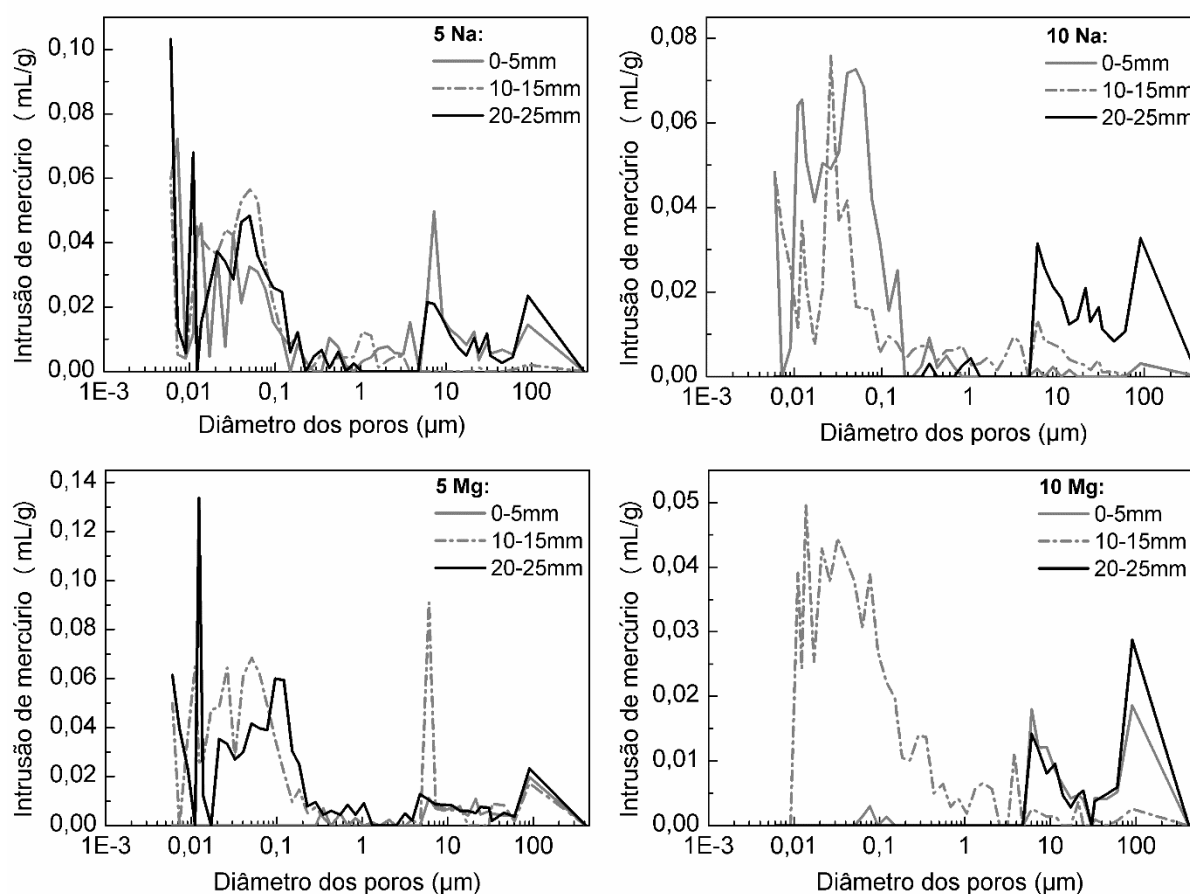


Fonte: A autora.

Quanto à distribuição de tamanho de poros das amostras do ensaio de difusão não estacionária (Figura 73 e Figura 74), para a solução de 5Na os maiores picos são observados em torno de 10 μm para a primeira camada, e 0,1 μm na última camada,

que podem estar relacionados as maiores porosidades destas camadas em relação à referência. Para solução de 10Na, praticamente não são identificados poros abaixo de 5 μm na última camada, e os poros acima deste diâmetro apresentam maiores picos, justificando a menor porosidade desta camada. A maior concentração de poros menores na primeira camada pode estar relacionada aos poros formados entre os cristais originados no ataque (PEREIRA, 2018).

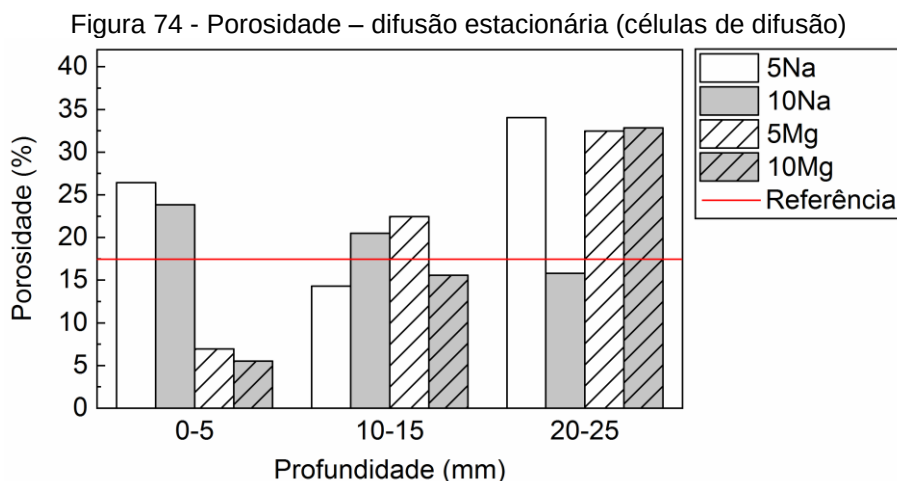
Figura 73 - Distribuição de tamanho de poros - difusão estacionária (células de difusão)



Fonte: A autora.

Para a solução de 5Mg, a amostra apresenta distribuição similar à de 5Na e porosidade crescente ao longo da profundidade (Figura 74). Este comportamento também é observado na amostra de 10Mg, porém neste caso com a distribuição de poros concentrada acima de 5 μm para a primeira e última camada. Para este ensaio, as amostras em que o cátion associado foi o magnésio apresentaram comportamento similar quanto a porosidade, independente da concentração. Para o sódio, não há padrão de comportamento, indicando que a concentração alterou a forma de reação do ataque por sulfatos, assim como ocorre na migração. Tal comportamento pode

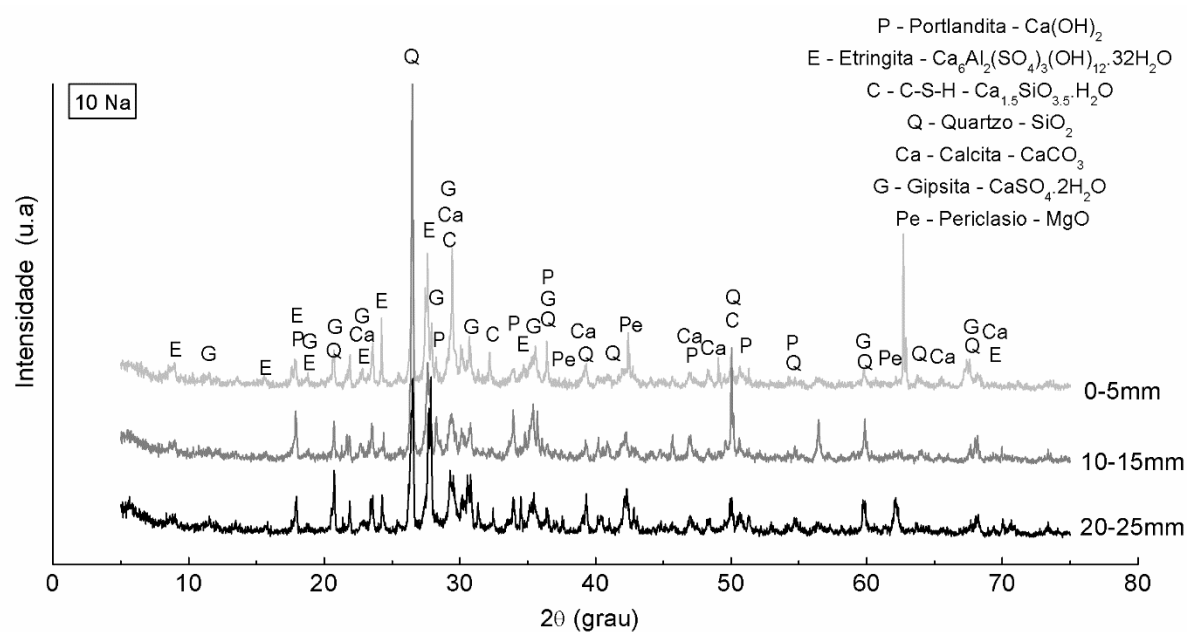
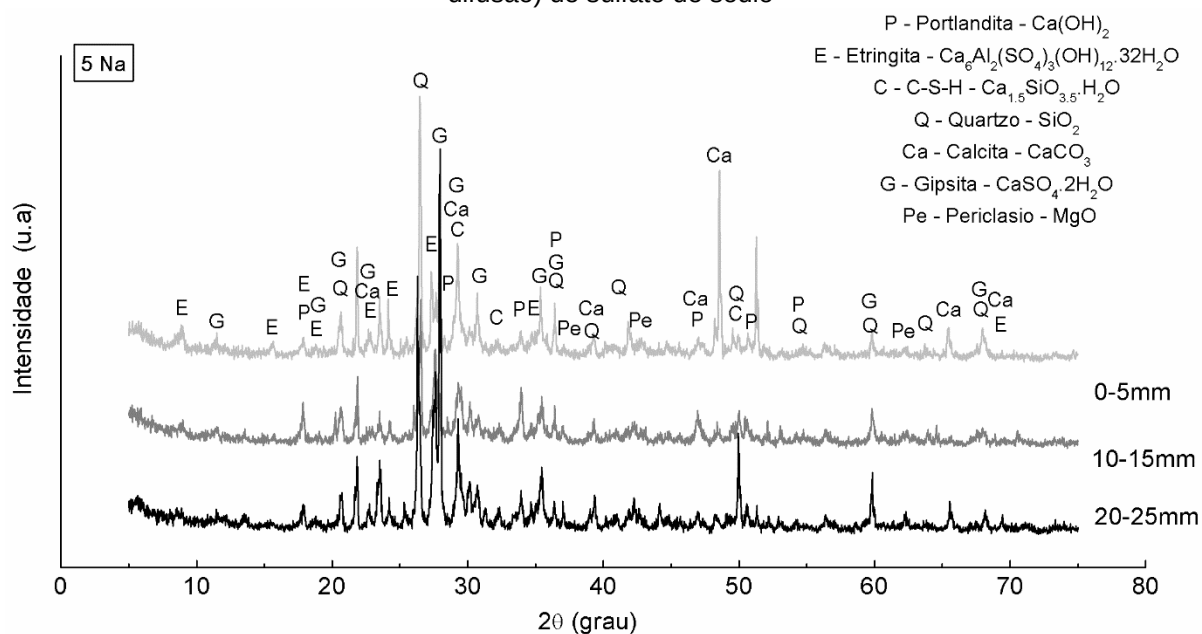
estar relacionado a formação de brucita na difusão, que ao retardar a entrada dos íons sulfatos na matriz, faz com que o comportamento ao longo da amostra seja similar, mesmo para diferentes concentrações.



A Figura 75 e Figura 76 apresentam os difratogramas das amostras de concreto para as três profundidades de análise. Novamente são identificados picos de portlandita, C-S-H, etringita, gipsita, quartzo, calcita e periclásio. Para as amostras de 5Mg, não foram identificados picos referentes à brucita para o ensaio de difusão estacionária, diferentemente do ensaio de migração.

A microestrutura das amostras de concreto após o ensaio de difusão estacionária estão apresentadas na Figura 77 e Figura 78. É possível observar o mesmo comportamento das amostras de migração, com poros irregulares (Figura 77a,e, Figura 78a,e), formação de cristais de gipsita em forma de rosáceas (Figura 77c,d,g,h, Figura 78c,h), formação de cristais de etringita junto à placas de portlandita (Figura 78d), bem como formação de etringita em torno dos vazios (Figura 77f, Figura 78b,h).

Figura 75 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de sódio



Fonte: A autora.

