

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

RAFAEL FERNANDO DE OLIVEIRA JUNCOS

**INFLUÊNCIA DA ORIGEM MINERALÓGICA DO AGREGADO EM PASTAS DE
CIMENTO EXPOSTAS AO ÁCIDO SULFÚRICO E EM CONCRETOS EXPOSTOS
AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS**

PONTA GROSSA

2024

RAFAEL FERNANDO DE OLIVEIRA JUNCOS

**INFLUÊNCIA DA ORIGEM MINERALÓGICA DO AGREGADO EM PASTAS DE
CIMENTO EXPOSTAS AO ÁCIDO SULFÚRICO E EM CONCRETOS EXPOSTOS
AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Civil pela
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Msc. Fernanda Brekailo
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

PONTA GROSSA

2024

RAFAEL FERNANDO DE OLIVEIRA JUNCOS

INFLUÊNCIA DA ORIGEM MINERALÓGICA DO AGREGADO EM PASTAS DE
CIMENTO EXPOSTAS AO ÁCIDO SULFÚRICO E EM CONCRETOS EXPOSTOS
AO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Msc^a. Fernanda Brekailo

Departamento de Engenharia Civil - Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof^a. Dr^a. Eloise Aparecida Langaro

Departamento de Engenharia Civil - Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Msc. Marcelo Miranda Farias

Departamento de Engenharia Civil - Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa - 2024

Dedico esta pesquisa ao meu pai e minha mãe, que com orgulho dirão que seus filhos cursaram uma universidade e não pararão apenas no diploma de graduação.

AGRADECIMENTOS

Assim como tento demonstrar fora das linhas dessa pesquisa, agradeço primeiramente à minha orientadora, Fernanda Brekailo e ao meu coorientador Eduardo Pereira, que desde o começo me deram um voto de confiança ao compartilharem seus conhecimentos comigo e em terem a paciência de me acompanharem em minha formação acadêmica desde meu segundo ano de graduação.

Ainda nos professores, agradeço à Patrícia Kruger e ao Rafael Jansen Mikami pelas conversas descontraídas que acabavam geralmente em uma resposta para as dúvidas que tinha em minha pesquisa. Agradeço também ao agora doutorando Matheus Villian Valenga, que participou da minha formação acadêmica tanto quanto meus orientadores, sempre me ajudando nos mais diversos temas e compartilhando seu conhecimento sem pensar duas vezes.

Ainda na esfera da UEPG, agradeço ao Cicero Wislei Fernandes Guerellus e ao Milton Michel, ambos que não só me auxiliaram em minha pesquisa, mas sempre estavam dispostos a me ajudar na área em que dominam.

Ao corpo técnico do C-LABMU, pela disponibilidade de equipamentos para que essa pesquisa pudesse ser realizada.

Por fim, aos professores, técnicos e todo o corpo da UEPG, por propiciar minha formação acadêmica e despertar em mim o desejo de me tornar um pesquisador.

Bem-aventurado é aquele que atende ao pobre; o Senhor o livrará no dia do mal.
(Salmos, 41)

RESUMO

Estruturas cimentícias construídas em ambientes industriais ou estações de tratamento de esgoto podem estar sujeitas ao ataque por ácido sulfúrico e ao ataque externo por sulfatos. Esses compostos são capazes de danificar a matriz cimentícia da estrutura, causando manutenções imprevistas e, em casos extremos, o colapso da estrutura. O objetivo da presente pesquisa foi avaliar a influência da origem mineralógica dos agregados em estruturas expostas ao ataque por ácido sulfúrico e ao ataque externo por sulfatos através de dois ensaios laboratoriais distintos. O primeiro ensaio consistiu na exposição por imersão de pastas com agregado pulverizado em solução de ácido sulfúrico. Para o ataque externo por sulfatos, discos de concreto foram submetidos ao ensaio de migração de sulfatos com soluções de sulfato de sódio e de magnésio, substituindo os agregados apenas no agregado miúdo. Os agregados com maiores teores de óxido de cálcio (CaO) apresentaram melhores resultados em reduzir o ataque por ácido sulfúrico que os com altos teores de sílica (SiO₂), sendo esse impacto evidente nas análises visuais das amostras antes e depois do ataque. Dentro dos agregados com altos teores de CaO, o calcário teve menor degradação que o diabásio devido à calcita presente nesse reagir mais facilmente com íons sulfato que a dolomita do calcário. Nos concretos do ensaio de migração, foi possível notar que mesmo agregados com altos teores de CaO apresentaram comportamentos opostos durante o ataque externo por sulfato, ocorrendo o maior ingresso de íons na matriz cimentícia dos agregados com calcita devido ao maior tamanho dos agregados em relação à etapa de pastas.

Palavras-chave: Ataque por ácido sulfúrico. Ataque externo por sulfato. Ensaio de migração de sulfatos. Agregado. Origem Mineralógica.

ABSTRACT

Cementitious structures built in industrial environments or wastewater treatment plants may be subject to sulfuric acid attack and external sulfate attack. These compounds are capable of damaging the cementitious matrix of the structure, leading to unexpected maintenance and, in extreme cases, structural collapse. The objective of this research was to evaluate the influence of the mineralogical composition of aggregates in structures exposed to sulfuric acid attack and external sulfate attack through two distinct laboratory tests. For sulfuric acid, the exposure was carried out by immersing cement pastes with pulverized aggregates in this solution. For external sulfate attack, concrete samples were subjected to the sulfate migration test with sodium sulfate and magnesium sulfate solutions. Aggregates with higher calcium oxide (CaO) content showed better results in reducing sulfuric acid attack than those with high silica (SiO₂) content, as evidenced in the visual analysis of the samples before and after the attack. Among aggregates with high CaO content, limestone showed less degradation than diabase due to the calcite in limestone reacting more easily with sulfate ions than the dolomite in diabase. In the migration test concretes, it was noted that even aggregates with high CaO content displayed opposite behaviors during external sulfate attack, occurring due to the increased aggregate size facilitating the ingress of ions into the cementitious matrix of aggregates containing calcite.

Keywords: Sulfuric acid attack. External sulfate attack. Sulfate migration test. Aggregates. Mineralogical Origin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - População total atendida pela rede de esgoto no Brasil, em 2021	14
Figura 2 - Cratera resultante da corrosão de um tubo de concreto no Canadá.	15
Figura 3 - Esquema de formação de ácido sulfúrico biogênico em tubulações de esgoto.....	17
Figura 4 - Modelo de ataque ácido bioquímico de Mori <i>et al.</i>	19
Figura 5 - Modelo de ataque ácido bioquímico de Huber <i>et al.</i>	20
Figura 6 - Exemplo de degradação de discos de concreto pelo método TAP.	22
Figura 7 - Célula de migração do ensaio multirregime.	32
Figura 8 - Esquema de montagem da célula de migração no ensaio com sulfatos...	33
Figura 9 - Difratograma do cimento CPV-ARI	35
Figura 10 - Difratograma dos cinco agregados utilizados na pesquisa	36
Figura 11 - Distribuição granulométrica à laser dos agregados e do cimento utilizados	38
Figura 12 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo	38
Figura 13 - Distribuição granulométrica dos agregados miúdos.....	39
Figura 14 - Fluxograma da execução do ensaio com ácido sulfúrico	39
Figura 15 - Molde de tronco de cone utilizado para determinação do espalhamento no ensaio com pastas.....	40
Figura 16 – Moldes de Ø 21 x 42 mm para as pastas.	41
Figura 17 - Fluxograma das análises realizadas no ensaio de ataque ácido e quantidade de corpos de prova por etapa.	43
Figura 18 - Máquina de teste universal utilizada para obter a resistência à compressão e à tração das pastas.	45
Figura 19 - Fluxograma da execução do ensaio de migração de sulfatos	47
Figura 20 - Esquema de montagem da célula de migração no ensaio com sulfatos.	50
Figura 21 – Disco de concreto fixado à luva de correr (a) e ensaio de migração em andamento (b)	51
Figura 22 - Evolução visual das pastas de cimento e calcário no ácido sulfúrico.	52
Figura 23 - Evolução visual das pastas de cimento e RCD de concreto no ácido sulfúrico.	53
Figura 24 - Evolução visual das pastas de cimento e granito no ácido sulfúrico.....	54
Figura 25 - Evolução visual das pastas de cimento e diabásio no ácido sulfúrico.	54

Figura 26 - Evolução visual das pastas de cimento e areia quartzosa no ácido sulfúrico.	55
Figura 27 - Comparação dos cinco agregados ao fim do ensaio, dispostos quanto a concentração de CaO dos agregados.	55
Figura 28 - Evolução da densidade, absorção e índice de vazios das pastas imersas em ácido sulfúrico.....	57
Figura 29 - Imagens da microestrutura das amostras antes e após o ataque por ácido sulfúrico	59
Figura 30 - Difrátogramas das pastas de cimento com calcário antes e depois da exposição	64
Figura 31 - Difrátogramas das pastas de cimento com RCD de concreto antes e depois da exposição	64
Figura 32 - Difrátogramas das pastas de cimento com granito antes e depois da exposição	64
Figura 33 - Difrátogramas das pastas de cimento com diabásio antes e depois da exposição	65
Figura 34 - Difrátogramas das pastas de cimento com areia antes e depois da exposição	65
Figura 35 - Evolução das resistências das pastas imersas em ácido sulfúrico.	66
Figura 36 - Resistência à compressão dos corpos de prova de concreto aos 21 dias de cura.....	69
Figura 37 - Concentração de sulfato no compartimento anódico no ensaio de migração de sulfatos	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da solução de Girardi e Maggio.....	31
Tabela 2 - Composição química por fluorescência de raios X do cimento CPV-ARI (% em massa).....	35
Tabela 3 – Composição química por fluorescência de raios X dos cinco agregados (% em massa).....	37
Tabela 4 - Primeiro teste de consistência das pastas com a/c de 1,7.....	41
Tabela 5 - Dosagem das pastas para 100 gramas de cimento.	41
Tabela 5 – Especificações do ácido sulfúrico 95-98% P.A ACS	42
Tabela 7 – Abatimento de tronco de cone dos concretos e porcentagem de aditivo superplastificante utilizado.....	48
Tabela 8 - Dosagem dos concretos para 1000 gramas de cimento	48
Tabela 7 - Composição das soluções de sulfato utilizadas.	49
Tabela 8 – Especificações do ácido sulfúrico 95-98% P.A ACS	49
Tabela 9 - Valores de 0 e 42 dias da densidade, absorção e índice de vazios e suas respectivas diferenças percentuais das pastas imersas em ácido sulfúrico.	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS.....	13
1.1.1	Objetivo Geral.....	13
1.1.2	Objetivos Específicos.....	13
1.2	JUSTIFICATIVA.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	ATAQUE ÁCIDO DE ORIGEM BIOGÊNICA	17
2.1.1	Ensaio laboratoriais de ataque por ácido sulfúrico.....	19
2.1.2	Influência dos agregados no ataque por ácido sulfúrico	25
2.2	ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS	27
2.2.1	Ensaio laboratoriais de ataque externo por sulfatos	28
2.2.2	Influência dos agregados no ataque externo por sulfatos.....	31
2.2.2.1	Ensaio de migração de sulfatos	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1	MATERIAIS	35
3.2	ATAQUE ÁCIDO EM PASTAS DE CIMENTO.....	39
3.3	ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ÍONS SULFATO.....	47
4	RESULTADOS	52
4.1	ATAQUE ÁCIDO EM PASTAS DE CIMENTO E AGREGADO	52
4.1.1	Imagens da evolução o ataque.....	52
4.1.2	Densidade, índice de vazios e absorção	57
4.1.3	Microestrutura das pastas no ataque ácido	59
4.1.4	Composição mineralógica das pastas por DRX.....	63
4.1.5	Resistência à compressão, tração e módulo de elasticidade dinâmico	66
4.1.6	Discussões gerais do ensaio de exposição de pastas de cimento com agregado ao ácido sulfúrico	68
4.2	ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ÍONS SULFATO.....	69
4.2.1	Resistência à compressão aos 21 dias.....	69
4.2.2	Concentração de sulfato do ensaio de migração	70
5	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto de cimento Portland são amplamente utilizadas no Brasil devido a sua elevada resistência estrutural e durabilidade. Contudo, essa durabilidade está diretamente relacionada ao meio onde a estrutura está inserida. Em locais com condições de degradação elevadas, como estações de tratamento de esgoto, podem ocorrer manifestações patológicas como o ataque por ácido sulfúrico e o ataque externo por sulfatos devido às transformações químicas e bioquímicas propiciadas pelo ambiente anaeróbico do local (Estokova; Smolakova, 2018).