Figura 76 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio

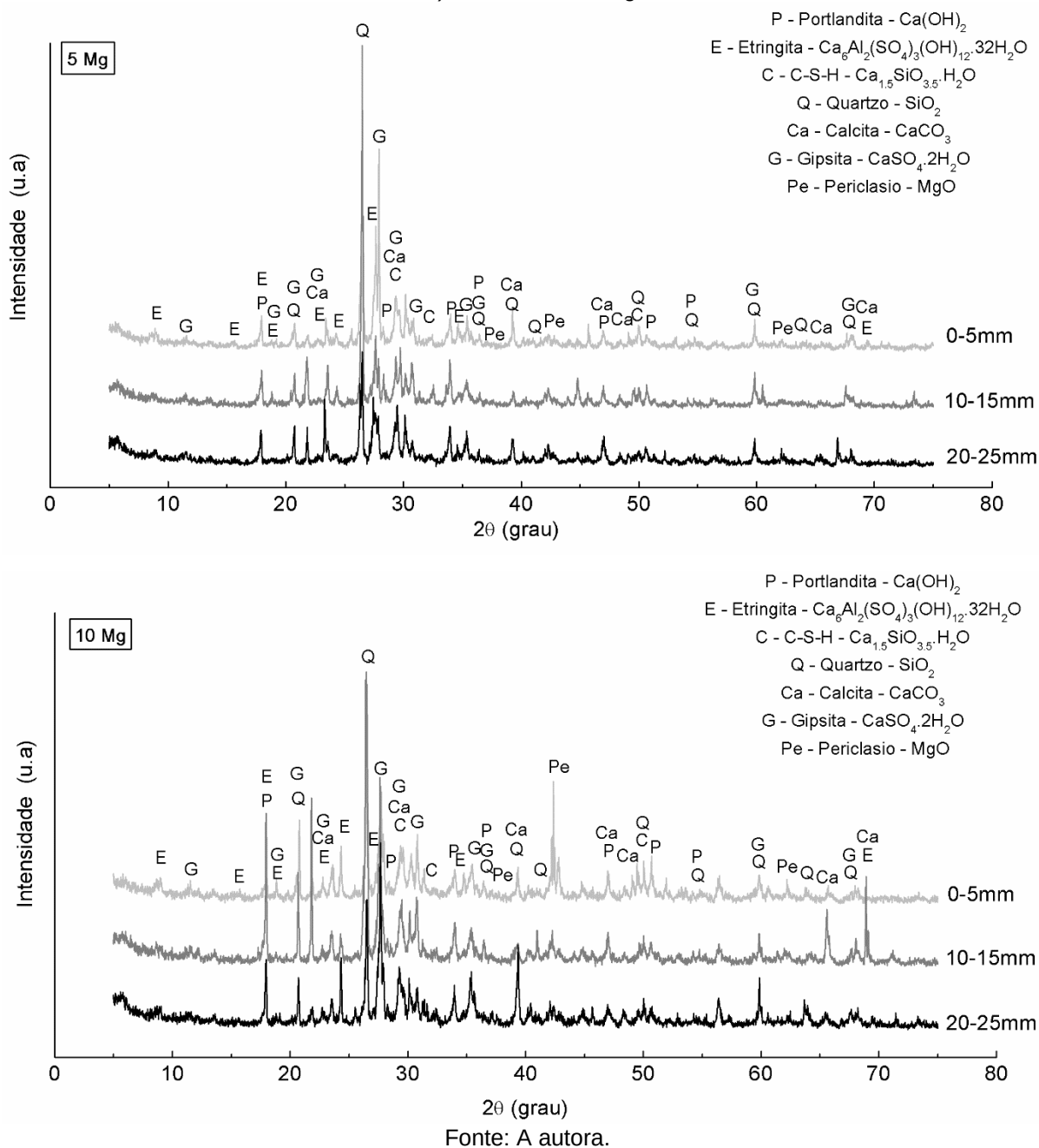
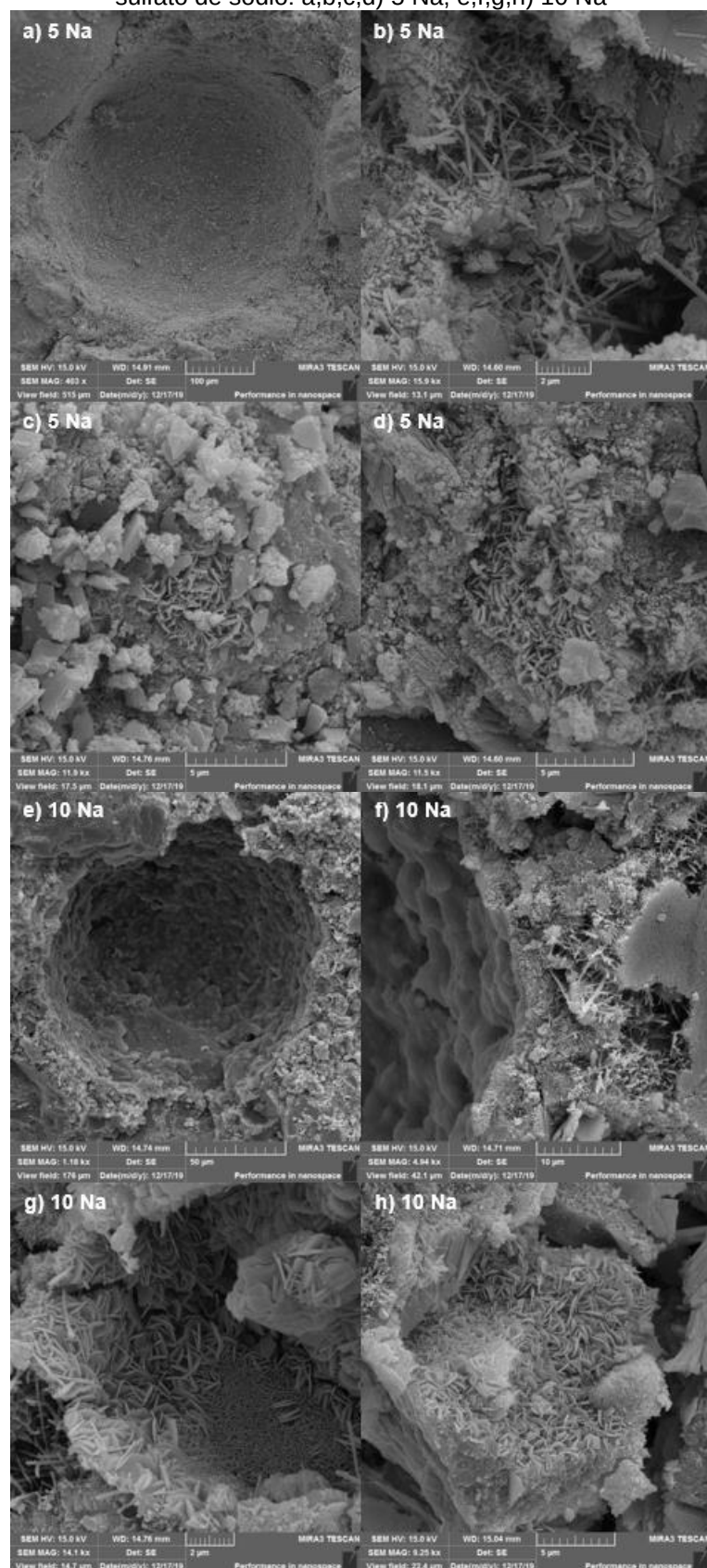
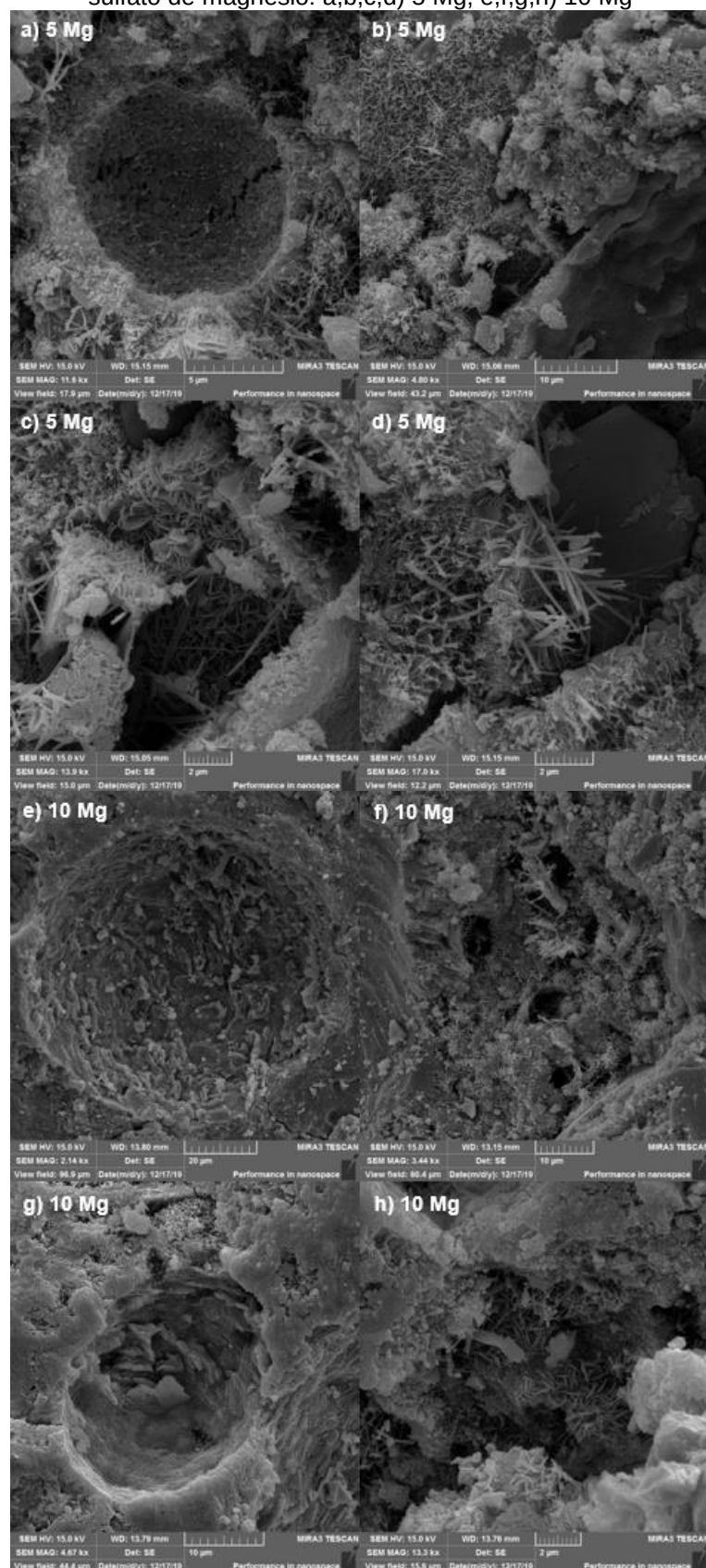


Figura 77 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de sódio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na



Fonte: A autora.

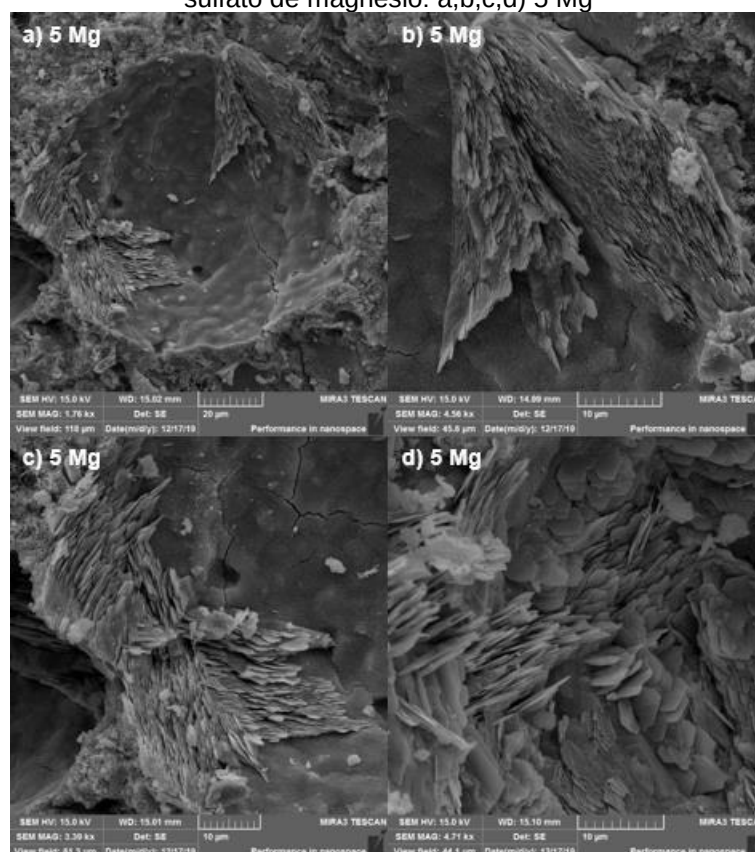
Figura 78 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Mg; e,f,g,h) 10 Mg



Fonte: A autora.

Para as amostras em solução de 5Mg, foi possível ainda identificar formações dentro dos poros, identificadas como placas hexagonais de portlandita (Figura 79). Estas formações possivelmente ocorreram por se tratarem de regiões de zona de transição antes da retirada dos agregados.

Figura 79 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão estacionária (células de difusão) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Mg



Fonte: A autora.

5.3.2 Estado Não Estacionário

Finalizado os 90 dias do ensaio de difusão não estacionária (ponding), determinou-se o perfil de concentração de sulfato nas amostras por FRX. Com base nestes valores, calculou-se o coeficiente de difusão não estacionário não considerando e também considerando a constante de reação k , que representa a concentração dos íons dissipada pelas reações químicas. Os valores estão apresentados na Tabela 14. O maior coeficiente de difusão calculado foi para a solução 5 Na. Não houve diferença significativa para os valores calculados sem e com a consideração da constante de reação. Isso provavelmente deve-se ao curto tempo

de ensaio, já que a influência de k no perfil de concentração é maior para maiores tempos de difusão (BONAKDAR; MOBASHER; CHAWLA, 2012).

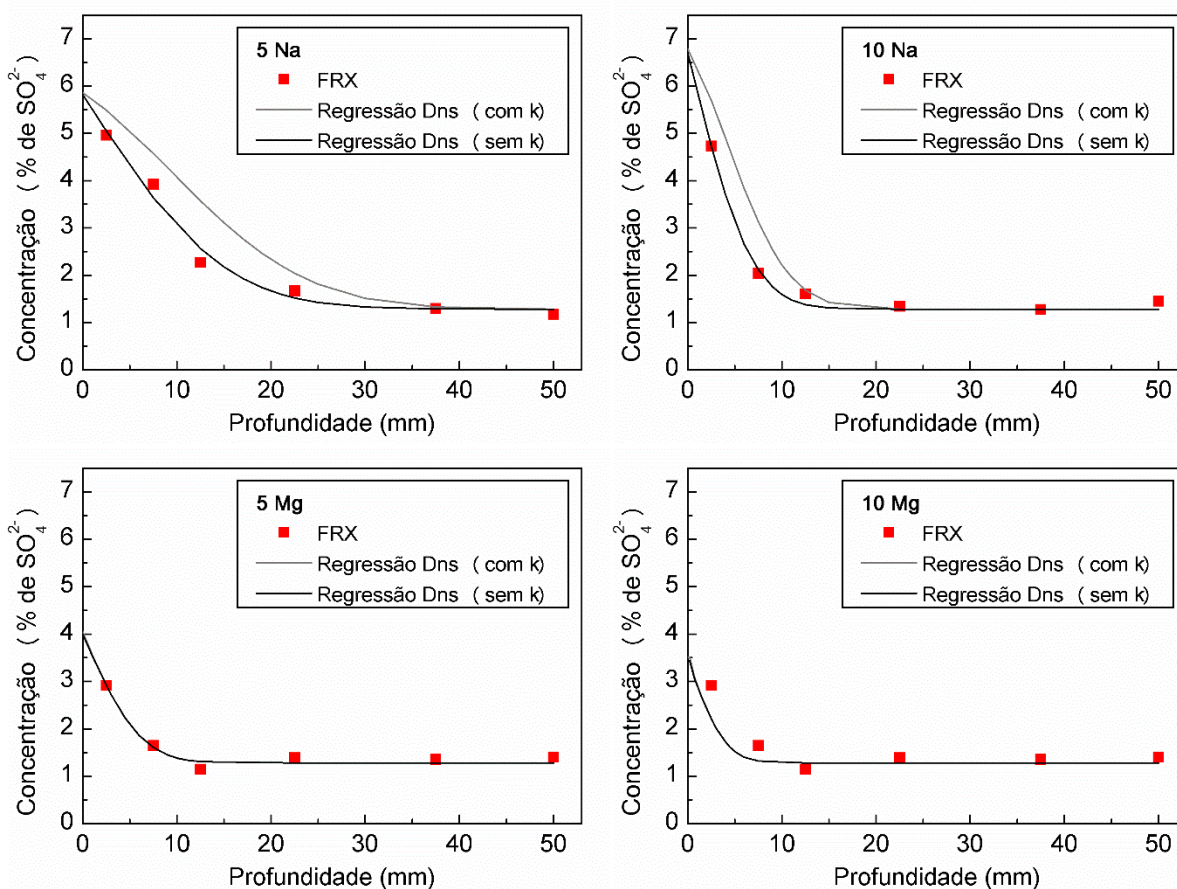
Tabela 14 - Coeficientes de difusão calculados para o ensaio de difusão não estacionária (ponding)

Situação	Não estacionário – sem k (Equação (38))		Não estacionário - com k (Equação (39))	
	D_{ns} (cm ² /s)	p-value	D_{ns} (cm ² /s)	p-value
5 Na	8,56E-12	0,008	8,95E-12	0,009
10 Na	1,75E-12	0,004	1,80E-12	0,004
5 Mg	1,48E-12	0,030	1,51E-12	0,032
10 Mg	0,63E-12	0,002	0,64E-12	0,001

Fonte: A autora.

Os valores encontrados dos perfis de concentração, bem como as curvas aproximadas pelos dados obtidos nas regressões lineares com e sem a constante k , constam na Figura 80.

Figura 80 - Variação da concentração de sulfatos em função da profundidade, no ensaio de difusão natural não estacionária (ponding) em amostras de concreto

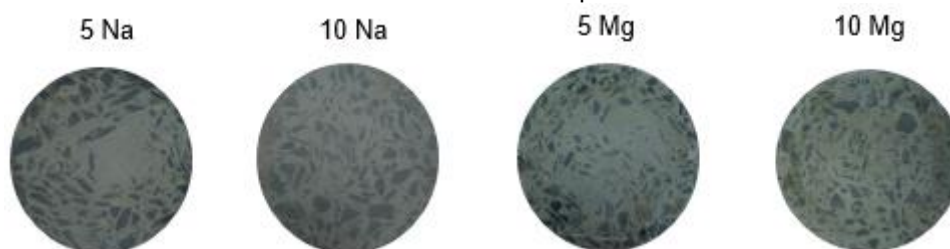


Fonte: A autora.

Nota-se que apesar dos valores próximos de coeficiente de difusão, as curvas aproximadas para as soluções de sulfato de sódio diferem entre si, ficando as curvas sem considerar k mais próximas aos dados experimentais. As maiores concentrações na superfície são observadas para as maiores concentrações de solução.

Na análise visual das amostras, é possível mais uma vez notar o tom de marrom nas amostras em contato com a solução de sulfato de magnésio (Figura 81).

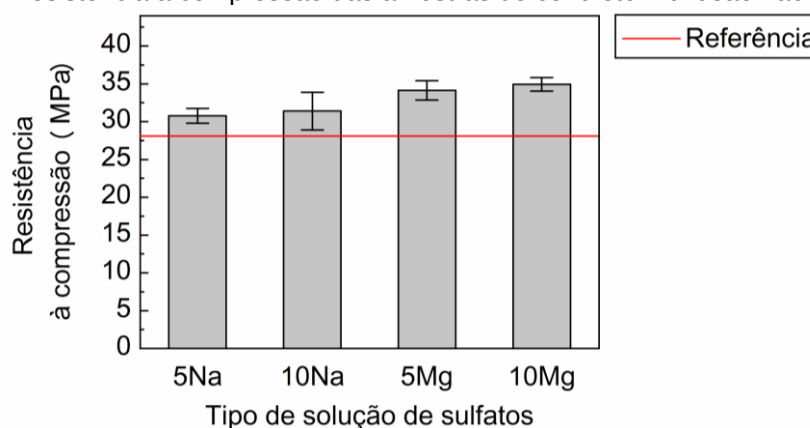
Figura 81 - Análise visual das amostras de concreto após ensaio de difusão não estacionária



Fonte: A autora.

A resistência à compressão determinada para as amostras de concreto após finalizar o ensaio é apresentada na Figura 82. Observa-se que para o ensaio de difusão não estacionária, as amostras apresentaram resistências superiores à referência.

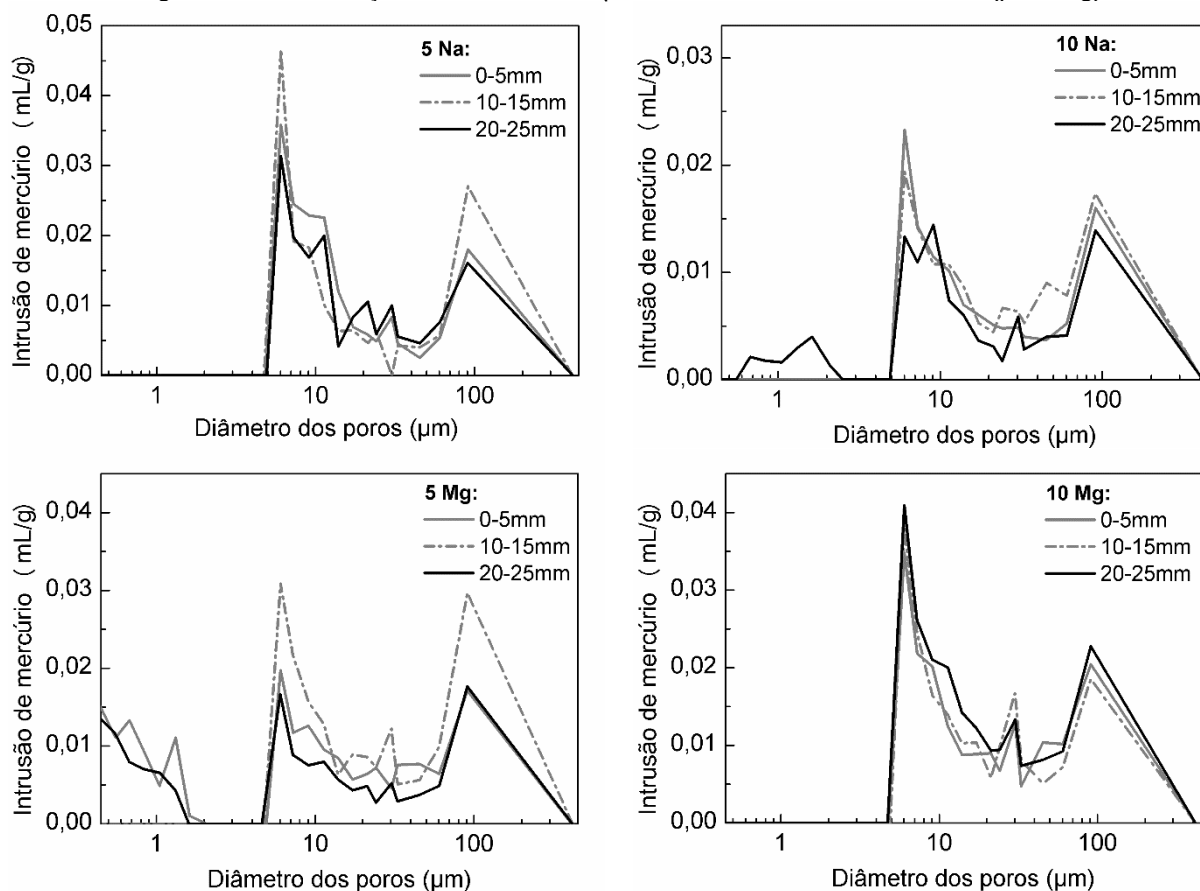
Figura 82 - Resistência à compressão das amostras de concreto – difusão não estacionária



Fonte: A autora.

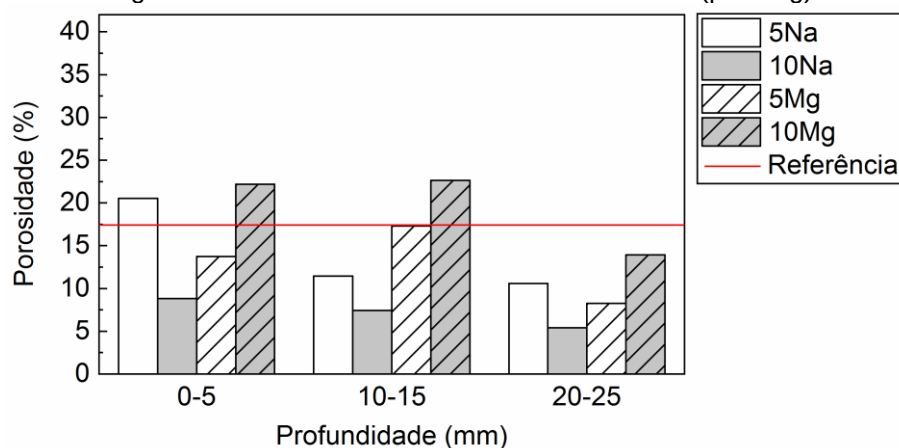
Todas situações apresentaram comportamentos similares quanto à distribuição de tamanho de poros (Figura 83), e também quanto à porosidade (Figura 84), que não apresentou grandes variações ao longo das profundidades e valores próximos a referência. Os valores de porosidade, de forma geral menores que à referência, podem justificar o aumento de resistência observado nestas amostras.

Figura 83 - Distribuição de tamanho de poros - difusão não estacionária (ponding)



Fonte: A autora.