O primeiro mecanismo de degradação, chamado de ataque ácido de origem biogênica, ocorre através da formação de um biofilme em torno de estruturas de concreto, que propicia a formação de bactérias que consomem sulfeto de hidrogênio (H_2S) liberado pela água do esgoto e transformam em ácido sulfúrico (H_2SO_4) (De Belie *et al.*, 2004).

O ácido sulfúrico penetra na estrutura de concreto e reage com os compostos de hidratação do cimento, formando cristais de gipsita e etringita secundária, que expandem a matriz cimentícia e resultam em fissurações. Quando escassas as fontes de calcário primárias dos compostos da estrutura, pode ocorrer o consumo de C-S-H para suprir a demanda desse composto, reduzindo a capacidade portante da estrutura de concreto (Monteny *et al.*, 2001).

Alguns fatores podem intensificar ou reduzir o efeito do ataque ácido nas estruturas, como é o caso do teor de cálcio do concreto, seja no agregado ou no aglomerante. O elevado teor de cálcio no concreto cria uma região de neutralização do ácido, servindo como uma camada de sacrifício e reduzindo assim o contato da solução com o interior da estrutura (Beddoe; Dorner, 2005).

Há também a possibilidade de utilizar resíduos de construção civil de concreto como agregado a fim de explorar seu alto teor de cálcio. Nesse caso, alguns fatores oriundos da britagem da argamassa podem trazer efeitos de intensificação do ataque. O alto teor de finos do material causa um maior consumo de água na mistura, deixando a estrutura com mais vazios e permitindo assim o ingresso de água em seu interior (Evangelista *et al.*, 2015). Esse ingresso de água também é propiciado pela argamassa que participa da composição do agregado, deixando a estrutura com maior teor de poros em seu interior (Singh *et al.*, 2024).

O segundo mecanismo de degradação é o ataque externo por sulfatos. Segundo Alyamy *et al.* (2019), esse ataque resulta da reação de íons sulfato com os produtos da reação de hidratação do cimento, ocasionando trincas e expansões internas que provocam deslocamentos da superfície. Uma das diferenças deste para o ataque ácido biogênico se dá na origem do sulfato, que para o ataque ácido, surge no efluente de redes de esgotamento ou de indústrias e para o ataque externo por sulfatos, tem origem em solos ou águas ricas em sulfatos (Alyami *et al.*, 2019). Contudo, ambientes industriais e redes de esgotamento sanitário também podem dar origem ao ataque por sulfatos, visto que não necessitam da ação de bactérias para formar o ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Brekailo, 2020; Nadelman; Kurtis, 2019).

Tanto o ataque por ácido sulfúrico quanto o ataque externo por sulfatos resultam em elevados custos econômicos. Wu, Huang e Liu (2021) comentam que estruturas de concreto de estações de tratamento de esgoto já apresentaram redução de 20 anos de sua vida útil devido à degradação gerada por esse ataque. A degradação por sulfatos pode ser observada em solos salinos da província de Qinghai, na China, que causaram danos severos às estruturas de concreto da região (Zhang *et al.*, 2018). Portanto, o estudo dos fatores influentes nesses ataques apresenta-se como uma área a ser pesquisada para evitar reparos antes do necessário em estruturas de concreto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da origem mineralógica de cinco agregados, sendo um deles um resíduo de construção e demolição (RCD) de concreto, em matrizes cimentícias expostas ao ácido sulfúrico e ao sulfato de sódio e de magnésio.

1.1.2 Objetivos Específicos

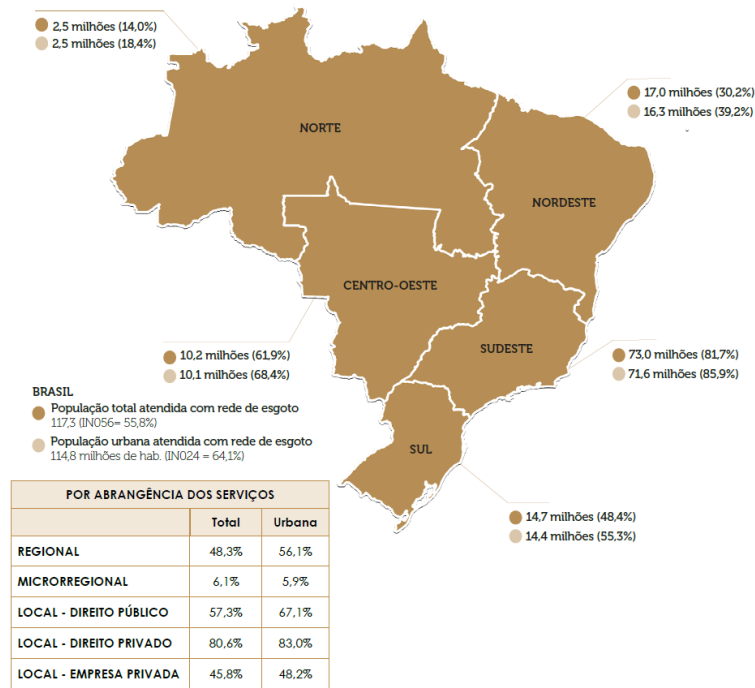
- Verificar a influência dos diferentes agregados pulverizados em pastas com cimento quando expostos ao ácido sulfúrico através de análises visuais e experimentais;
- Realizar o ensaio de migração de sulfatos com os cinco agregados e determinar os impactos causados por essa mudança;

- Compreender o impacto do teor de óxido de cálcio nos agregados expostos ao ácido sulfúrico e ao sulfato de sódio e de magnésio;

1.2 JUSTIFICATIVA

Ainda hoje, o sistema de esgotamento do Brasil não abrange todas as residências de seu território. Segundo o Diagnóstico Temático: Serviços Água e Esgoto (Ministério das Cidades, 2023), apenas 55,8% da população do Brasil possui tratamento completo de esgoto. Essa média para o país é elevada em grande parte pelas regiões centro-oeste (61,9%) e sudeste (81,7%), sendo menor para a região sul (48,4%) e nordeste (30,2%), atingindo apenas 14,0% na região norte do país (Figura 1). Ainda segundo o diagnóstico, no ano de 2021, o Estado investiu 7,35 bilhões de reais em construção e manutenção de redes de esgotamento no país.

Figura 1 - População total atendida pela rede de esgoto no Brasil, em 2021



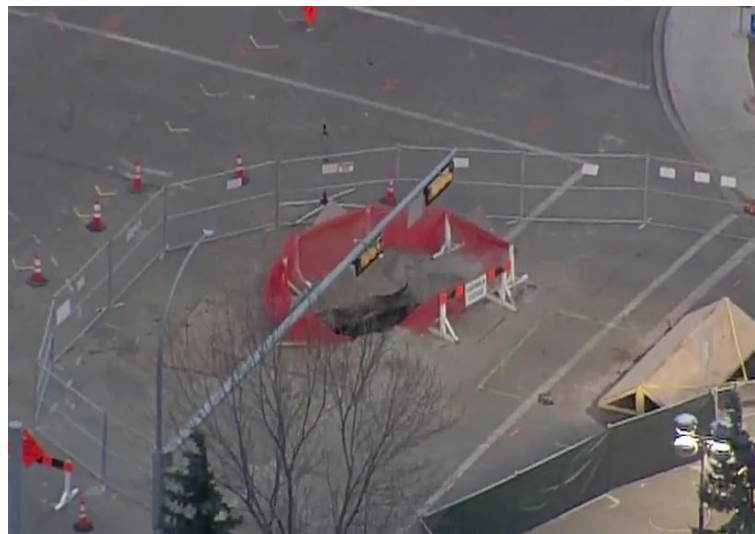
Fonte: Diagnóstico Temático: Serviços Água e Esgoto. Ano de referência 2021 (Ministério das Cidades, 2023).

Sabendo do investimento anual com redes de esgotamento sanitário no Brasil e da falta de tratamento completo de esgoto para quase metade da população, soluções que visem o prolongamento da vida útil e reduções nos custos de manutenção das estruturas que compõem a rede de esgotamento tornam-se uma

prioridade. Um dos fatores que mais afetam a durabilidade destas estruturas são as manifestações patológicas que ocorrem com o contato de soluções deletérias com a estrutura, como é o caso do ataque por ácido sulfúrico e do ataque externo por sulfatos (Ešťokova *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2020). Ambos os ataques dependem de sulfato (SO_4^{2-}) para ocorrer, composto encontrado em abundância em áreas de tratamento de efluentes.

Segundo Wu, Huang e Liu (2021), o ataque por ácido sulfúrico pode causar danos severos às estruturas de concreto, reduzindo sua vida útil e em casos mais extremos ocasionando seu colapso. Os Estados Unidos estimam que o custo para o reparo dessas estruturas será de mais de 390 bilhões de dólares pelos próximos 20 anos (Wu; Huang; Liu, 2021). Um exemplo do ataque a ser citado ocorreu em Edmonton, Canadá, onde um trecho de uma tubulação de esgoto situada entre duas avenidas sofreu um processo de corrosão que resultou em uma cratera de 23 metros de profundidade (Bench, 2020) (Figura 2).

Figura 2 - Cratera resultante da corrosão de um tubo de concreto no Canadá.



Fonte: Bartko (2021).

Segundo Gibson (2020), para continuar o fluxo de esgoto, foram instaladas bombas que conectavam a região intacta do trecho, gerando um ruído durante toda a reforma. Ainda segundo a notícia, foi necessária a importação de um tubo de fibra de vidro para que a corrosão não acontecesse novamente.

Além desses locais, indústrias químicas, agrícolas e de mineração também podem estar expostas a essas manifestações (Madraszewski; Sielaff; Stephan, 2023).