Figura 84 - Porosidade - difusão não estacionária (ponding)

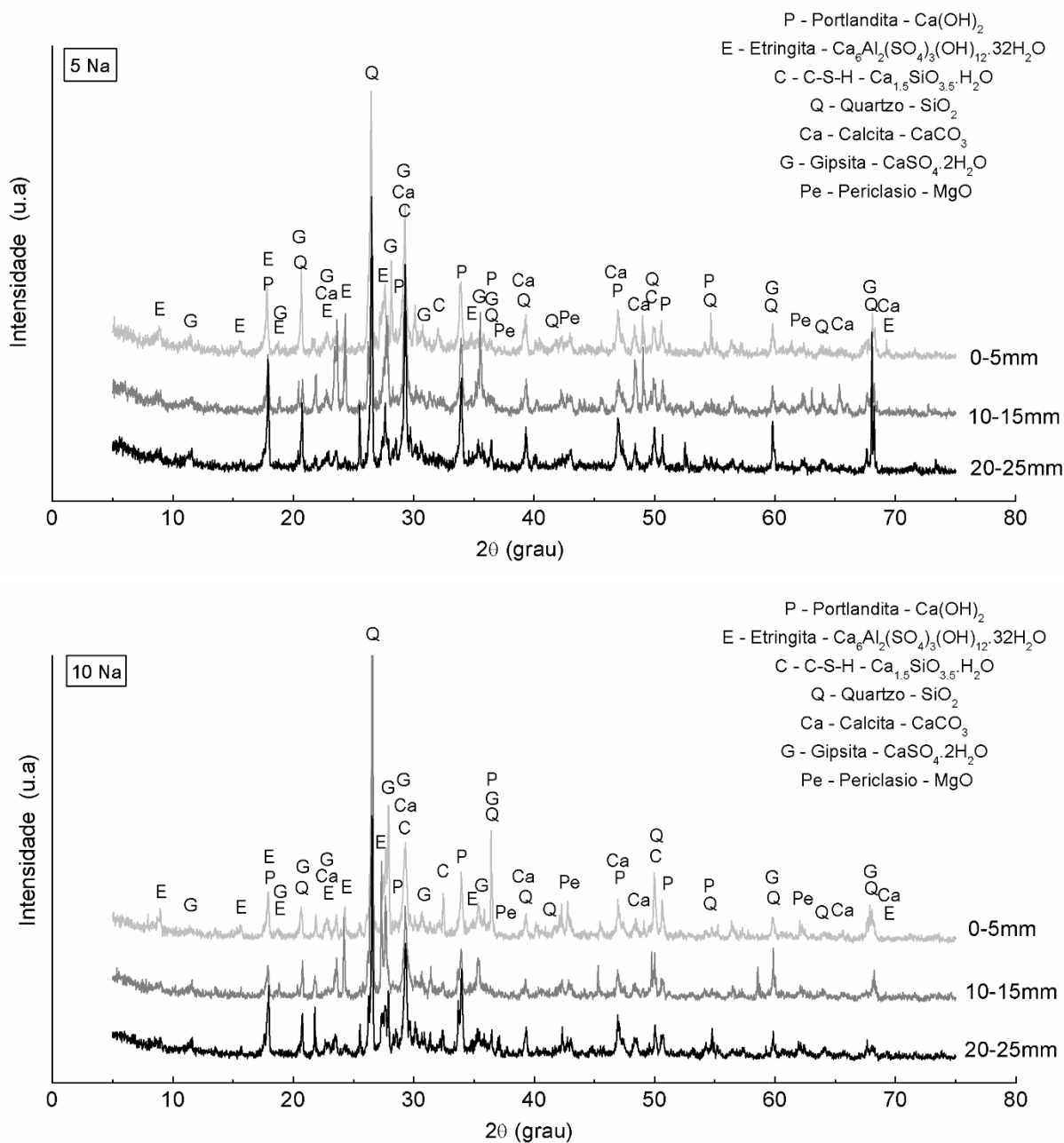


Fonte: A autora.

A Figura 85 e Figura 86 apresentam os difratogramas das amostras de concreto para as três profundidades de análise, onde novamente foi possível identificar picos de portlandita, C-S-H, etringita, gipsita, quartzo, calcita e periclásio.

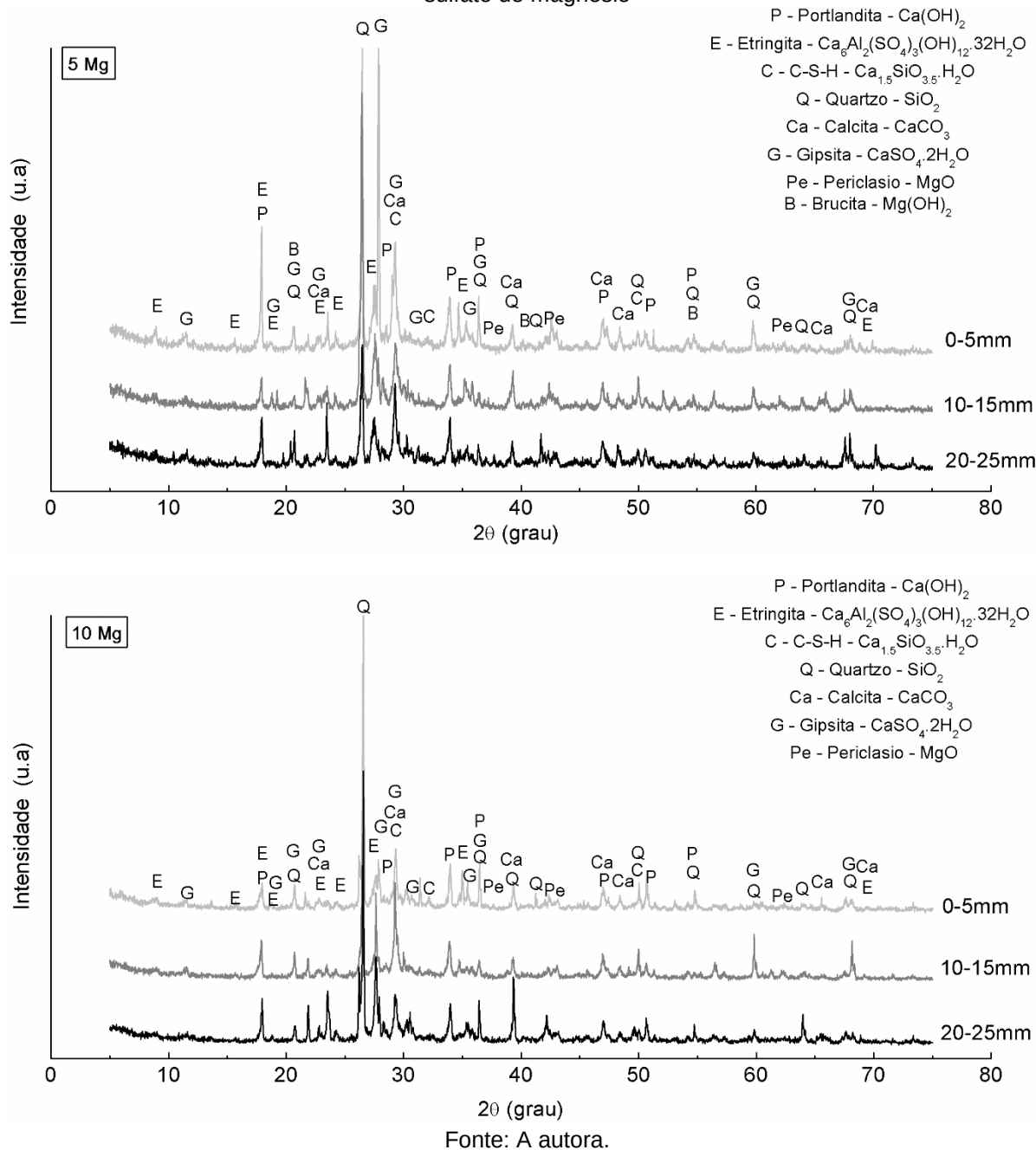
Para as amostras de 5Mg, foram identificados também picos de brucita, assim como no ensaio de migração.

Figura 85 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de sódio



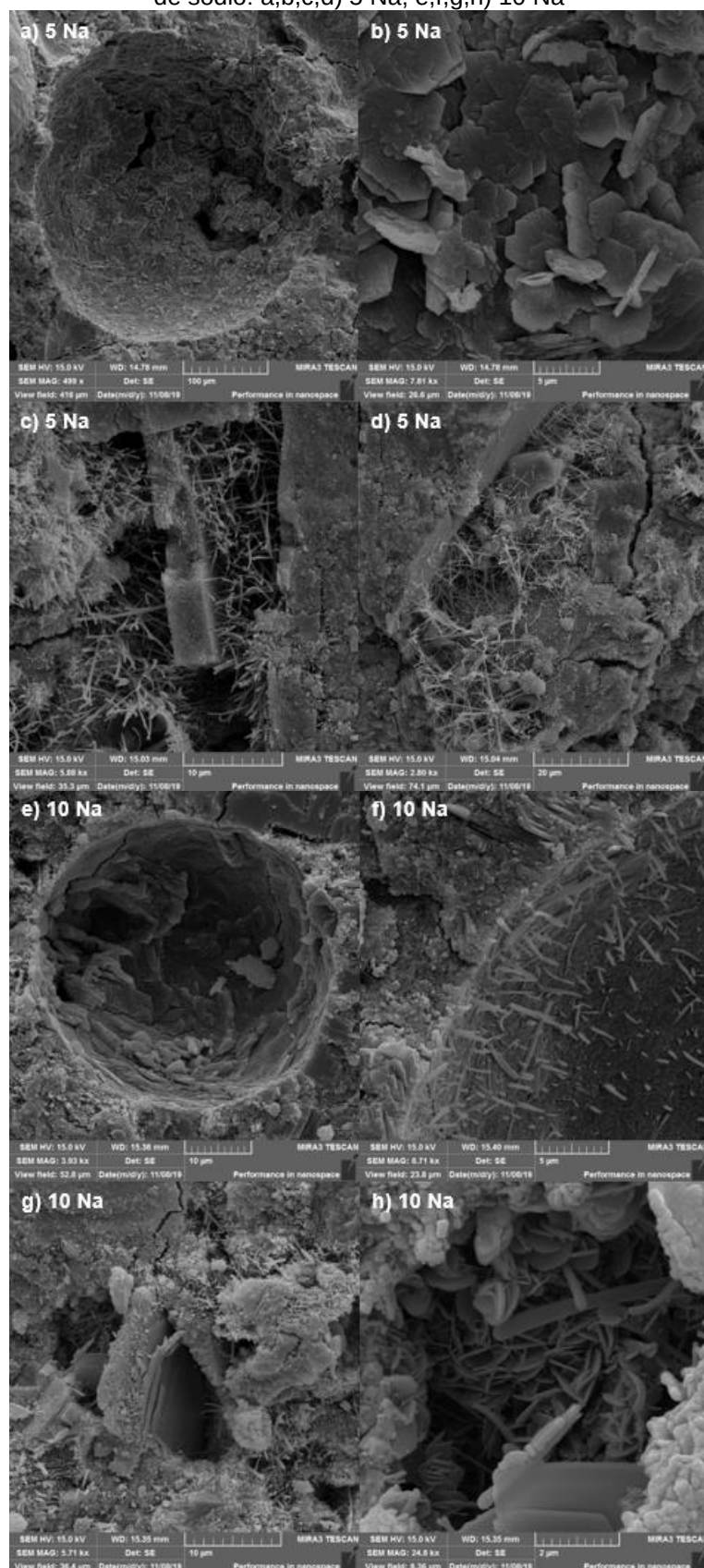
Fonte: A autora.

Figura 86 - Difratoograma de raios X das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de magnésio



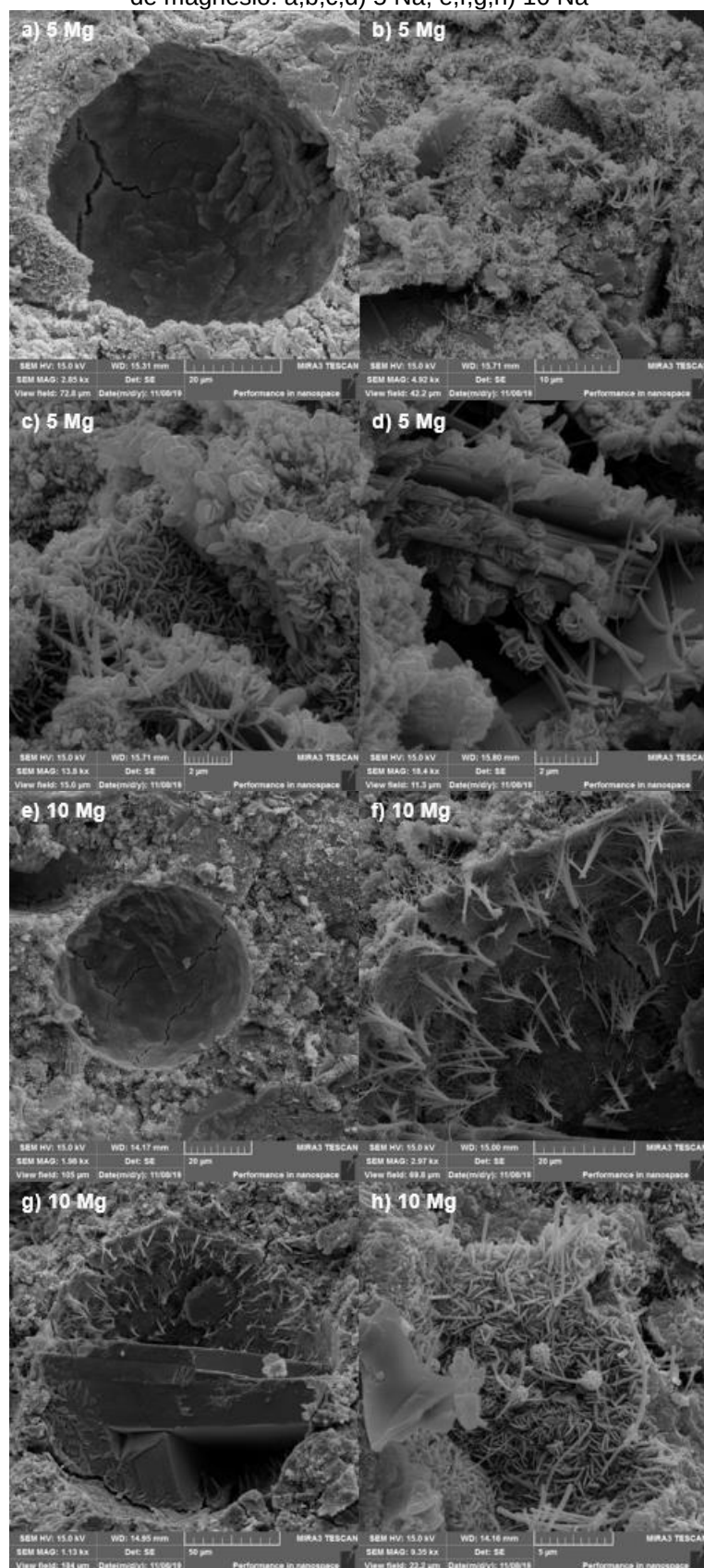
Para as amostras de concreto após ensaio de difusão não estacionária, as imagens da microestrutura são apresentadas na Figura 87 e Figura 88. Para estas, também são observadas formações similares as anteriores, com a formação de placas de portlandita nos vazios (Figura 87a,b). A diferença encontrada para estas amostras está nos cristais de etringita formados nos poros, orientados perpendicularmente a parede dos poros (Figura 87f, Figura 88f,g).

Figura 87 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de sódio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na



Fonte: A autora.

Figura 88 - Microestrutura das amostras de concreto - difusão não estacionária (ponding) de sulfato de magnésio: a,b,c,d) 5 Na; e,f,g,h) 10 Na



Fonte: A autora.

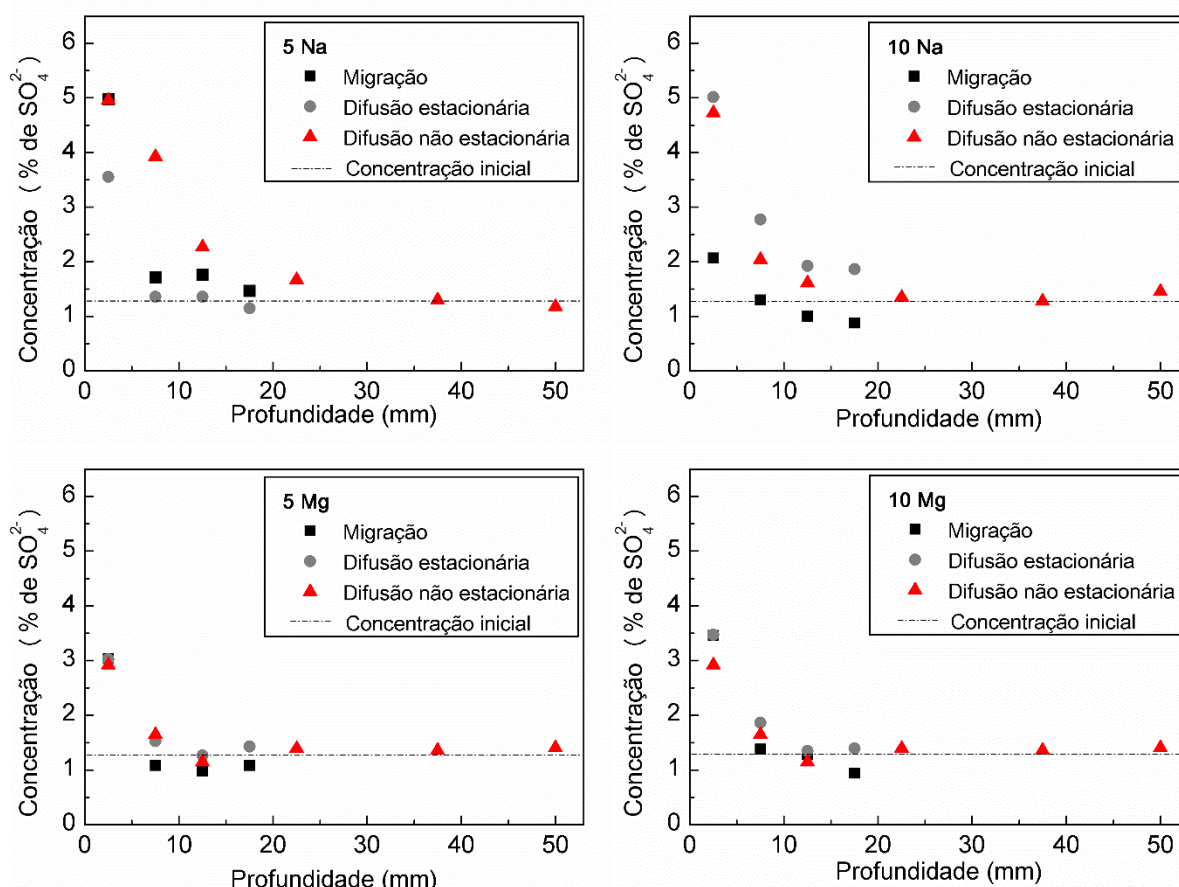
5.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DIFUSÃO NATURAL

A fim de avaliar a aplicabilidade do ensaio de migração para íons sulfatos, comparou-se os resultados encontrados para este ensaio e de difusão natural. Quanto aos perfis de concentração (Figura 89), nota-se que para o mesmo tipo de sulfato o comportamento é similar, com valores de concentração de sulfatos próximas para 5 e 10%. Ao comparar os diferentes cátions, apesar da mesma concentração de SO_4^{2-} da solução, os perfis não são similares, obtendo menores concentrações de sulfatos na amostra quando o cátion associado foi o magnésio.

Nota-se também um comportamento mais homogêneo para os ensaios realizados com sulfato de magnésio, com valores próximos nas concentrações de sulfato para os diferentes ensaios. Já para o sulfato de sódio, há maior variação entre os valores. Para Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011), a quantidade de sulfatos contidos no amostra foi maior para a migração em ambas soluções testadas, porém para uma tensão de 60V. Acredita-se que o menor valor de tensão aplicado nesta pesquisa permitiu acelerar o processo de difusão de íons, porém mantendo um comportamento similar ao da difusão natural. Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011) afirmam que na difusão, a formação de brucita retarda a entrada dos íons, o que não ocorreria na migração. Assim, aplicando-se um menor valor de tensão, a formação deste composto não foi afetada na mesma intensidade, permitindo comportamento similar entre os processos de migração e difusão quanto ao fluxo iônico.

A Tabela 15 apresenta os valores calculados de coeficiente de difusão. Para o período estacionário, é possível notar que os valores calculados apresentaram uma ordem de grandeza superior aos da difusão natural. Já para o estado não estacionário, os valores ficam na mesma ordem de grandeza. Para o período estacionário, as maiores concentrações de sulfatos correspondem aos maiores coeficientes de difusão na migração, enquanto na difusão há pouca diferença para o mesmo tipo de cátion. Neste período, a solução de 5 Mg é a que apresenta menor diferença entre os valores calculados para migração e difusão, e a de 10 Mg a maior diferença. Para não estacionário, o comportamento é contrário, onde as menores concentrações levam aos maiores coeficientes de difusão tanto na migração quanto na difusão natural. Neste caso, a menor diferença fica para a solução de 10 Na, enquanto a maior diferença para a de 5 Na.

Figura 89 - Comparação entre a variação da concentração de sulfatos em função da profundidade em amostras de concreto



Fonte: A autora.

Tabela 15 - Coeficientes de difusão calculados pelos ensaios de migração e difusão natural

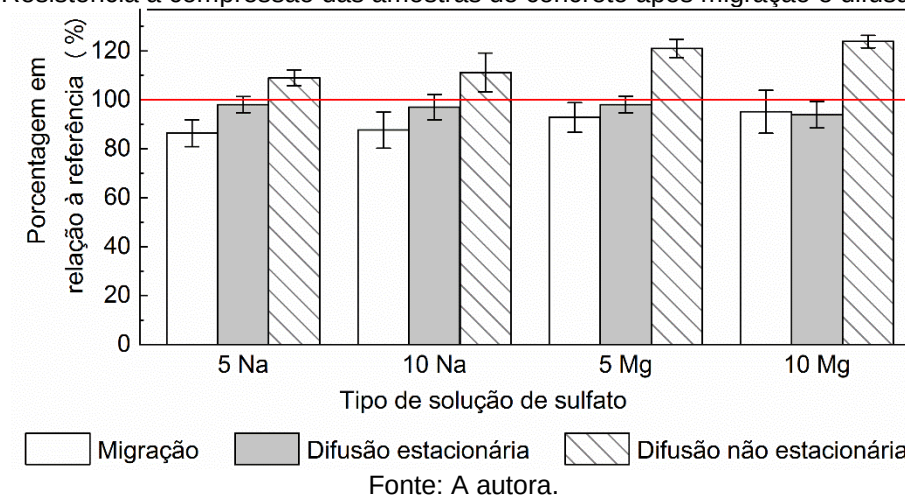
Situação	Estacionário - D_s (cm^2/s)		Não estacionário - D_{ns} (cm^2/s)		
	Migração	Difusão natural	Migração	Difusão natural	
5 Na	7,50E-05	1,09E-06	1,33E-12	8,56E-12	8,95E-12
10 Na	9,34E-05	0,95E-06	2,37E-12	1,75E-12	1,80E-12
5 Mg	4,55E-05	1,53E-06	0,48E-12	1,48E-12	1,51E-12
10 Mg	16,75E-05	1,52E-06	2,49E-12	0,63E-12	0,64E-12

Fonte: A autora.

Quanto à variação da concentração, o seu efeito mostrou-se mais significativo para o coeficiente de difusão que para os perfis de concentração. Ainda, é possível notar novamente a influência do cátion: apesar da mesma concentração de sulfatos, a variação do cátion associado teve grande impacto no valor do coeficiente de difusão, especialmente na migração. Enquanto na difusão os valores de coeficiente são próximos entre as soluções de 5% de Na e Mg assim como entre 10% de Na e Mg, na migração há uma maior diferença entre os valores do coeficiente de difusão para a mesma concentração de sulfatos. Acredita-se que tal comportamento deva-se à diferença de mobilidade dos íons sódio e magnésio na ação do campo elétrico.

O comparativo do resultado da resistência à compressão das amostras de concreto é dado na Figura 90, calculado como a porcentagem da resistência em relação às amostras de mesmo tamanho e idade mantidas como referência.

Figura 90 - Resistência à compressão das amostras de concreto após migração e difusão de sulfatos

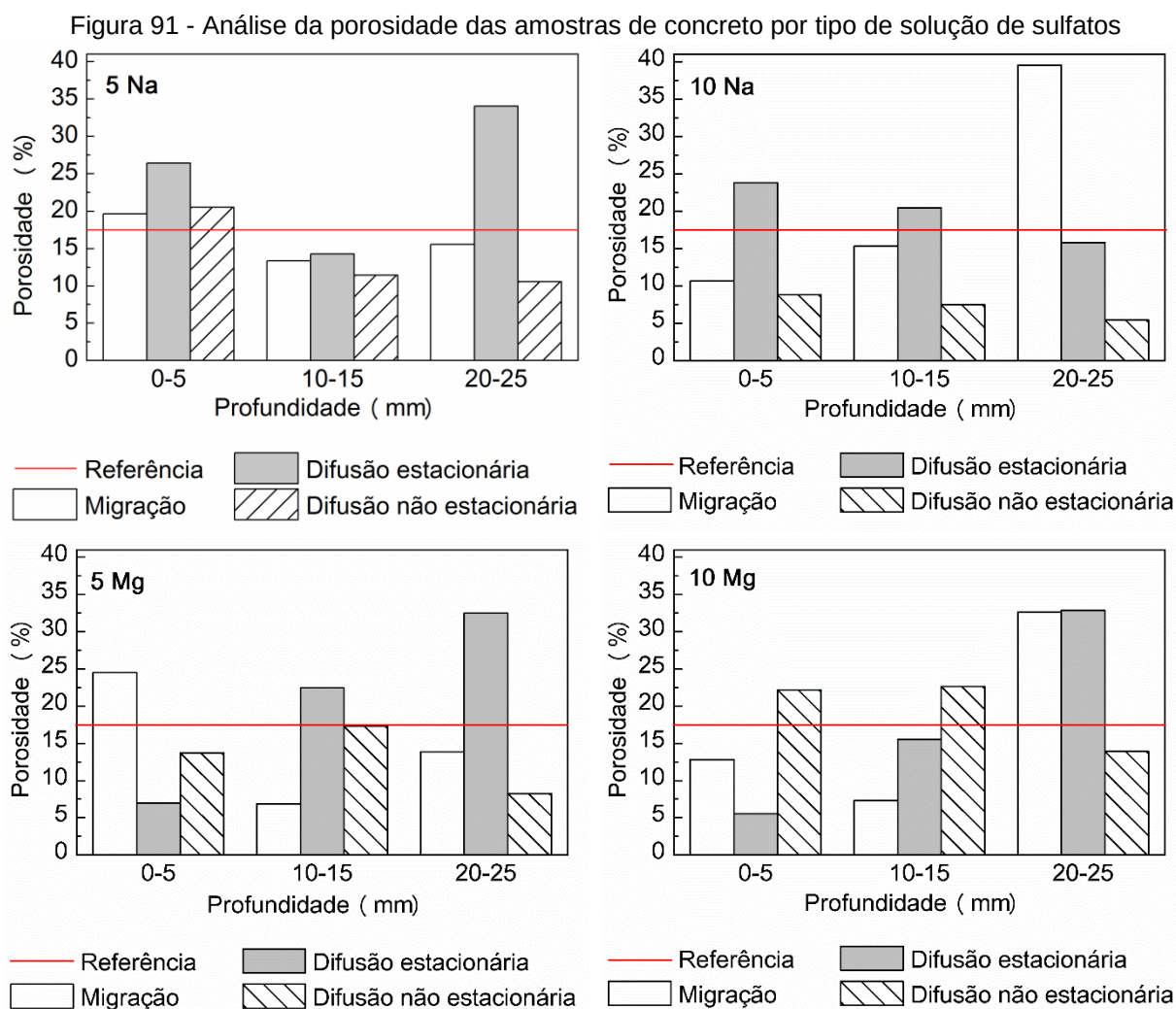


As amostras do ensaio de migração apresentaram redução de resistência (com exceção das amostras de 10Mg), no ensaio de difusão estacionária praticamente não houve variações e no ensaio de difusão não estacionária um aumento na resistência à compressão. No estudo de Lorente, Yssorche-Cubaynes e Auger (2011), a perda na resistência à compressão foi de 7% na difusão e 40% de migração após 6,5 e 6 meses de ensaio, respectivamente. As amostras ensaiadas eram cilíndricas, porém maiores que a do presente estudo, com 11 cm em altura e de diâmetro, além dos autores terem trabalhado com soluções diferentes. Ainda assim, observa-se o mesmo comportamento de maiores reduções de resistência na migração.