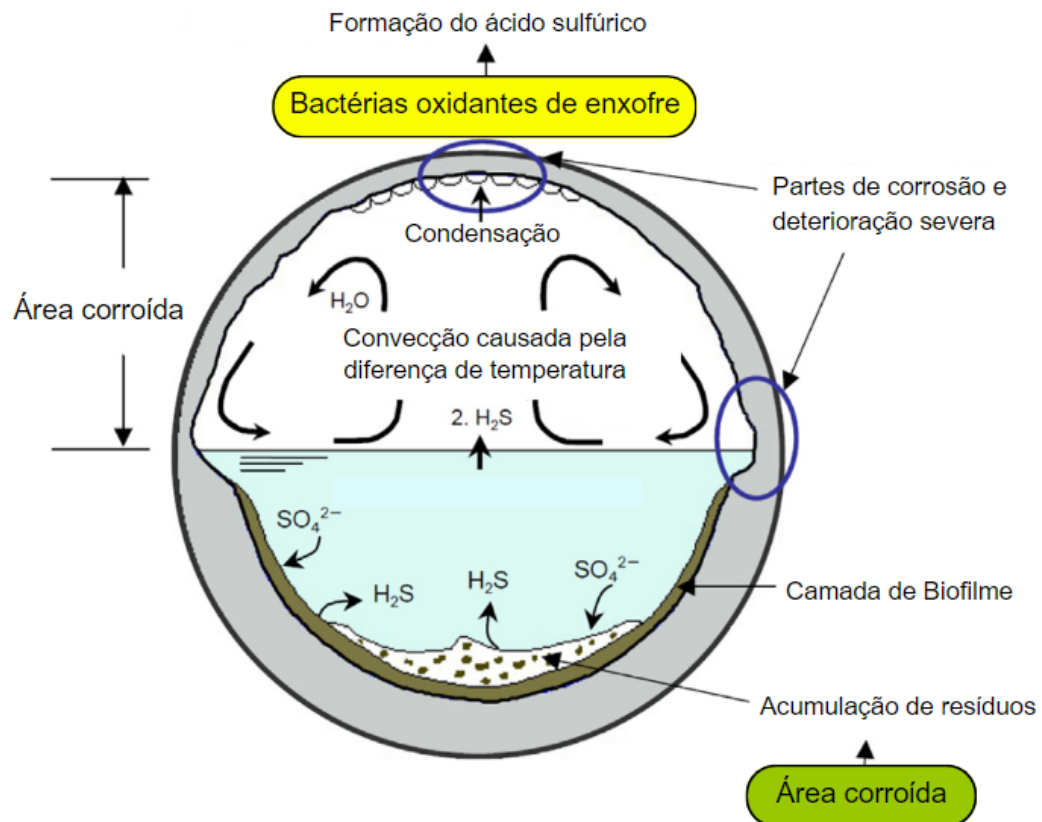
O estudo dos fatores que interferem no aumento ou diminuição desses ataques tem suma importância, uma vez que podem identificar fatores que reduziram a vida útil de uma estrutura por desconhecimento do efeito causador do material utilizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ATAQUE ÁCIDO DE ORIGEM BIOGÊNICA

O ataque ácido de origem biogênica é um dos mais custosos mecanismos de degradação de estruturas de concreto presentes em redes de esgotamento sanitário, podendo reduzir consideravelmente a vida útil de uma estrutura de concreto (Wu *et al.*, 2020). A formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) nesses ambientes é descrita a seguir e complementada pela Figura 3.

Figura 3 - Esquema de formação de ácido sulfúrico biogênico em tubulações de esgoto.



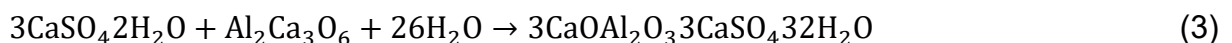
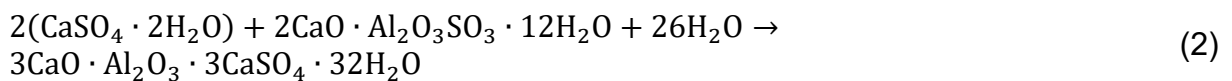
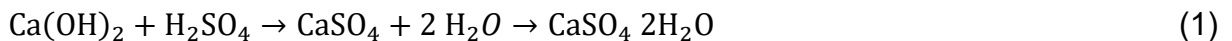
Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2020).

A etapa inicial do ataque é chamada de dessulfatação, que ocorre pelo consumo dos compostos de sulfato (SO_4^{2-}) presentes no esgoto por bactérias redutoras de sulfato depositadas em um biofilme, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) (Hoppe Filho *et al.*, 2014). Esse biofilme bacteriano é capaz de acidificar a estrutura e reduzir seu pH para aproximadamente 9,0 (Caselles *et al.*, 2023; Madraszewski; Sielaff; Stephan, 2023).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) escapa da água e reage com o oxigênio (O_2) do ar, formando enxofre elementar (S), que se deposita nas paredes próximas ao nível d'água. O enxofre disponível, associado a condições específicas de temperatura e pH de aproximadamente 3,0 propicia a proliferação de bactérias oxidantes de enxofre, que são capazes de transformar o enxofre livre em ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou sulfato (SO_4^{2-}) (Eštokova *et al.*, 2012; Hoppe Filho *et al.*, 2014).

Em redes de tubulações de redes de esgoto, como mostra a Figura 3, o efeito da degradação se intensifica por conta do sulfeto de hidrogênio (H_2S) não escapar para a atmosfera, criando uma corrente de convecção dentro do tubo e concentrando-se na parte superior e na região com mudança de nível d'água (Wu *et al.*, 2020).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) formado reage com a portlandita do concreto ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formando sulfato de cálcio (CaSO_4) e água, ocorrendo posteriormente a hidratação dos compostos em gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conforme a Equação 1 (Brekailo, 2020). O monossulfato hidratado, oriundo das reações de hidratação do concreto e presente na matriz cimentícia, ao entrar em contato com uma fonte de sulfato, pode ser convertido em etringita secundária ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) (Equação 2) (Brekailo, 2020). Outra forma de ocorrer a formação de etringita secundária é através do contato da gipsita com o aluminato tricálcico (C_3A) remanescente do cimento que não foi hidratado (Equação 3) (Brekailo, 2020).



Com o decorrer do tempo, as reações para a formação da gipsita podem tornar as fontes de cálcio vindas da portlandita escassas, fazendo com que o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) seja consumido para suprir essa demanda de cálcio, reduzindo a capacidade portante da estrutura (De Belie; Monteny; Taerwe, 2001; Godinho, 2023; Hoppe Filho *et al.*, 2014). Após o ataque, a superfície da estrutura em contato com o ácido é composta por gel de sílica, gipsita e alumina (Eštokova *et al.*, 2012).

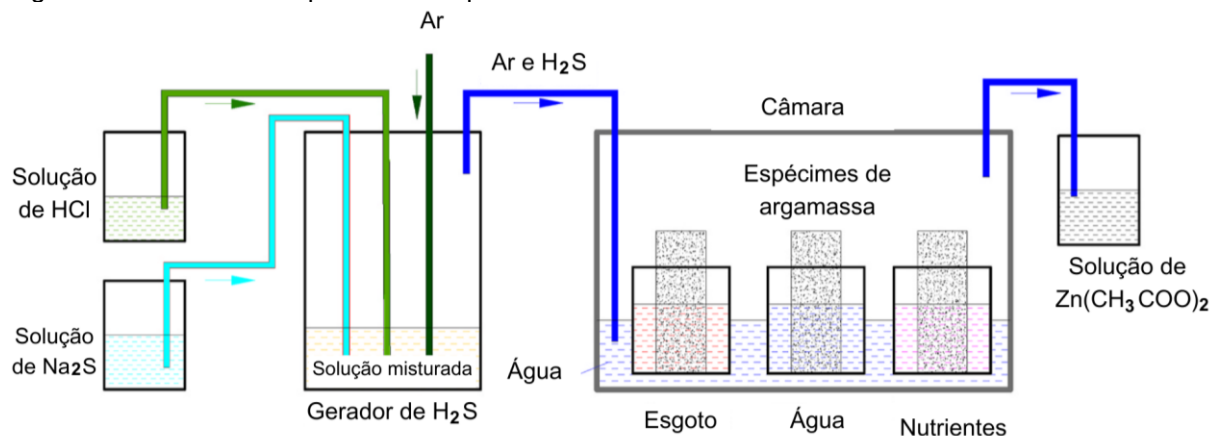
Segundo De Belie *et al.* (2001), o grau de expansão da gipsita formada pode variar de 1,2 a 2,2 vezes e a expansão da etringita secundária de 2,0 a 7,0 vezes, sendo essa a principal responsável pela fissuração da estrutura.

2.1.1 Ensaios laboratoriais de ataque por ácido sulfúrico

Diversos ensaios podem ser aplicados para que ocorra o ataque ácido em estruturas cimentícias. Como dois grupos principais, podemos citar os que utilizam colônias de bactérias para a formação do ácido sulfúrico e imersões a soluções desse ácido preparado quimicamente.

No primeiro caso são utilizadas colônias de bactérias do tipo *Acidithiobacillus thiooxidans* para a formação do ácido sulfúrico em câmaras controladas de exposição. Um exemplo desse método é o proposto por Mori *et al.* (1992), ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Modelo de ataque ácido bioquímico de Mori *et al.*



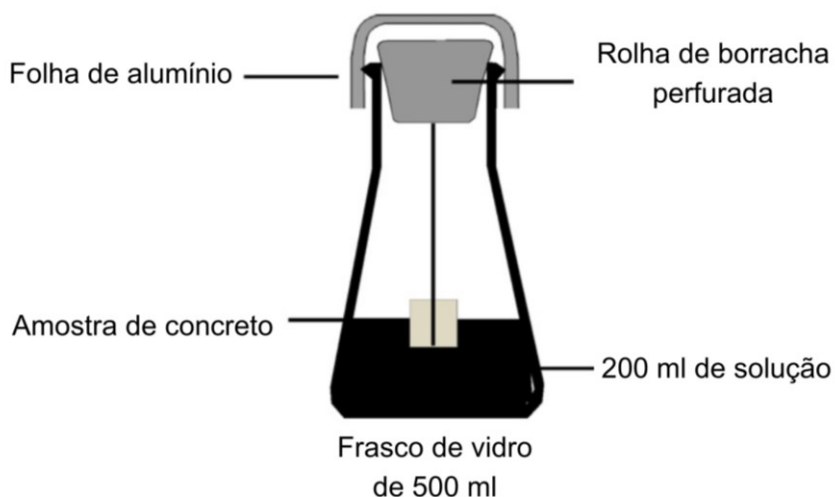
Fonte: Adaptado de Wu, Huang e Liu (2021).

Nesse ensaio, Mori *et al.* (1992) misturam HCl, Na₂S e oxigênio para formar uma solução de H₂S no compartimento. Essa solução é levada periodicamente à câmara de exposição, onde é misturada à água destilada até atingir a concentração adequada. As amostras são inoculadas com bactérias a cada duas semanas durante os dois primeiros meses para garantir que as colônias sobrevivam aos 6 meses de ensaio. Um último compartimento é responsável por coletar a solução que já reagiu com as amostras e deve ser analisada e descartada.

Ensaios mais simplificados podem ser realizados, como o proposto por Huber *et al.* (2017), que expõem uma amostra de concreto pequena, de 20 x 20 x 10 mm à

mesma espécie de bactérias *A. thiooxidans* através de um frasco de 500 ml que funciona como reator. Apenas 3/4 da amostra fica em exposição à solução, que é composta por diversos nutrientes, enxofre e a colônia de bactérias. A vedação superior de borracha é perfurada para que haja a entrada de oxigênio no reator (Figura 5).

Figura 5 - Modelo de ataque ácido bioquímico de Huber *et al.*



Fonte: adaptado de Huber *et al.* (2017).

A vantagem da utilização de ensaios com ácido sulfúrico microbiológico é de simular condições reais desse ataque, uma vez que as bactérias também interferem na degradação do concreto (Wu; Huang; Liu, 2021).

Nos ensaios químico, é feita a imersão das amostras em uma solução de ácido sulfúrico com concentração e pH definidos. Ao decorrer do ensaio, é esperado que o pH inicial da solução aumente, sendo necessária a correção com pHmetro ou titulação automática e fazendo a troca da solução periodicamente (Alexander; Bertron; De Belie, 2013). Ao avaliar os efeitos na resistência química de concretos quando colocadas adições no cimento, Roy, Arjunan e Solsbee (2001) optam por não corrigir nem trocar a solução durante o ensaio. Como resultado, a evolução do pH durante 28 dias de exposição foi de 1,46 para 11,72 com uma concentração de H_2SO_4 de 1,0% e de 1,03 para 6,95 com concentração de 5,0%, indicando que para que o pH da solução se mantenha em um intervalo definido, é necessária sua correção ou troca.

A degradação das amostras nos ensaio com imersão química pode ser acelerada através de métodos que intensificam o ataque, como o aumento da

concentração da solução, escovação periódica das amostras e ciclos de molhagem e secagem (Wu; Huang; Liu, 2021). O detalhamento de cada um desses métodos é descrito a seguir:

- Soluções com maiores concentrações: o aumento do teor de ácido sulfúrico e consequentemente a diminuição do pH da solução influi diretamente na velocidade das reações de neutralização do ácido, que é propiciada pelo consumo dos compostos calcáreos da amostra (Wu; Huang; Liu, 2021). Wu, Hu e Liu (2019) mencionam em suas pesquisas que maiores concentrações de ácido nas soluções são refletidas em maiores perdas de massa das amostras.
- Escovação: Se as amostras não forem escovadas, é formada uma camada gesso em seu entorno que retarda o processo de degradação do ataque. A escovação remove essa camada, permitindo que o ácido possa reagir diretamente com a matriz cimentícia (Irico *et al.*, 2020). De Belie, Monteny e Taerwe (2001) consideram a escovação como uma aproximação de condições reais de exposição posto que a abrasão da água em altos fluxos ou em turbulências pode lixiviar as estruturas de concreto de uma ETE.
- Ciclos de molhagem e secagem: Neste método, que é utilizado na metodologia TAP (traduzido: aparato para teste de degradação acelerado), uma amostra cilíndrica de concreto é rotacionada lentamente sobre a solução ácida, criando um ciclo de molhagem na solução e secagem ao ar, emulando situações de mudanças de nível d'água em estações de tratamento de esgoto (De Belie; Monteny; Taerwe, 2001). Irico *et al.* (2020) fizeram uso desse método de aceleração através de um disco de concreto de $\varnothing$ 230 x 70 mm, com rotação de 1,04 rph durante o ensaio e de 24,41 rph para realizar os ciclos e a escovação e as análises das amostras (Figura 6).

Figura 6 - Exemplo de degradação de discos de concreto pelo método TAP.



Fonte: Irico *et al.* (2020).

No Quadro 1 estão dispostos artigos de pesquisas anteriores que realizaram ensaios com ácido sulfúrico químico feitos entre 2001 e 2023, destacando as variáveis adotadas, tipo de amostra, concentração e pH da solução, duração do ensaio e frequência que a solução é renovada durante o ensaio. Algumas das principais conclusões dos artigos são discutidas a seguir.

Quadro 1 - Metodologia de estudos anteriores com ensaios com ácido sulfúrico químico.

(continua)

Referência	Título (traduzido)	Tipo de amostra	Concentração e pH	Duração	Renovação da solução
(Caselles <i>et al.</i> , 2023)	Comportamento de geopolímeros baseados em argila calcinada frente ao ataque ácido: Meta-ilita e metacaulim.	Pasta	pH $1,29 \pm 0,3$	30 dias	Não renova. Segundo o autor, não houve necessidade de correção por conta da alta concentração de ácido sulfúrico e volume de solução.
(Irico <i>et al.</i> , 2020)	Ácido sulfúrico severo em concreto autoadensável com escória de alto forno com granulometria otimizada – Comparação de diferentes métodos.	Concreto	pH $2,0 \pm 0,2$ e pH entre 2,0 e 4,0	Três métodos: 1. 35 dias; 2. 90 e 180 dias; 3. 35 dias.	1. Por titulação automática com troca semanal; 2. Método de sulfato constante com troca quando necessário para manter o pH entre 2,0 e 4,0; 3. Método TAP com troca semanal.

Quadro 1 - Ensaio anteriores com ácido sulfúrico químico

(continuação)

(Wu; Hu; Liu, 2019)	Efeito de pozolanas na resistência ácida de concreto projetado para reabilitação de túneis de esgoto.	Concreto	pH 1,0; 3,0; 4,5 e 6,5	90 dias	Troca a cada 7 dias.
(Estokova; Smolakova, 2018)	Influência do ataque por ácido sulfúrico em concretos com resíduos industriais.	Concreto	pH 1,95; concentração não informada	42 dias	Não informa.
(Huber <i>et al.</i> , 2017)	Resistência ao ácido sulfúrico do concreto com geopolímeros a base de cinza volante.	Concreto	2,0 % com pH 1,0	365 dias	Renova sem mencionar a frequência.
(Mehta; Siddique, 2017)	Avaliação da corrosão do concreto após longa e curta exposição ao ácido sulfúrico químico e microbiológico.	Concreto	Químico: pH 1,0 e 2,0 Microbiológico: pH entre 1,3 e 2,4	Quím.: 28 dias Microb.: 28 dias, 2, 3 e 6 meses	Químico: Por titulação automática sem troca da solução; Microbiológico: Troca da solução a cada 42 dias para os ensaios maiores que 28 dias.
(Siad <i>et al.</i> , 2016)	Efeito de pó de vidro na resistência a ácido sulfúrico em materiais cimentícios.	Argamassa	5% com pH entre 1,0 e 1,5	84 dias	Troca toda semana.
(Xiao <i>et al.</i> , 2016)	Efeito dos agregados no ataque por ácido sulfúrico.	Concreto	98% com pH $0,95 \pm 0,02$	194 dias	Troca a cada 30 dias.
(Senhadji <i>et al.</i> , 2014)	Influência de pozolana natural, sílica ativa e finos de calcário na resistência, resistência ácida e microestrutura de argamassas.	Argamassa	5% pH não informado	56 dias	Troca toda semana.
(Ariffin <i>et al.</i> , 2013)	Resistência a ácido sulfúrico de misturas de concretos com geopolímeros de cinzas.	Concreto	2% com pH 1,0	540 dias	Correção semanal e troca mensal.

Quadro 1 - Ensaio anteriores com ácido sulfúrico químico

(conclusão)

(Makhloufi <i>et al.</i> , 2012)	Resistência de argamassas de calcário com ligantes quaternários a solução de ácido sulfúrico.	Argamassa	3%, pH não informado	180 dias	Troca a cada 30 dias.
(Bassuoni; Nehdi, 2007)	Resistência do concreto autoadensável ao ácido sulfúrico com redução consecutiva de pH.	Concreto	5% com pH 2,5 e 1,0	42 dias para cada fase (2 fases)	Por titulação automática e troca entre as fases.
(Roy; Arjunan; Silsbee, 2001)	Efeito de sílica ativa, metacaulim e cinza volante com baixo teor de cálcio na resistência química de concretos.	Concreto	1% e 5%, pH não informado	28 dias	Não troca a solução.
(Monteny <i>et al.</i> , 2001)	Comportamento de diferentes concretos modificados com polímeros frente ao ataque químico (TAP) e microbiológico por ácido sulfúrico.	Concreto	0,5% com pH 1,0	9 ciclos de exposição de 12 dias	Renova a solução a cada ciclo de 12 dias.

Fonte: O autor.

Dos artigos citados no Quadro 1, podem ser retiradas conclusões acerca do efeito de adições minerais e poliméricas em amostras expostas ao ácido sulfúrico. Caselles *et al.* (2023) estudam o comportamento de pastas de cimento com meta-ilita e metacaulim, geopolímeros baseados em argila calcinada expostos ao ácido sulfúrico. Em sua pesquisa, os autores mantêm os corpos de prova em seus moldes originais na imersão, exceto pelo topo das amostras, fazendo com que o ataque ocorra de forma unidirecional durante os 30 dias de exposição do ácido com pH de $1,29 \pm 0,3$. Como conclusões, tem-se que o metacaulim e a meta-ilita apresentaram resultados promissores no aumento da durabilidade das amostras frente ao ataque ácido, sendo necessários testes com concentrações mais baixas e duração mais longa para comprovar essa melhora.

Ariffin *et al.* (2013) também realizam ensaios com geopolímeros, mas a base de cinza volante. Nos ensaios de imersão de amostras de concreto com duração de 540 dias, os autores observam uma menor perda de massa e menor perda de resistência para o concreto com geopolímeros (BAG) em comparação com o concreto com cimento Portland comum (OPC). Também comentam que há fortes indicativos que o fator principal que determina o nível de degradação do ataque por ácido sulfúrico é a natureza do gel do ligante. O gel rico em cálcio com o C-S-H do OPC causa diversos efeitos deletérios nos materiais, enquanto o gel N-A-S-H aparentemente não tem efeito na estrutura do material.

Irico *et al.* (2020) ensaiam amostras de concreto autoadensável com escória de alto forno com granulometria otimizada através de três métodos de exposição: por titulação automática, que controla o pH através de um equipamento que adiciona solução sempre que o pH é alterado; pelo método de sulfato constante com controle semanal e troca quando necessário; e pelo método TAP com troca da solução semanal, que já foi descrito anteriormente no item 2.1.2. Para os três métodos aplicados na pesquisa, o concreto com escória apresentou melhoria moderada na degradação pelo ácido em relação ao OPC.

Estokova e Smolakova (2018) analisam a influência da adição de resíduos industriais em concretos, como a micro sílica, a escória de alto forno e a cinza volante. As autoras realizaram a exposição ao ácido sulfúrico com pH de 1,95 por 42 dias e concluíram que: pelo teste de lixiviação, os compósitos com sílica e escória de alto forno foram os que apresentaram maior durabilidade frente ao ataque, e as amostras com cinza volante apresentaram menores valores de aumento da absorção de água após o ensaio. Contudo, as diferentes granulometrias dos materiais adicionados podem ter interferido nos resultados obtidos.

2.1.2 Influência dos agregados no ataque por ácido sulfúrico

Nos estudos de De Belie *et al.* (2004), onde os autores avaliaram a influência do agregado, aglomerante e do tipo de produção do concreto, diante das várias análises aplicadas aos ensaios de ataque ácido biogênico e ataque ácido químico, tornou-se evidente que os agregados influenciavam em maior medida o nível de degradação. Segundo os autores, após exposição ao ácido sulfúrico, a perda diametral do tamanho dos corpos de prova foi maior para os agregados silicosos (com

baixo teor de óxido de cálcio) que para os agregados calcários (com altos teores de CaO). A explicação para essa perda diametral se dá pela possível zona protetora de pH elevado criada pelos agregados calcários que neutralizam o ácido, efeito que não ocorre com os agregados silicosos visto que não são afetados pelo ácido sulfúrico (De Belie *et al.*, 2004).

Beddoe e Dorner (2005), ao descreverem o ataque ácido e seu mecanismo de ataque, discorrem que a capacidade inicial de neutralização do ácido sulfúrico é diretamente proporcional ao teor de cálcio do aglomerante, que pode ser obtido pelo seu teor de óxido de cálcio (CaO). Também, quanto ao agregado, ressaltam que o uso de agregados calcários pode ser um transportador do ácido para camadas mais internas do concreto, uma vez que seu desprendimento ou micro fissuração pode abrir espaço para a entrada de mais ácidos ao concreto. Contudo, se o agregado se dissolver mais lentamente que a matriz cimentícia, pode resultar em um concreto com menor taxa de dissolução.

Chang *et al.* (2005), em seus ensaios com corpos de prova de concreto, analisaram também a influência do agregado e do aglomerante utilizado frente ao ácido sulfúrico com concentração de 1%. No ensaio, com duração de 168 dias, foi feita a correção do pH da solução toda semana e todas as amostras ficaram no mesmo tanque de solução ácida. A conclusão foi de que a resistência à compressão dos concretos com agregado de origem calcária foi maior que os agregado de origem silicosa e apontam que resultados em campo seriam ainda melhores, visto que a correção do pH da solução supõe uma constância no pH na superfície do concreto, o que não acontece em situações reais (Chang *et al.*, 2005).

Xiao *et al.* (2016) estudaram também o efeito dos agregados no ataque por ácido sulfúrico, sendo esses o cascalho, o mármore e a areia. Apenas o mármore é um agregado calcário, sendo o cascalho e a areia considerados pelos autores como silicosos. O ensaio teve duração de 194 dias, com ácido sulfúrico puro e troca da solução a cada 30 dias. Os autores concluem que a perda de módulo de elasticidade dinâmico pode ser considerado um indicador aceitável da degradação por ácido sulfúrico e a proposta de modelo de regressão hiperbólica proposta no artigo pode fornecer melhores resultados de previsão da degradação que a regressão linear quando a camada de corrosão é interrompida. Também, que o agregado de mármore apresentou uma menor profundidade de corrosão, e de módulo de elasticidade dinâmico em relação aos agregados silicosos, e que, frente a esses parâmetros de

medição, os agregados miúdos tem maior efeito sobre o ensaio que os agregados graúdos.