Além disso, destaca-se a influência do tamanho da amostra. Tendo em vista que o ensaio de difusão não estacionária foi realizado em amostras com aproximadamente 6 vezes a altura dos discos de concreto. Apesar da resistência ter sido calculada em função de amostras de mesmo tamanho, a dimensão das amostras afeta a cinética do ataque por sulfatos, como mostra o estudo de Brunetaud, Khelifa e Al-Mukhtar (2012) a respeito do efeito de aceleração no ataque para amostras de concreto menores. Além do tamanho da amostra, a fase do ataque de sulfatos pode ter sido um dos fatores que influenciou neste resultado, tendo em vista que no estágio inicial deste tipo de ataque observa-se um aumento na resistência devido ao tamponamento dos poros pela formação de produtos expansivos, até o momento que

as tensões originadas superem a resistência do material, a partir de onde ocorre uma redução na resistência (JIANG; NIU, 2016; ZHAO; LI; SHAO, 2018).

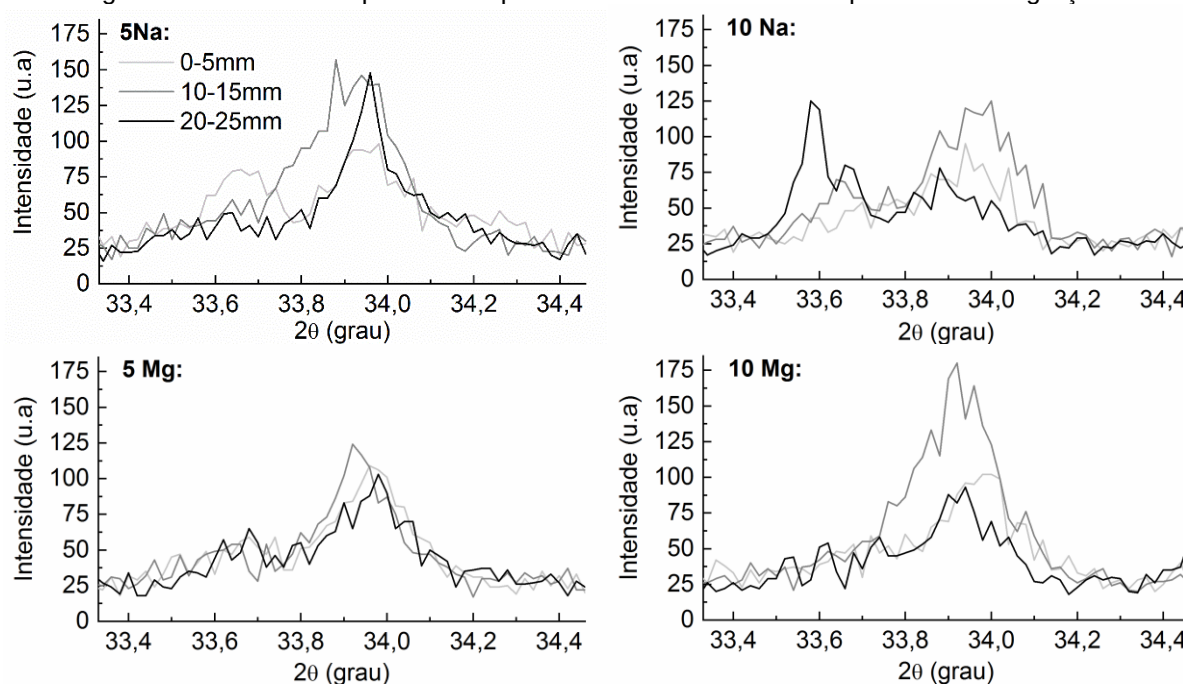
Quanto à porosidade as amostras nas diferentes profundidades de análise, nota-se que para nenhuma solução foi possível observar o mesmo comportamento para os diferentes ensaios, o que ressalta a influência de cada um na forma como o ataque externo por sulfatos ocorre, como evidencia a Figura 91.



Fonte: A autora.

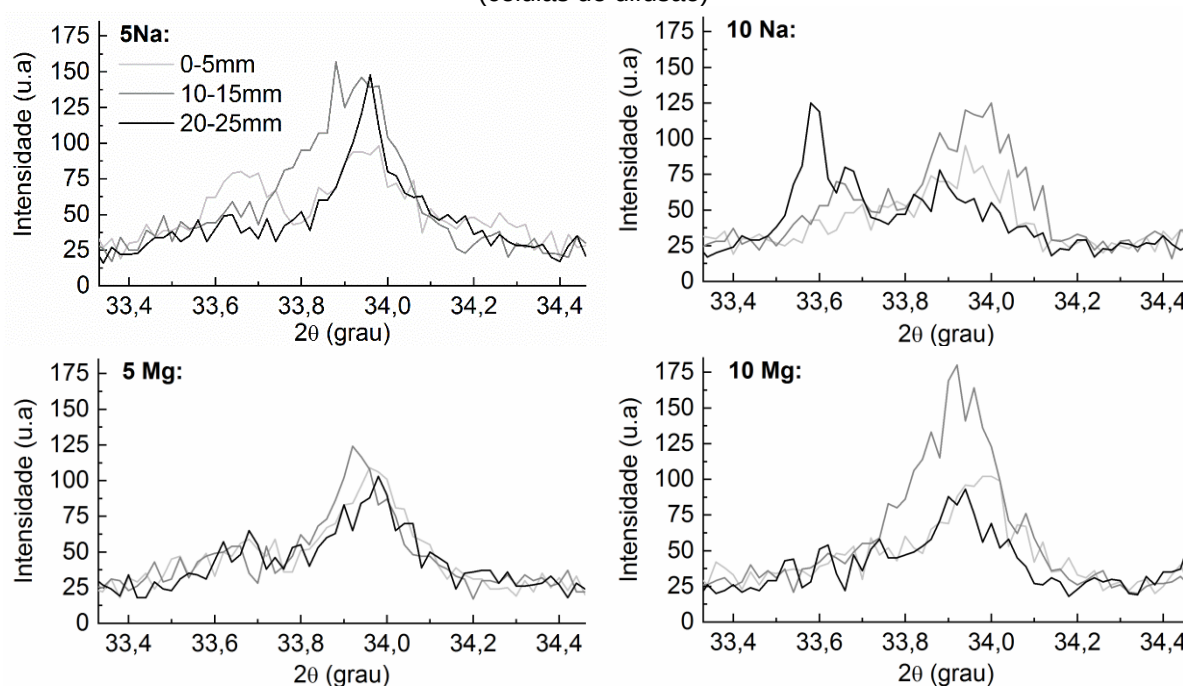
Em todas profundidades analisadas pelo ensaio de DRX foi possível identificar os picos de portlandita, e assim, pode-se afirmar que não houve esgotamento deste composto devido ao seu consumo pelo ataque externo. A Figura 92, Figura 93 e Figura 94 apresentam a análise comparativa referente ao pico de maior intensidade da portlandita ($34^{\circ}2\theta$), a fim de verificar a variação de intensidade com a profundidade.

Figura 92 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita - migração



Fonte: A autora.

Figura 93 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita – difusão estacionária (células de difusão)



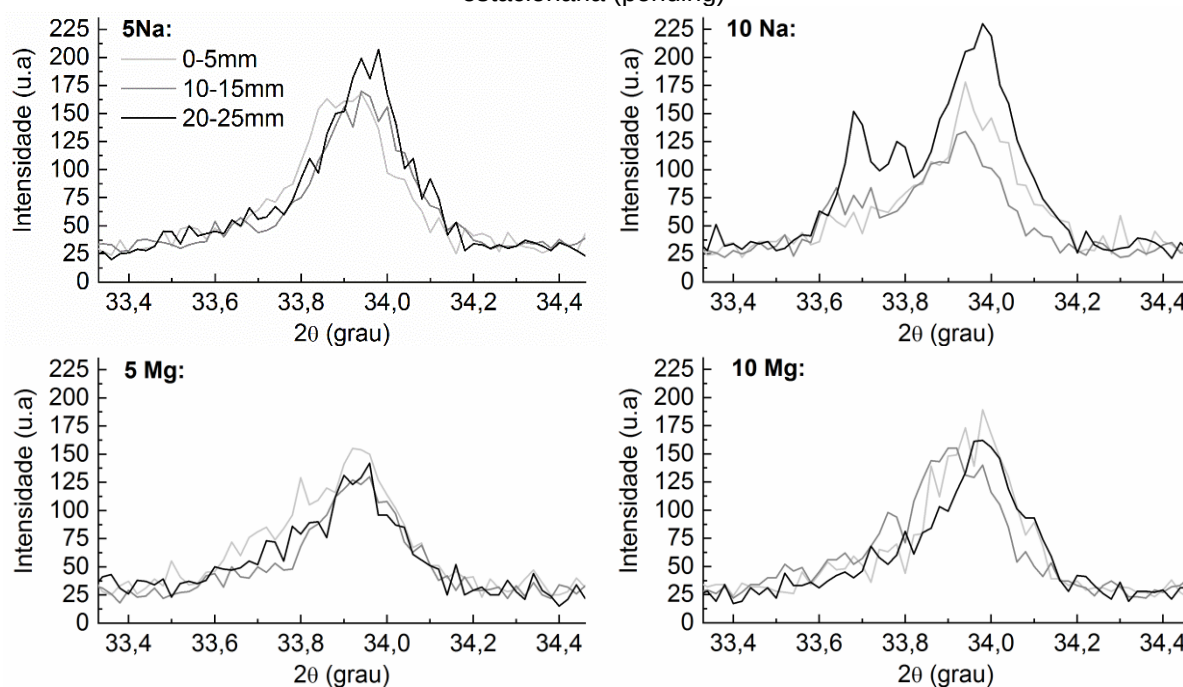
Fonte: A autora.

Nos ensaios de difusão natural (Figura 93 e Figura 94), a camada mais interna da amostra exposta a solução de sulfato de sódio apresenta maior pico, indicando que houve maior consumo da portlandita devido ao ataque nas primeiras camadas. Já

para o sulfato de magnésio, não há grande diferença de intensidade entre os picos das diferentes camadas.

No ensaio de migração não é possível observar o mesmo comportamento (Figura 92). Para a solução 5Na a camada mais externa apresenta a menor intensidade de pico, porém para solução de 10Na a menor intensidade ocorre na camada mais interna. A solução de 5Mg apresenta aproximadamente os mesmos valores para o pico da portlandita, enquanto a de 10Mg a menor intensidade também ocorre na camada mais interna. A 3ª camada das amostras nas soluções de 10Na e Mg apresentaram as maiores porosidades. Acredita-se que os vazios deixados pelo maior consumo de portlandita, tendo em vista que nesta camada é onde ocorre o menor pico deste composto, foram responsáveis pelos maiores valores de porosidade encontrados. Além disso, é possível observar que a corrente elétrica afeta a cinética das reações, ao apresentar comportamento diferente dos observados para os ensaios de difusão natural.