Os agregados formados por resíduos de construção civil possuem particularidades em relação aos naturais. Devido ao processo de britagem, o produto formado possui altas concentrações de finos e formato angular e irregular (Evangelista *et al.*, 2015). Ainda segundo Evangelista *et al.* (2015), esses agregados possuem baixa densidade por conta dos poros formados pela britagem da argamassa presente no resíduo, o que resulta em uma maior absorção de água do material.

Singh *et al.* (2024) estudam o impacto de adições como cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa em concretos com agregados de granito e resíduo de construção civil a soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de magnésio (Mg SO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). O estado de degradação das amostras expostas ao ácido sulfúrico indica que os agregados de resíduos de construção civil são mais suscetíveis a agentes agressivos, uma vez que em diversas amostras os agregados estavam degradados e descolados das amostras (Singh *et al.*, 2024).

2.2 ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS

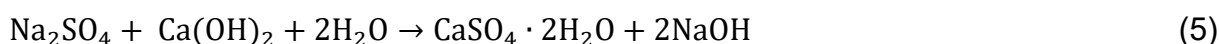
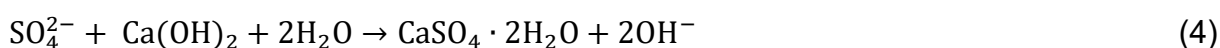
O ataque externo por sulfatos ocorre de maneira semelhante ao ataque por ácido sulfúrico, com a diferença da degradação por sulfeto de hidrogênio (H_2S) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) não ocorrer nesse caso. Para a ocorrência do ataque, é necessária a presença de íons sulfato (SO_4^{2-}) no ambiente, que são transportados para o interior da matriz cimentícia da estrutura, dando início a reações químicas com os compostos de hidratação do cimento (Irassar, 2009).

O ataque externo por sulfatos ocorre em ambientes com altas concentrações desses íons na natureza, como solos e lençóis freáticos de regiões costeiras, solos de áreas salinas e regiões com influência de chuva ácida. Também ocorre em estruturas de indústrias que possuam sulfatos no processo de produção (Liu *et al.*, 2020). Um fator eleva a deterioração nesse ataque são os ciclos de molhagem e secagem causados pela maré em estruturas como portos, pontes e túneis submarinos (Zhang *et al.*, 2018).

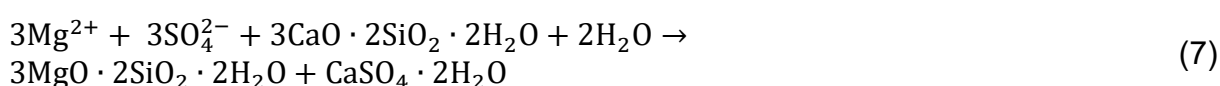
O início do ataque ocorre pelo contato do sulfato (SO_4^{2-}) com a portlandita (Ca(OH)_2), formando cristais de gipsita (Equação 4). A diferença dessa etapa para o ataque ácido se dá na formação de 2 hidroxilas junto com a gipsita (Brekailo, 2020).

A partir desse ponto, as reações para formação da etringita dependem do cátion associado ao sulfato. A seguir serão descritos os mecanismos de degradação do sulfato de sódio (Na_2SO_4) e do sulfato de magnésio (MgSO_4).

Na formação da gipsita considerando apenas o sulfato isolado, ocorre a formação de 2 hidroxilas junto com a portlandita (Equação 4). Com a adição do cátion sódio, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) reage com a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e forma gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH), composto esse capaz de estabilizar o pH da estrutura, reduzindo as chances da reação atingir o C-S-H (Mehta; Monteiro, 2006) (Equação 5).



Para o sulfato de magnésio (MgSO_4), a reação de formação da gipsita ocorre em conjunto com a formação de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), um cristal formado apenas pelo cátion de magnésio (Equação 6). Como o hidróxido de sódio é que mantém o pH elevado e não é formado para esse reagente, o C-S-H também é consumido para a formação de gipsita e silicato de magnésio hidratado (M-S-H) (Equação 7) (Brekailo, 2020).



2.2.1 Ensaios laboratoriais de ataque externo por sulfatos

Atualmente, não existe consenso sobre a metodologia ideal para simular o ataque externo por sulfatos em ambientes laboratoriais, muito devido ao objetivo das pesquisas estar voltada no estudo da matriz cimentícia e dos efeitos do sulfato em seu interior ou às condições ambientais, como temperatura e ciclos de molhagem e secagem para simular mudanças de níveis de marés (Zhang *et al.*, 2018).

O Quadro 2 condensa 11 artigos realizados entre os anos de 2011 a 2024 com diferentes ensaios laboratoriais de ataque externo por sulfatos, apresentando o tipo de ensaio e amostra, duração do ensaio, tipo de sulfato e concentração utilizados. Algumas das principais conclusões dos artigos serão tratadas em sequência.

Quadro 2 - Metodologia de estudos anteriores sobre ataque externo por sulfato.

(continua)

Referência	Título (traduzido)	Tipo de ensaio	Tipo de amostra	Duração	Tipo de sulfato	Concentração
(Singh <i>et al.</i> , 2024)	Avaliação da durabilidade do concreto geopolimérico à base de cinza volante, GGBS e sílica ativa com agregados reciclados frente ao ataque ácido e de sulfato.	Imersão	Concreto	180 dias	Na_2SO_4 , Mg SO_4 e H_2SO_4	5%
(Liu <i>et al.</i> , 2023)	Estudo experimental sobre o desempenho de aderência de barras de GFRP em concreto de agregado reciclado sob ambiente de ataque por sulfato.	Imersão	Concreto	360 dias	Na_2SO_4	5%
(Brekailo; Pereira; Medeiros-Junior, 2023)	Cálculo dos coeficientes de difusão de sulfato de concretos baseado no ensaio de migração.	Migração de íons sulfato	Concreto	30 dias	Na_2SO_4 e Mg SO_4	5% e 10%
(Bai; Li; Dai, 2022)	Estudo da a durabilidade de concretos de pó reciclado frente ao ataque por sulfatos sob condição de imersão parcial.	Imersão parcial	Concreto	180 dias	Na_2SO_4 e Mg SO_4	5%
(Wang <i>et al.</i> , 2021)	Resistência ao ataque por sulfato de magnésio de materiais à base de cimentos modificados por SCM.	Imersão	Argamassa	500 dias	Mg SO_4	5%
(Liu <i>et al.</i> , 2020)	Estudo da deterioração de concretos sob Ciclos de molhagem e secagem frente ao ataque por sulfatos.	Imersão	Concreto	75 dias	Na_2SO_4	5%

Quadro 2 - Metodologia de estudos anteriores sobre ataque externo por sulfato.

(conclusão)

(Zhang <i>et al.</i> , 2018)	Propriedades mecânicas e previsão da vida útil de concretos modificados atacados por corrosão de sulfato.	Imersão	Concreto	140 dias	Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1000 g/l
(Massaad <i>et al.</i> , 2017)	A geometria e o tamanho dos agregados influenciam o mecanismo de ataque externo por sulfatos?	Imersão	Concreto e Argamassa	180 dias	Na_2SO_4	3 g/l
(Nehdi; Suleiman; Soliman, 2014)	Investigação do concreto exposto ao ataque duplo de sulfato.	Ciclos de molhagem e secagem	Concreto	168 dias	Na_2SO_4	5%
(Liu <i>et al.</i> , 2012)	Desempenho de pastas de cimento parcialmente exposta e pasta de cimento + cinza volante frente ao ataque químico de sulfato.	Imersão parcial	Pasta	56 dias	Na_2SO_4	5%, 15% e 30%
(Girardi; Maggio, 2011)	Resistência de misturas de concreto à exposição cíclica ao ácido sulfúrico e sulfatos mistos: Efeito do tipo de agregado.	Imersão	Concreto	1375 dias	Mistura de: Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , KH_2PO_4 , glucose e H_2SO_4	Varia

Fonte: O autor.

Tratando inicialmente dos artigos acerca da influência de adições ao cimento dispostos no Quadro 2, tem-se a pesquisa de Zhang *et al.* (2018) em que os autores analisaram o impacto de adições de cinza volante com fibra de polipropileno em cubos de concreto de 100 x 100 x 100 mm expostos ao sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) com concentração de 1000 g/l. O ensaio teve duração de 140 dias, que corresponde a 10 ciclos de molhagem e secagem, compostos de 7 dias de imersão e 7 dias de secagem ao ar. A solução foi trocada sempre que apresentasse mudança de cor ou muitas partículas sólidas.

Zhang *et al.* (2018) concluem que as duas soluções apresentam resultados similares na resistência à compressão axial dos concretos com adições, mas a

resistência à tração é maior para o sulfato de sódio. Após os dez ciclos de molhagem e secagem, a resistência à compressão dos concretos com adição aumentou 28% e a resistência à tração aumento 19%. Os autores ressaltam que mesmo com a fibra de polipropileno aumentando o efeito positivo da cinza volante, seu uso em estruturas expostas a sulfatos pode ser dificultoso devido ao seu custo elevado.

2.2.2 Influência dos agregados no ataque externo por sulfatos

Girardi e Maggio (2011) realizam um ensaio de 33.000 horas de exposição, ou 1375 dias, de amostras de concreto a diferentes soluções por dois métodos distintos. No primeiro, as amostras de concreto permaneciam em imersão durante todo o período do ensaio em uma solução de sulfato de sódio, de amônia, de magnésio, cloreto de sódio, fosfato monopotássico e glucose (Tabela 1), e no segundo, as amostras permaneciam em um ciclo de exposição dessa solução durante um mês somado a 6 horas imersas em ácido sulfúrico com pH 2,0. Para ambos os casos, as soluções eram trocadas mensalmente. Como agregados, os autores utilizaram o calcário dolomítico e uma mistura de areia e cascalho.

Tabela 1 - Composição da solução de Girardi e Maggio.

Reagente	Concentração (g/l)
Na_2SO_4	30
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15
Mg SO_4	10
NaCl	10
KH_2PO_4	3
Glucose	1

Fonte: Adaptado de Girardi e Maggio (2011).

Das conclusões acerca dos agregados, tem-se que grandes formações de gipsita foram encontradas nos concretos com os agregados calcários (Girardi; Maggio, 2011). Segundo Girardi e Maggio (2011), esses agregados são benéficos quando considerado que reduzem a dissolução de C-S-H, mas trazem como malefício a maior formação de gipsita pela maior disponibilidade de cálcio.

Singh *et al.* (2024) trazem uma análise sobre a durabilidade de concretos com cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa expostos a soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de magnésio (Mg SO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os agregados

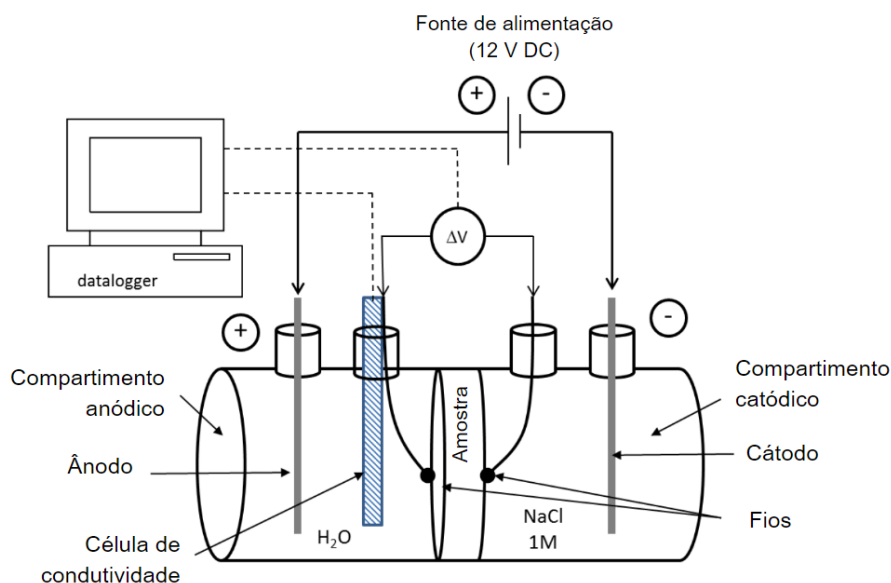
utilizados para os testes foram o resíduo de construção civil de concreto e o agregado natural de granito. O ensaio consiste em uma imersão por 180 dias às soluções, em que os autores concluem que a combinação de cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa melhoraram as propriedades mecânicas do concreto pela formação de C-S-H, C-A-S-H e N-A-S-H na amostra, compensando o efeito adverso ocasionado pelo uso do agregado de resíduo de construção civil.

2.2.2.1 Ensaio de migração de sulfatos

Dentro dos ensaios que podem ser realizados para que ocorra o ataque externo por sulfatos, há também os ensaios acelerados, que através de um fator acelerador, pretendem diminuir a duração desses, como é o caso do ensaio de migração de sulfato, proposto por Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023).

Esse ensaio propõem a adaptação da solução utilizada no ensaio multirregime de cloretos, já normatizado na Espanha pela UNE 83987 (AENOR, 2014). A norma descreve o procedimento para que seja determinado o coeficiente de difusão no estado estacionário (D_s) e não estacionário (D_{ns}). O D_s descreve o transporte de cloretos em condições de um fluido constante enquanto o D_{ns} descreve o transporte considerando sua retenção nas fases sólidas da pasta de cimento. O ensaio é realizado em uma célula de migração, que é descrita e ilustrada pela Figura 7.

Figura 7 - Célula de migração do ensaio multirregime.

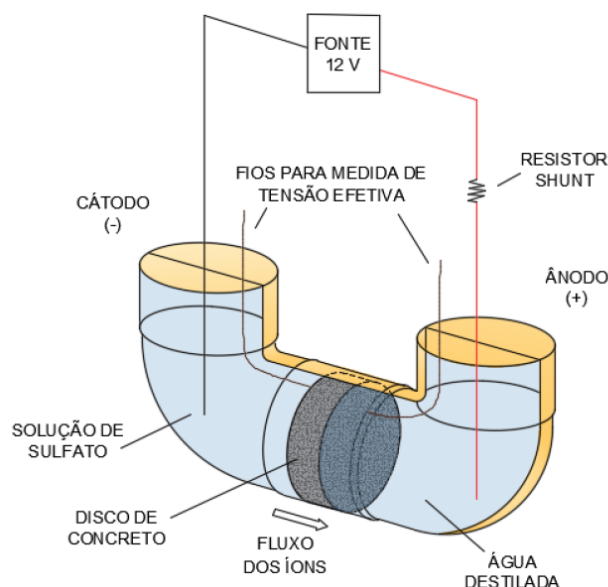


Fonte: Adaptado de UNE 83987 (AENOR, 2014).

A célula descrita pela UNE 83987 (AENOR, 2014) é composta por dois compartimentos, o anódico, onde é colocada água destilada ou deionizada, e o catódico, onde é colocada a solução de cloreto. Separando e vedando os compartimentos fica a amostra a ser ensaiada, que é composta por um disco de concreto com o mesmo diâmetro dos compartimentos. Para que o ensaio seja acelerado, uma tensão constante de 12 volts é aplicada por uma fonte de alimentação. Os dados obtidos são a tensão efetiva e a temperatura da célula, através de fios inseridos próximos à amostra de concreto, podendo ser anotados de forma automática ou manual, além da variação da concentração de cloretos no compartimento anódico ao longo do tempo (AENOR, 2014).

A mudança proposta por Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023) é para permitir o cálculo dos coeficientes de difusão para uma solução de sulfato, sendo ensaiados por eles o sulfato de sódio e o sulfato de magnésio por um período de 30 dias. A célula de migração utilizada pelos autores é composta por joelhos e luvas de PVC $\varnothing 100$ mm separadas com um disco de concreto de 25 ± 5 mm (Figura 12).

Figura 8 - Esquema de montagem da célula de migração no ensaio com sulfatos



Fonte: Brekailo (2020).

Os dados obtidos pelo ensaio nesse caso são as condutividades diárias do compartimento anódico, que são correlacionadas com a concentração de sulfato (SO_4^{2-}) (Brekailo; Pereira; Medeiros-Junior, 2023). Dentre as conclusões obtidas pelos autores, é mencionado que a condutividade elétrica e a concentração de sulfatos

apresentam boa correlação, podendo ser usados como dados no ensaio. Além disso, Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023) concluem que o método aplicado em 30 dias foi capaz de apresentar perfis de sulfato similares a imersões com duração de 3 e 6 meses, indicando que a proposta de aplicação do ensaio multirregime para sulfatos é válida como ensaio acelerado.

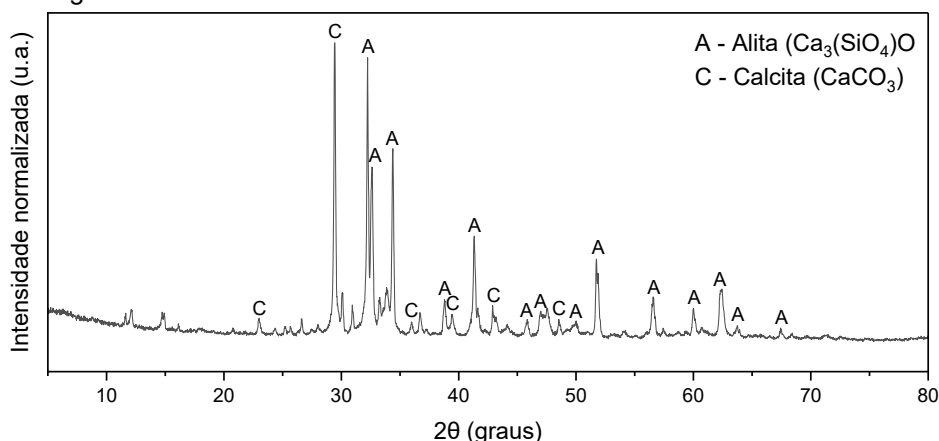
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a influência da origem mineralógica dos agregados em compósitos de cimento Portland frente ao ataque ácido ou por sulfatos, são propostas duas etapas: o ensaio de exposição de pastas de cimento e agregado ao ácido sulfúrico e o ensaio de migração de sulfatos em concretos.

3.1 MATERIAIS

Para essa pesquisa, o aglomerante utilizado foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI), com difratograma de raios X disposto na Figura 9 e composição química na Tabela 2. O cimento em questão está enquadrado dentro dos limites de compostos definidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018).

Figura 9 - Difratograma do cimento CPV-ARI



Fonte: o autor.

Tabela 2 - Composição química por fluorescência de raios X do cimento CPV-ARI (% em massa)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂
75,31	10,86	3,33	3,16	2,90	2,36	1,76	0,31

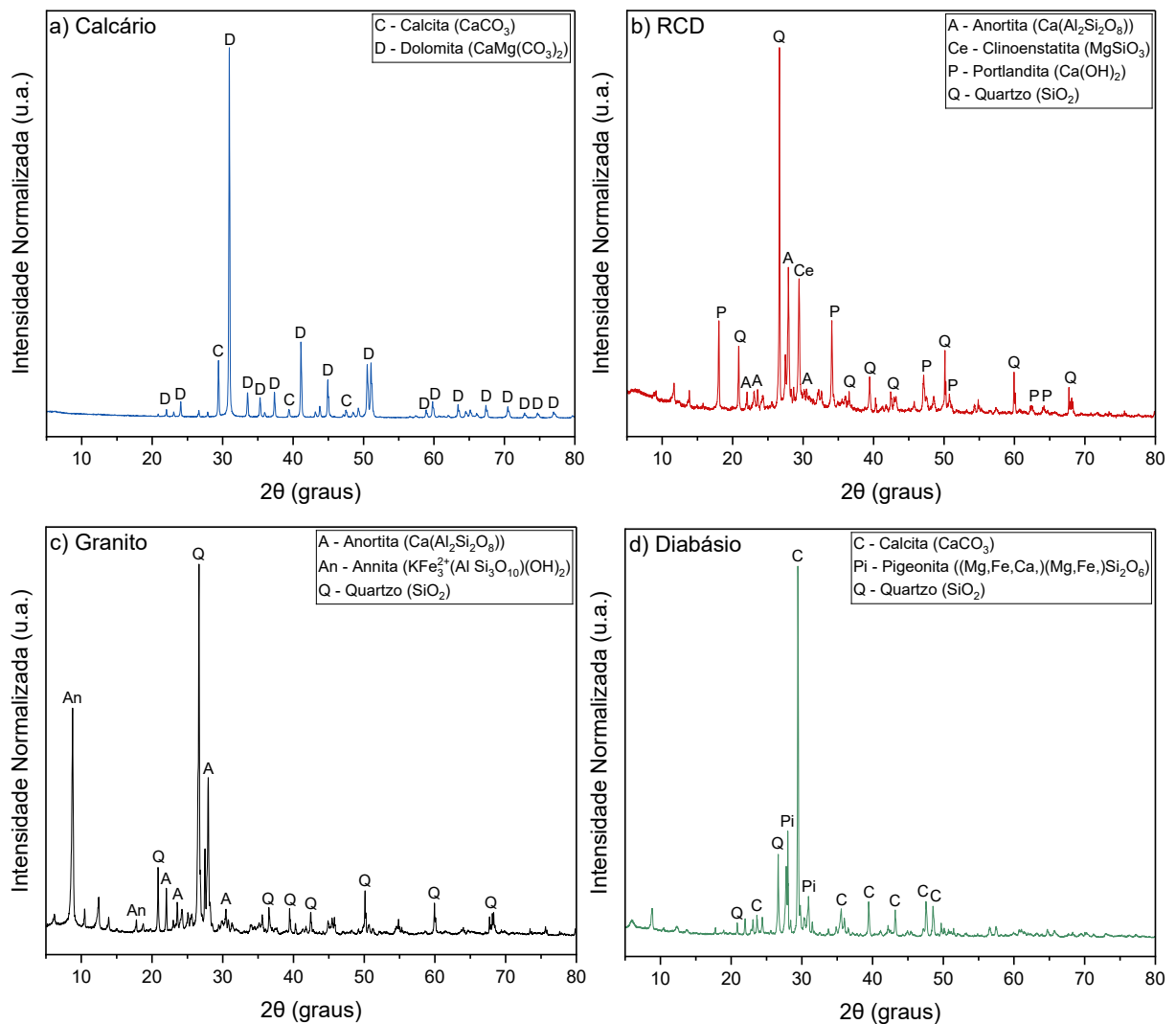
Fonte: o autor.

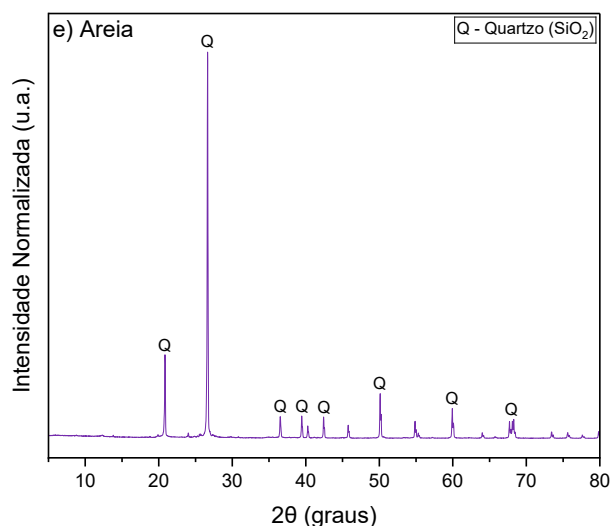
Ao todo, foram testados cinco agregados, divididos em silicosos (com baixos teores de óxido de cálcio), compostos pela areia quartzosa e o granito, e calcários (com altos teores de óxido de cálcio), sendo eles o calcário, o resíduo de construção e demolição (RCD) de concreto e o diabásio. O difratograma dos cinco agregado está apresentado na Figura 10 e a composição química na Tabela 3. O calcário é composto primariamente por dolomita e calcita. O RCD de concreto, por se tratar de um resíduo,

apresenta diversos cristais, como o quartzo, anortita, clinoenstatita e portlandita, sendo essa oriunda da matriz cimentícia do material que gerou o resíduo. O granito apresenta principalmente quartzo, seguido de formações de anortita e annita. O diabásio é composto por calcita, pigeonita e traços de quartzo. Na areia de rio, foram identificados apenas picos de quartzo.