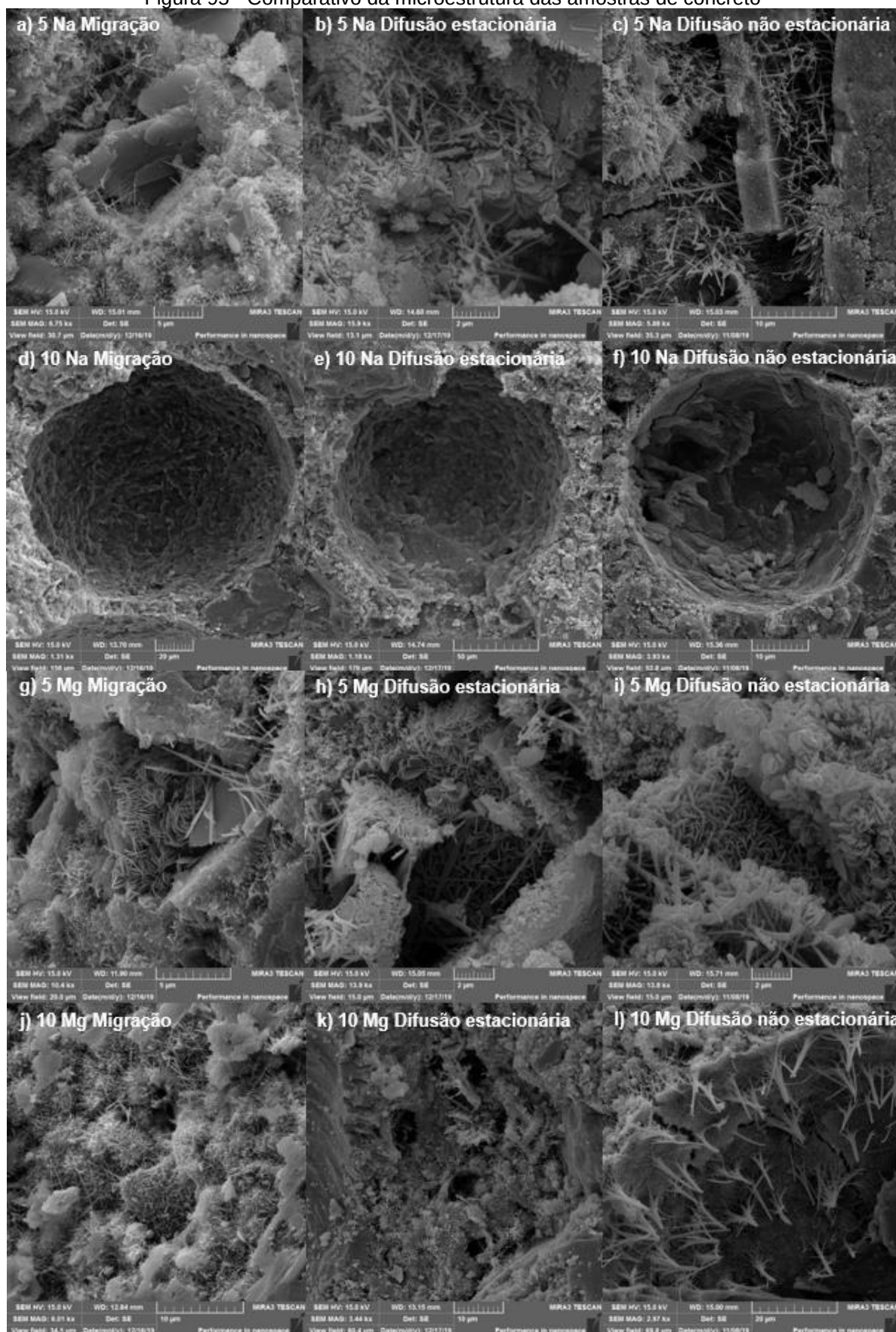
Figura 94 - Análise comparativa do pico de maior intensidade da portlandita – difusão não estacionária (ponding)



Fonte: A autora.

Os compostos identificados pelas imagens da microestrutura apresentaram comportamento similar entre os três ensaios analisados, como mostra a Figura 95.

Figura 95 - Comparativo da microestrutura das amostras de concreto



Fonte: A autora.

Para todas amostras ensaiadas é possível identificar a formação de cristais aciculares de etringita junto à placas de portlandita (Figura 95a,b,c), destacado na Figura 95 para a solução de 5Na. Nota-se a irregularidade nos poros pela retirada dos agregados para análise (Figura 95d,e,f), mostrada aqui para a solução de 10Na. Identificou-se também a formação de cristais de gipsita em forma de rosáceas, apresentada para as amostras de solução 5Mg (Figura 95g,h,i), e a formação dispersa de cristais de etringita para as amostras de solução 10Mg (Figura 95j,k,l), que para o ensaio de difusão estacionária orientou-se perpendicularmente às paredes dos poros.

6 CONCLUSÕES

A fim de verificar se o ensaio de migração permitiu o cálculo eficiente dos coeficientes de difusão e a diferença entre as propriedades das amostras frente à cada processo dominante de transporte de íons, segue a análise global e conclusões acerca dos resultados obtidos.

Quanto aos valores determinados para os coeficientes de difusão de sulfatos, a melhor relação foi obtida para a solução de 5Mg para o estado estacionário, porém com uma diferença de uma ordem de grandeza em relação à difusão natural. Para o estado não estacionário, a melhor relação foi obtida a partir da solução de 10Na, com resultado de mesma ordem de grandeza. Ao avaliar os perfis de concentração, as soluções de sulfato de magnésio apresentaram boa correspondência para os diferentes ensaios. Este fator é favorável pois a mesma concentração de sulfatos na amostras indicaria o mesmo fluxo de íons. Contudo, considerando apenas os valores de coeficiente de difusão, é possível afirmar que a menor variação de valores foi obtida para o estado não estacionário na solução de 10Na. Ressalta-se que a maioria dos casos em campo de difusão ocorre em estado não estacionário.

Os valores de time-lag encontrados foram negativos, o que impossibilitou o uso das respectivas equações. Os valores de time-lag apresentam na literatura boa correspondência para resultados de cloretos, porém pela diferença no ataque decorrente destes diferentes íons, pode-se ter comportamentos diferentes na variação de concentração ao longo do tempo para sulfatos, e assim, o conceito de time-lag talvez não possa ser empregado para este tipo de íon. Acredita-se que estudos aprofundados devam ser feitos em amostras de maior espessura, de forma à aumentar o time-lag, além de adotar diferentes tensões e porosidades de matrizes, a fim de verificar a possibilidade do uso desde dado no estudos de sulfatos. Assim, pode-se ainda tentar obter melhor relação entre os perfis de concentração para soluções de sulfato de sódio e verificar se o resultado para solução de 10Na mantém a menor variabilidade.

Além destes resultados, deve-se analisar a diferença das microestruturas e propriedades das amostras para os diferentes ensaios. Quanto à resistência à compressão, nota-se um comportamento similar entre todas as soluções para o mesmo ensaio, apresentando reduções de resistência para a migração e aumento de resistência para difusão não estacionária, enquanto no ensaio de difusão estacionária

praticamente não houve variações. Tal comportamento pode ser associado ao tamanho das amostras analisadas.

Quanto a porosidade das amostras, não foi possível observar um padrão entre o comportamento de uma mesma solução para os diferentes ensaios, ou mesmo para o mesmo cátion ou concentração dentro de cada ensaio. Isso destaca como o tamanho da amostra e presença ou não de tensão elétrica afetam a cinética do ataque externo por sulfatos, modificando a porosidade e distribuição de poros da microestrutura para cada variável analisada. A porosidade está diretamente relacionada à forma como os íons irão difundir-se na matriz cimentícia, e por isso buscava-se uma relação de comportamento para uma mesma solução nos diferentes ensaios, de forma que o coeficiente de difusão determinado para cada ensaio representa-se a capacidade dos íons difundirem-se por uma matriz de mesmas características.

Quanto aos compostos identificados por DRX, há um comportamento similar entre a microestrutura para mesma solução em todos ensaios, identificando-se os mesmos compostos formados. Excetua-se neste caso a brucita formada na solução de 5Mg, que não foi identificada na difusão estacionária. Este dado é contraditório ao fato que esta solução foi a que apresentou melhor relação para o coeficiente de difusão estacionário.

Ainda pelos DRXs, foi possível analisar que as amostras apresentam uma menor intensidade no pico de portlandita nas primeiras camadas, em contato com a solução de sulfatos, que deve-se ao consumo deste composto nas reações do ataque. Este comportamento não ocorre para as soluções de maiores concentrações na migração, mostrando mais uma vez que a corrente elétrica afetou a cinética das reações.

Pelas imagens obtidas da microestrutura das amostras, foi identificado um comportamento similar, podendo-se identificar cristais de gipsita na forma de rosetas ou rosáceas, cristais aciculares de etringita, formados principalmente juntos à placas hexagonais de portlandita, além da concentração destes cristais em torno dos vazios deixados pelos agregados, referentes a zona de transição, onde há maior concentração de cristais de etringita e portlandita.

O ensaio de migração mostrou-se eficaz em fornecer dados acelerados para sulfatos, apresentando um tempo máximo de 14 dias de duração. Quanto aos valores de coeficientes de difusão determinados pelos cálculos, apesar da falta de

concordância completa, os resultados obtidos permitem afirmar que há possibilidade do uso do ensaio de migração para o estudo de íons sulfatos. Para isso, deve-se aprofundar os estudos para compreender e determinar relações que corrijam as influências da tensão elétrica na cinética das relações bem como no fluxo dos íons, para que os coeficientes calculados representem de forma coerente o comportamento de um compósito em situação natural de difusão.

Destaca-se que o cálculo do coeficiente de difusão permite a aplicação de modelos baseados em reação e difusão de forma a prever o nível de dano do ataque externo por sulfatos. Há ainda a possibilidade de usar os resultados obtidos a partir de um ensaio relativamente rápido e simples em modelagens de previsão de vida útil, além da importância em expandir o conhecimento científico acerca da difusão do íon sulfato em uma amostra estreita, com espessura similar a camada de revestimento de algumas estruturas. A continuidade deste estudo pode fornecer resultados que aumentem o entendimento sobre a penetração dos íons sulfatos nesta camada, e futuramente pode-se fazer associações destes dados com a penetração dos íons até à armadura.

REFERÊNCIAS

- AHN, N. Effects of C₃A and Mineral Admixtures on the Sulfate Attack Using ASTM C 1012. **Journal of ASTM International**, vol. 2, n. 3, p.1-20. 2005.
- AKÖZ, F.; TÜRKER, F.; KORAL, S.; YÜZER, N. Effects of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. **Cement and Concrete Research**, vol. 25, n.6, p.1360-1368. 1995.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 201.2R-01** - Guide to Durable Concrete. Farmington Hills, Michigan, 2001.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 318-14** - Building Code Requirements for Structural Concrete. Farmington Hills, Michigan, 2014.
- ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migration measurements. **Cement and Concrete Research**, vol. 23, p.724-742. 1993.
- ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part I: Comparison between several methods of calculation. **Materials and Structures**, vol.33, p.21-28. 2000.
- ANDRADE, C.; D'ANDREA, R.; REBOLLEDO, N. Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model. **Cement & Concrete Composites**, n. 47, p. 41–46. 2014.
- ANDRADE, C.; DÍEZ, J.M.; ALONSO, C. Mathematical Modeling of a Concrete Surface “Skin Effect” on Diffusion in Chloride Contaminated Media. **Advanced Cement Based Material**, vol.6, pp. 39-44. 1997.
- ANDRADE, C.; SANJUÁN, M.A.; RECUERO A.; RIO, O. Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions. **Cement and Concrete Research**, vol. 24, n.7, p.1214-1229, 1994.
- ANDRADE, J.J.O. Cap. 31. **A Vida Útil das Estruturas de Concreto**. pp. 923-951. In: G. C. Isaia. (Org.). Concreto: Ensino, pesquisa e realizações. 1ª Edição. vol. 2. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2005.
- ARAÚJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón**. Propuesta metodológica de análisis. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5737** – Cimento Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738** - Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739** - Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118** - Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro, 2014b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211** – Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222** - Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778** – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779** – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655** - Concreto de cimento Portland — Preparo, controle, recebimento e aceitação — Procedimento. Rio de Janeiro, 2015a.

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, 2014a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697** - Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30** - Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 45** - Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 46** - Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52** – Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 53** - Agregado graúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67** - Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248** - Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003a.

ASTM International. **C 1012** - Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. Pensilvânia, 2018.

ASTM International. **C 1202** - Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. Pennsylvania, 2019.

ASTM International. **C 1543** - Determining the Penetration of Chloride Ion into Concrete by Ponding. Pennsylvania, 2010.

ASTM International. **C 1556** - Standard Test Method for Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion. Pennsylvania, 2016.

ATKINS, P.W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 427p.

BAUR, I.; KELLER, P.; MAVROCORDATOS, D.; WEHRLI, B.; JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, n.34, p.341 – 348. 2004.

BONAKDAR, A.; MOBASHER, B.; CHAWLA, N. Diffusivity and micro-hardness of blended cement materials exposed to external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, vol. 34, n.1, p.76-85. 2012.

BRAGANÇA, M.D.G.P. **Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de nano-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

BROWN, P.W. Thaumasite formation and other forms of sulfate attack. **Guest Editorial/Cement & Concrete Composites**, n. 24, p. 301-303. 2002.

BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M.; AL-MUKHTAR, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, vol. 34, n.3, p.370-376. 2012.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAO, H.T.; BUCEA, L.; RAF, A.; YOZGHATLIAN, S. The Effect of Cement Composition and pH of Environment on Sulfate Resistance of Portland Cements and Blended Cements. **Cement and Concrete Composites**, n.19, p.161-171. 1997.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model. **Cement and Concrete Research**, vol. 26, n. 7, p. 993-998. 1996.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Characterization of transport of caesium, strontium, cobalt and iron ions through concrete by steady-state migration and natural diffusion tests. **Advances in Cement Research**, v.11, n. 4, p.161-168. 1999.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber - Comparison with natural diffusion tests. **Cement and Concrete Research**, n.31, p.1411 –1420. 2001a.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part II: Different experimental conditions. Joint relations. **Materials and Structures**, vol.34, p.323-331. 2001b.