Da composição química das amostras, tem-se que o calcário apresenta o maior teor de CaO , com 75,47%, seguido pelo RCD com 56,46%, e o diabásio, com 41,10%. A areia e o granito têm como composto principal o SiO_2 , sendo seus teores, respectivamente, 80,09% e 55,82%.

Figura 10 - Difratoograma dos cinco agregados utilizados na pesquisa





Fonte: o autor.

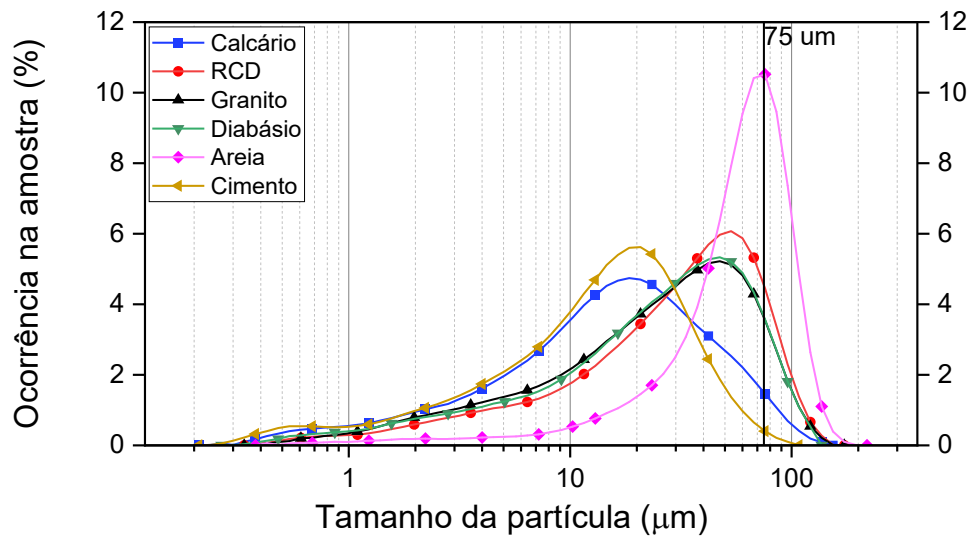
Tabela 3 – Composição química por fluorescência de raios X dos cinco agregados (% em massa)

Agregado	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	ZrO ₂
Calcário	75,47	1,23	0,90	-	0,47	21,40	0,53	-	-	-
RCD	56,46	25,78	6,99	1,56	-	2,17	1,71	0,61	-	-
Granito	4,95	55,82	20,23	-	8,04	2,43	7,47	1,07	-	-
Diabásio	41,10	25,89	12,37	0,24	13,59	2,67	1,33	2,57	0,24	-
Areia	0,55	80,09	12,56	0,26	2,09	-	2,00	1,83	-	0,63

Fonte: o autor.

Como na etapa do ataque ácido as amostras ensaiadas foram pastas, os agregados foram pulverizados através de golpes com um soquete Proctor normal de 2,5 kg até atingirem dimensões similares ao cimento Portland, sendo utilizado nesse caso o material passante na peneira de abertura de 0,075 mm (peneira #200). Para verificar a distribuição granulométrica dos agregados pulverizados e do cimento em dimensões menores que 0,075 mm, foi realizado o ensaio de granulometria a laser. O equipamento utilizado nessa etapa foi o granulômetro Battersizer 2600 (Wet) com alcance de medição de 0,02 a 2600 μm , instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. As granulometrias dos materiais estão dispostas na Figura 11. Todos os agregados pulverizados apresentaram uma quantidade de partículas maiores que 75 μm , fato esperado, uma vez que a peneira pode apresentar leves variações na malha que permitam a passagem de partículas maiores.

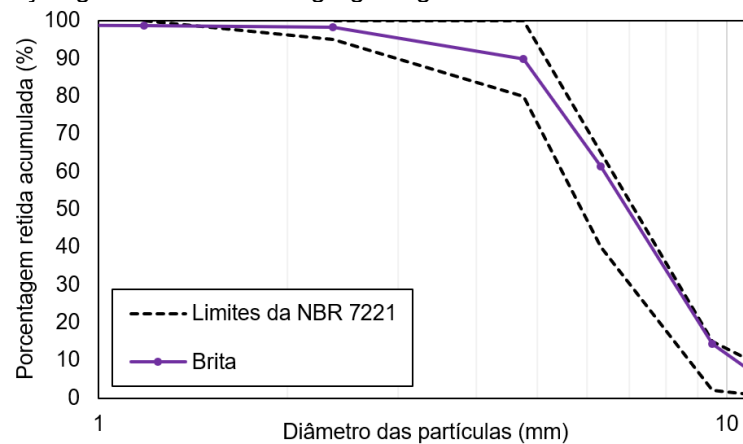
Figura 11 - Distribuição granulométrica à laser dos agregados e do cimento utilizados



Fonte: o autor.

Nos concretos moldados na etapa de migração de sulfatos foi utilizado o mesmo agregado graúdo em todos os testes, padronizando a mudança apenas no agregado miúdo em que foram testados os cinco diferentes agregados. O agregado graúdo utilizado foi um diabásio, com composição química já apresentada na Tabela 3, com DMC de 12,5 mm e distribuição granulométrica disposta na Figura 12.

Figura 12 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo

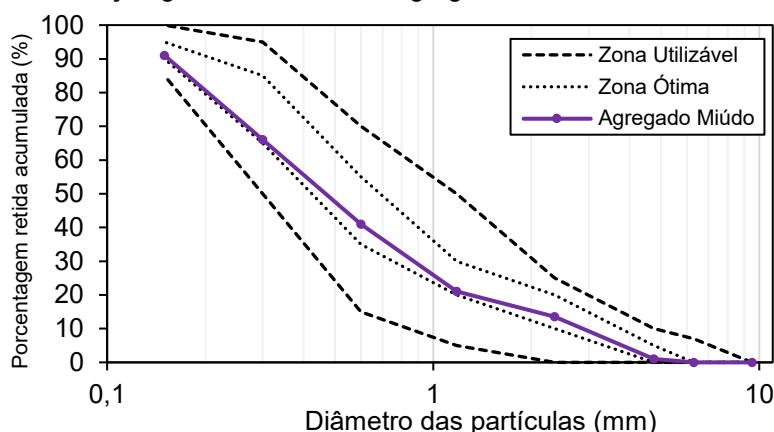


Fonte: O autor.

Como pode ser observado, a brita que foi utilizada como agregado graúdo está dentro dos limites propostos pela NBR 7221 (ABNT, 2022) para a zona granulométrica de 4,75/12,5 mm.

Para os agregados miúdos, foi definida uma composição granulométrica que se enquadrasse na zona ótima da NBR 7221 (ABNT, 2022), conforme pode ser observado na Figura 13, com adição de 3% de material passante na peneira #200 para melhorar a coesão das partículas. A composição química e os difratogramas de raios X dos materiais já foram apresentados na Tabela 3 e na Figura 10.

Figura 13 - Distribuição granulométrica dos agregados miúdos

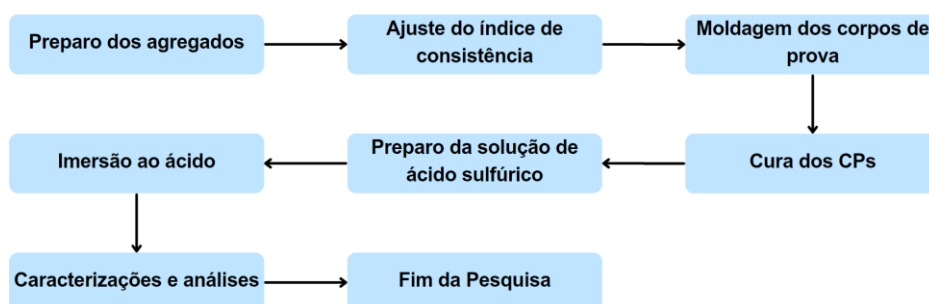


Fonte: O autor.

3.2 ATAQUE ÁCIDO EM PASTAS DE CIMENTO

Nessa etapa, foi realizado o ensaio de exposição por imersão de pastas de cimento e agregado pulverizado ao ácido sulfúrico pelo período de 42 dias. O fluxograma do ensaio com ácido sulfúrico é disposto na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma da execução do ensaio com ácido sulfúrico



Fonte: o autor.

A etapa inicial foi a preparação dos agregados, já descrita anteriormente, que consistiu na moagem dos agregados com um soquete, obtendo apenas o material passante da peneira #200, com abertura de 0,075 mm.

Com os agregados pulverizados, foram preparadas pastas de cimento com traço 1:2 na proporção cimento Portland: agregado pulverizado. A relação água/cimento das pastas foi definida de forma que os traços apresentassem trabalhabilidade para que seja possível o adensamento nos moldes. O valor do índice de consistência (IC) para que as pastas apresentassem essas propriedades deve ser próximo de 200 mm, com variação menor que 20 mm. O índice de consistência foi determinado conforme os procedimentos do anexo A da NBR 7215 (ABNT, 2019a), com exceção do formato do molde troncocônico, que foi reduzido devido à adaptação do ensaio para pastas. O molde é apresentado na Figura 15 e possui dimensões de raio da base menor de 24,37 mm, raio da base maior de 42,22 mm e altura de 28 mm, possuindo volume de 99878,68 mm³.

Figura 15 - Molde de tronco de cone utilizado para determinação do espalhamento no ensaio com pastas



Fonte: O autor.

Para chegar a um IC acima de 200 mm nas pastas, inicialmente foi definido um a/c elevado, de 1,7, para determinar qual agregado apresentaria um menor IC. Nesse primeiro teste, o RCD de concreto foi o que reteve mais água, com um IC de 223,1 mm, conforme pode ser visto na Tabela 4. A partir desse ponto, começou a etapa de ajuste dos traços através da utilização do aditivo redutor de água tipo 2 (superplastificante PCE de pega normal) MC-PowerFlow 1180.

Para a pasta com o RCD de concreto, foi então adicionado o máximo de aditivo superplastificante permitido pelo fabricante (5% da massa de cimento) e a menor quantidade de água para que o traço apresentasse um IC maior de 200 mm. Para essa situação, o a/c obtido foi de 1,05 com espalhamento de 216,0 mm. O índice de consistência foi então fixado em 210 ± 20 mm para as demais pastas. Com isso, os testes para os demais agregados foram realizados para ajustar a quantidade de

aditivo superplastificante, sendo demonstrados na Tabela 4. Na Tabela 5 estão as dosagens das pastas para 100 gramas de cimento.

Tabela 4 - Primeiro teste de consistência das pastas com a/c de 1,7.

Agregado	Índice de consistência (mm) a/c 1,70	Índice de consistência (mm) a/c 1,05	% de aditivo superplastificante
Calcário	249,0	216,6	0,35
RCD Concreto	223,1	216,0	5,00
Granito	231,3	194,9	0,60
Diabásio	246,7	228,7	0,35
Areia Quartzosa	270,4	222,7	0,25

Fonte: o autor.