CLIFTON, J.R.; POMMERSHEIM, J.M. **Sulfate attack of cementitious materials: volumetric relations and expansions**. NISTIR 5390, National Institute of Standards and Technology. Pensilvânia, 1994.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, n.25, p.401–407. 2003.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON - CEB. **Durable Concrete Structures: Design Guide**. 2ª Edição. Londres: Thomas Telford Ltd, 1992.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford University, Oxford, 1975.

DAL MOLIN, D. C. C. **Fissuras em Estruturas de Concreto Armado: Análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1988.

FERRARIS, C.F.; STUTZMAN, P.E.; SNYDER, K.A. **Sulfate Resistance of Concrete: A New Approach**. R&D Serial No. 2486, Portland Cement Association. Estados Unidos, 2006.

FERREIRA, R.M. **Avaliação de ensaios de durabilidade do betão**. 246f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia do Minho. Guimarães, 2000.

GANS, P.S. **Correlação entre a resistividade elétrica e a resistência à compressão do concreto exposto a ciclos de molhagem e secagem com cloretos e sulfatos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

GU, Y. MARTIN, R.P.; METALSSI, O.O.; FEN-CHONG, T.; DANGLA, P. Pore size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation. **Cement & Concrete Research**, vol. 123, 105766. 2019.

GEIKER, M.; GRUBE, H.; LUPING,T.; NILSSON, L.; ANDRADE, C. Cap. 9. **Laboratory test methods**. p. 213-257. In: KROPP, J; HILSDORF, H. Performance Criteria for Concrete Durability. 1ª Edição. E & F Spon: London, 1995.

GONG, J.; CAO, J.; WANG, Y. Effects of sulfate attack and dry-wet circulation on creep of fly-ash slag concrete. **Construction and Building Materials**, n.125, p.12–20. 2016.

GOSPODINOV, P.N. Numerical simulation of 3D sulfate ion diffusion and liquid push out of the material capillaries in cement composites. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, p. 520-526. 2005.

GRATTAN-BELLEW, P.E. Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes. **Construction and Building Materials**, vol. 10, n.1, p.3-16. 1996.

HAYNES, H.; BASSOUNI, M.T. Physical Salt Attack on Concrete. **Concrete International**, november, p-38-42. 2011.

HELENE, P. R. L. Introdução da Durabilidade no Projeto das Estruturas de Concreto. **Ambiente Construído**, São Paulo, vol. 1, n.2, pp. 45-57. 1997.

HIGGINS, D.D.; CRAMMOND, N.J. Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, vol. 25, n.8, p.921-929. 2003.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D.J.; MEDEIROS, M. H. F. de; PEREIRA, E.; PORTELA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, n.61, p.168-177. 2015.

HORKOSS, S.; JULIEN, S.; ESCADEILLAS, G.; LTEIF, R.; RIZK, T. Influence of clinker sulfate on cement paste external sulfate attack. **Advances in Cement Research**, vol. 25, n.4, p.217-224. 2013.

HOSSACK, A.M.; THOMAS, M.D.A. Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates. **Construction and Building Materials**, vol. 78, n.1, p.333-341. 2015.

IDIART, A.E.; LÓPEZ, C.M.; CAROL, I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: a meso-scale model. **Cement and Concrete Research**, vol.33, pp.411–423. 2011.

IKUMI, T.; CAVALARO, S.H.P.; SEGURA, I.; FUENTE, A.; AGUADO, A. Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling. **Cement and Concrete Research**, vol. 63, p. 105-116. 2014.

IKUMI, T.; SEGURA, I.; CAVALARO, S.H.P. Influence of early sulfate exposure on the pore network development of mortars. **Construction and Building Materials**, vol.143, n.15, p. 33–47. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Acesso ao serviço de esgoto**. Disponível em: <https://atlasescolar.ibge.gov.br/images/atlas/mapas_brasil/brasil_acesso_ao_servico_de_esgoto.pdf>. 2016. Acesso em setembro de 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Distribuição espacial da indústria**. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv64669_cap4_pt2.pdf>. 2010. Acesso em setembro de 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE em parceria com a Marinha do Brasil lança o Atlas Geográfico das Zonas Costeiras e Oceânicas**. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/noticias-censo.html?busca=1&id=1&id_noticia=2036&t=ibge-parceria-marinha-brasil-lanca-atlas-geografico-zonas-costeiras-oceanicas&view=noticia>. 2011. Acesso em fevereiro de 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>>. 2008. Acesso em março de 2019.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Novo Ranking do Saneamento Básico mostra pouco avanço e que o Brasil ainda despeja quase 6 mil piscinas olímpicas por dia de esgotos sem tratamento na natureza**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/ranking-2018/press-release.pdf>>. 2018. Acesso em março de 2019.

IRASSAR, E.F.; DI MAIO, A.; BATIC, O.R. Sulfate attack on concrete with mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, vol. 26, n.1, p.113-123.1996.

JIANG, L.; NIU, D. Study of deterioration of concrete exposed to different types of sulfate solutions under drying-wetting cycles. **Construction and Building Materials**, n.117, p.88–98. 2016.

KROPP, J; HILSDORF, H.; GRUBE, H.; ANDRADE, C.; NILSSON, L. Cap. 2. **Transport mechanisms and definitions**. pp. 3-9. In: KROPP, J; HILSDORF, H. Performance Criteria for Concrete Durability. 1ª Edição. E & F Spon: London, 1995.

LIU, Z.; ZHANG, F.; DENG, D.; XIE, T.; LONG, G.; TANG, X. Physical sulfate attack on concrete lining – A field case analysis. **Case Studies in Construction Materials**, vol.6, p.206-212. 2017.

LORENTE, S.; YSSORCHE-CUBAYNES, M.P.; AUGER, J. Sulfate transfer through concrete: Migration and diffusion results. **Cement & Concrete Composites**, vol. 33, p.735-741. 2011.

MASSAAD, G.; ROZIÈRE, E.; LOUKILI, A.; IZORET, L. Do the geometry and aggregates size influence external sulfate attack mechanism? **Construction and Building Materials**, vol. 157, n.30, p.778-789. 2017.

MEDEIROS JUNIOR, R.A. **Estudo da resistividade do concreto para proposta de modelagem de vida útil** – Corrosão das armaduras devido à penetração de cloretos. Tese (Doutorado em Engenharia de Infraestrutura Aeroportuária) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2014.

MEDEIROS JUNIOR, R.A.; LIMA, M.G. Correlação entre o coeficiente de difusão e a corrente elétrica durante ensaio multiregime de migração de cloretos. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 9, p. 41-52. 2014.

MEDEIROS, M.H.F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M.H.F.; BORBA, A.Y.; FILHO, J.H; HELENE, P.R.L. Ensaio de migração de cloretos para concreto: influência do número de fatias extraídas. **Revista Escola de Minas**, vol. 65, n.4, p.475-481. 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials**. 3ª Edição. Estados Unidos: The McGraw-Hill Companies, 2006. 684p.

MENDES, M.V.A.S. **Avaliação das propriedades de transporte de massa em concretos contendo adições minerais**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2009.

MÜLLAUER, W., BEDDOE, R. E., HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. **Cement and Concrete Research**, n.52, p.208–215. 2013.

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

NEPOMUCENO, A.A. Cap. 26. **Mecanismos de Transporte de Fluidos no Concreto**. pp. 793-827. In: G. C. Isaia. (Org.). Concreto: Ensino, pesquisa e realizações. 1ª Edição. vol. 2. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2005.

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

OLIVEIRA, I. **Reacción sulfáticas interna en presas de hormigón: cinética Del comportamiento**. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2011.

PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; TARRAS, A el. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol. 11, p.395-406. 1981.

PAULON, V. A. Cap. 19. **A Microestrutura do Concreto Convencional**. pp. 583 – 604. In: G. C. Isaia. (Org.). Concreto: Ensino, pesquisa e realizações. 1ª Edição. vol. 1. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2005.

PEREIRA, E. **Investigação e Monitoramento do Ataque Por Sulfatos de Origem Interna em Concretos nas Primeiras Idades**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PINHEIRO-ALVES, M. T.; GOMÀ, F.; JALALI, S. **Um cimento mais sustentável frente a um ataque severo por sulfatos**. Congresso Construção 2007 - 3.º Congresso Nacional. Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal, 2007.

PIPILIKAKIA, P.; PAPAGEORGIOU, D.; TEAS, CH.; CHANIOTAKIS, E.; KATSIOTI, M. The effect of temperature on thaumasite formation. **Cement & Concrete Composites**, n. 30, p.964-969. 2008.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – Estudo em pasta**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RAHMAN, M. M.; BASSUONI, M. T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. **Construction and Building Materials**, n.73, p.652–662. 2014.

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

RAMYAR, K.; İNAN, G. Sodium sulfate attack on plain and blended cements. **Building and Environment**, vol.42, n.3, p.1368-1372. 2007.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

RIBEIRO, D.V.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R. Analysis of chloride diffusivity in concrete containing red mud. **Ibracon Structures and Materials Journal**, vol.5, n.2, p.137-152, April. 2012.

SAMSON, E.; MARCHAND, J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials. **Computers and Structures**, vol.85, pp. 1740–1756. 2007.

SAMSON, E.; MARCHAND, J.; SNYDER, K.A. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. **Materials and Structures**, vol. 36, pp. 156-165. 2003.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look - Part 2: Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research**, n.33, p.341-346. 2003.

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

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

SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental Estratégico e Educação Ambiental. **Zoneamento Ecológico-Econômico - Litoral Norte São Paulo**. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental Estratégico e Educação Ambiental. - São Paulo: SMA/CPLEA, 2005.

SILVA FILHO, L. C. F. **Durabilidade do Concreto à Ação de Sulfatos**: uma análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1994.

SILVA, T.J da. Cap. 23. **Mecanismos de Transporte de Massa no Concreto**. In: G. C. Isaia. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª Edição. vol. 1. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2001.

SILVEIRA, A. A. **A Utilização de Cinza de Casca de Arroz com Vistas a Durabilidade de Concretos**: estudo do ataque por sulfatos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1996.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate attack on concrete**. New York. Spon spress. 2002.

SOUZA, D.J. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de Pastas de Cimento ao Ataque por Sulfatos - método de ensaio acelerado**. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

STANISH, K.D.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete**: A Literature Review. Canadá: 1997.

SUN, C.; CHEN, J.; ZHU, J.; ZHANG, M.; YE, J. A new diffusion model of sulfate ions in concrete. **Construction and Building Materials**, n. 39, p. 39-45. 2013.

SUN,D.; WU, K.; SHI, H.; ZHANG, L.; ZHANG, L. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 192, n.20, p.28-37. 2018.

TANG, J.; CHENG, H.; ZHANG, Q.; CHEN, W.; LI, Q. Development of properties and microstructure of concrete with coral reef sand under sulphate attack and drying-wetting cycles. **Construction and Building Materials**, n.165, p.647–654. 2018.

TIXIER, R.; MOBASHER, B. Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack. I: Formulation. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol.15, n.4, pp. 305-313. 2013

TONG, L.; GJØRV, O.E. Chloride diffusivity based on migration testing. **Cement & Concrete Research**, vol. 31, p.973-982. 2001.

TOSUN-FELEKOĞLU, K. The effect of C_3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars. **Construction and Building Materials**, vol. 36, p.437-447. 2012.

TURANLI, I.; UZAL, B.; BEKTAS, F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, n.6, p.1106-1111. 2005.

UNE 83987. **Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido** – Método multiregimen. Norma Española, 2012.

VEIGA, K.K.; GASTALDINI, A.L.G. Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag. **Construction and Building Materials**, vol. 34, p.494-503. 2012.

WOLKE, V. **7 previsões da CNI para a economia brasileira em 2019**. Agência CNI de Notícias. Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/listas/7-previsoes-da-cni-para-a-economia-brasileira-em-2019/>>. 2018. Acesso em março de 2019.

YIN, G.; ZUO, X.; TANG, Y.; AYINDE, O.; WANG, J. Numerical simulation on time-dependent mechanical behavior of concrete under coupled axial loading and sulfate attack. **Ocean Engineering**, vol.142, n.15, p.115-124. 2017.

ZHAO, G.; LI, J.; SHAO, W. Effect of mixed chlorides on the degradation and sulfate diffusion of cast-in-situ concrete due to sulfate attack. **Construction and Building Materials**, vol. 181, p.49-58. 2018.

ZHOU, Y; TIAN, H; CUI, H.; XING, F.; SUI, L. Model for Sulfate Diffusion Depth in Concrete under Complex Aggressive Environments and Its Experimental Verification. **Advances in Materials Science and Engineering**, vol. 2015. 2015.

ZHUTOVSKYA, S.; HOOTON, R.D. Accelerated testing of cementitious materials for resistance to physical sulfate attack. **Construction and Building Materials**, vol. 145, p.98-106. 2017.

ZUO, X.B.; SUN, W. Modeling and simulation of concrete deterioration subjectes to external sulfate attack. In: **INTERANTIONAL CONFERENCE ON MICROSTRUCTURE RELATED DURABILITY OF CEMENTITIOUS COMPOSITES**, I, 2008, Nanjing. **Anais**. China: Nanjing, 2008.