Tabela 5 - Dosagem das pastas para 100 gramas de cimento.

Traço	Cimento (g)	Agregado (g)	Água (g)	Aditivo superplastificante (g)
Calcário	100,0	200,0	104,65	0,35
RCD Concreto	100,0	200,0	100,00	5,00
Granito	100,0	200,0	104,40	0,60
Diabásio	100,0	200,0	104,65	0,35
Areia Quartzosa	100,0	200,0	104,75	0,25

Fonte: o autor.

Findada a etapa do ajuste do traço, iniciou-se a etapa de moldagem das pastas. A mistura foi manual e se deu pela junção do agregado ao cimento até a homogeneização e adicionando-se lentamente a água, misturando toda a pasta por 3 minutos. A moldagem das amostras foi feita em moldes de PVC com dimensões de $\varnothing$ 21 x 42 mm (Figura 16), respeitando a relação do diâmetro possuir o dobro da altura do CP descrita na NBR 5738 (ABNT, 2015).

Figura 16 – Moldes de $\varnothing$ 21 x 42 mm para as pastas.



Fonte: o autor.

As amostras foram desmoldadas após 2 dias de cura devido ao uso do aditivo que afetou o processo de endurecimento das amostras, comportamento relatado também por Mollah *et al.* (2000). Após desmolde, as amostras foram retificadas antes

da imersão, permanecendo em cura com água até atingir a idade de 21 dias. Não houve a saturação da água com cal durante a cura para evitar que as amostras fossem afetadas pela cal antes da imersão, o que causaria um impacto nos resultados obtidos após a exposição ao ácido sulfúrico, uma vez que a influência do teor de cálcio foi um dos fenômenos estudados nessa pesquisa.

Com as amostras em cura, foi preparada a solução ácida em água destilada com concentração de 1% de ácido sulfúrico. As especificações do ácido sulfúrico estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificações do ácido sulfúrico 95-98% P.A ACS

Dosagem	Mín. 95%
Cor (APHA)	10
Resíduos após ignição	Máx. 5 ppm
Cloreto	Máx. 0,2 ppm
Nitrato	Máx. 0,5 ppm
Amônia	Máx. 2 ppm
Substância redutora de permanganato	Máx. 2 ppm (SO ₂)
Arsênico	Máx. 0,01 ppm
Metais pesados (como Pb)	Máx. 1 ppm
Ferro	Máx. 0,2 ppm
Mercurio	Máx. 5 ppb

Fonte: Biotecc Comercio de Produtos Para Laboratorio Ltda.

Devido ao tempo para as caracterizações iniciais das amostras, a exposição ao ácido iniciou aos 28 dias da moldagem dos corpos de prova. A exposição ocorreu em recipientes com capacidade de 1,5 litros, onde ficaram 10 corpos de prova imersos em 1,25 litros de solução, fazendo com que a proporção de volume de solução por volume das amostras seja de 10:1.

Houve a necessidade da correção do pH das soluções semanalmente através da mesma solução de 1% de H₂SO₄. Para a correção, foi utilizado um pHmetro AKSO AK90, com precisão de 0,01 pontos para manter o pH durante todo o ensaio abaixo de 1,5. A necessidade dessa correção se dá pela evolução de pH mencionada por Roy, Arjunan e Silsbee (2001), que utilizaram a mesma concentração de 1% em suas pesquisas e observaram uma evolução de pH em 28 dias de 1,46 para 11,72, indicando que a correção do pH da solução é necessária para a continuidade do ataque.

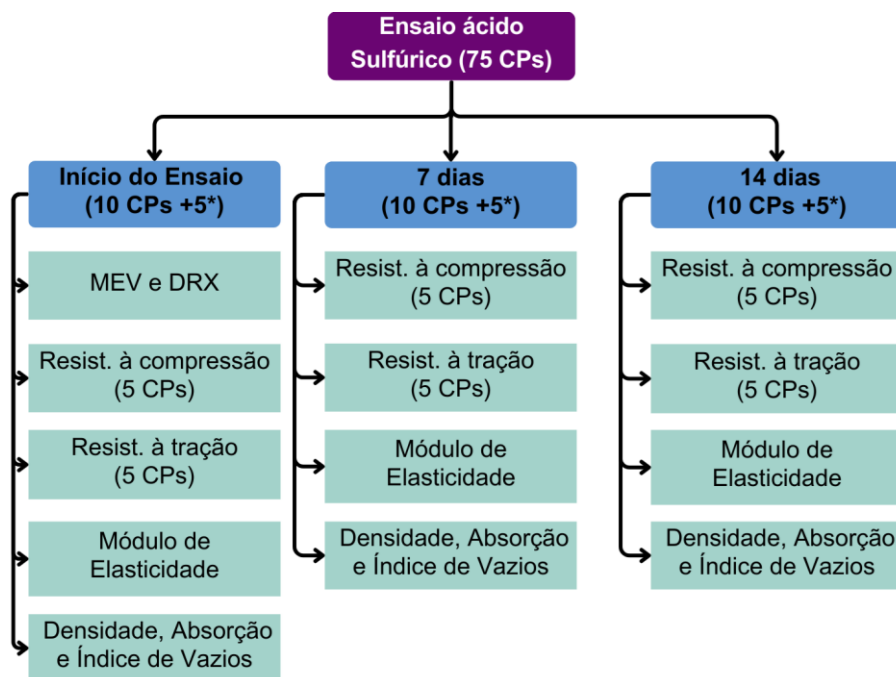
Junto com a correção do pH, todas as amostras foram retiradas momentaneamente do ácido e escovadas com uma escova de cerdas finas. Como já

descrito anteriormente, essa escovação remove uma fina camada protetora que se forma na amostra, fazendo com que o ácido reaja diretamente com a matriz cimentícia (Irico *et al.*, 2020).

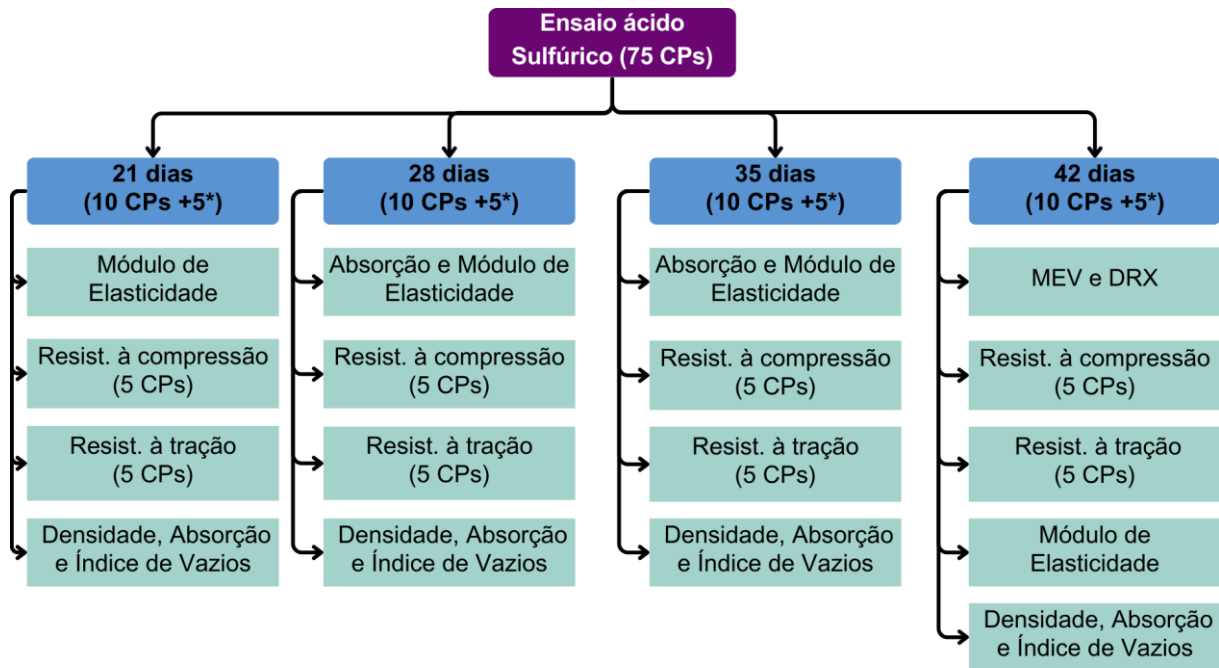
As análises foram feitas semanalmente durante a exposição até completar os 42 dias de exposição. Na Figura 17 podem ser observados os ensaios que foram realizados para caracterizar os corpos de prova. Em todas as amostras, foi determinada a densidade, absorção por imersão e índice de vazios antes da exposição e nas idades em que foram retiradas do ácido. O ensaio aplicado para a obtenção dessas propriedades foi o disposto na NBR 9778 (ABNT, 2005), sendo neste caso utilizado os corpos de prova de $\varnothing 21 \times 42$ mm.

Figura 17 - Fluxograma das análises realizadas no ensaio de ataque ácido e quantidade de corpos de prova por etapa.

a) 0 a 14 dias.



b) 21 a 42 dias.



Fonte: o autor.

Como pode ser visto na Figura 17, a cada 7 dias foram retiradas do ácido 10 amostras, sendo 5 destinadas para determinação da resistência à compressão e 5 para tração por compressão diametral. Ambos os ensaios foram realizados em uma máquina de teste universal SHIMADZU Autograph AG-I com capacidade de carga de 10 kN localizada no Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP - UEPG)(Figura 18). A aplicação da carga nas amostras foi realizada por deslocamento linear constante da célula de carga no valor de 1 mm/min. Para a resistência à compressão axial foi utilizada a Equação 8 obtida através da NBR 7215 (ABNT, 2019a) e para a tração a Equação 9, tomada a partir da NBR 7222 (ABNT, 2011).

Figura 18 - Máquina de teste universal utilizada para obter a resistência à compressão e à tração das pastas.



Fonte: o autor.

$$f_c = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Onde:

f_c = resistência à compressão (MPa);

F = força de ruptura (N);

A = área da seção do corpo de prova (m²).

$$f_{ct,sp} = \frac{2 F}{\pi d l} \quad (9)$$

Onde:

$f_{ct,sp}$ = resistência à tração por compressão diametral (MPa);

F = força de ruptura (N);

d = diâmetro do corpo de prova (mm);

l = comprimento do corpo de prova (mm).

Também, semanalmente foi determinado o módulo de elasticidade dinâmico dos corpos de prova através da velocidade de propagação de onda ultrassônica. A determinação desta velocidade ocorreu através da Equação 10 presente na NBR 8802 (ABNT, 2019b). Seguindo os procedimentos desta norma, a velocidade foi determinada pelo equipamento de ultrassom Proceq Pundit Lab, com software

Punditlink 2.4 com leitura por transmissão direta através de um transdutor de 250 kHz, com tensão de excitação de 500 V e ganho do receptor de 1000x. A normativa brasileira para determinação do módulo de elasticidade dinâmico é a NBR 15630 (ABNT, 2008), que dispõe o procedimento para determinação do módulo em argamassas para assentamento e revestimento de paredes e tetos através da Equação 11. A mesma equação pode ser adaptada da norma estadunidense ASTM C597 (ASTM, 2016). A densidade das pastas foi obtida através da NBR 9778 (ABNT, 2005) e o coeficiente de Poisson foi fixado em 0,2.

$$V = \frac{L}{T} \quad (10)$$

Onde:

V = velocidade da propagação da onda ultrassônica expressa em metros por segundo (m/s);

L = distância entre as faces dos transdutores, expressa em metros (m);

t = tempo decorrido desde a emissão da onda até sua recepção, expresso em segundos (s).

$$E_d = V^2 \rho \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{(1 - \mu)} \quad (11)$$

Onde:

E_d = módulo de elasticidade dinâmico (MPa);

V = velocidade de propagação da onda ultrassônica (mm/ μ s);

ρ = densidade da pasta (kg/m³);

μ = coeficiente de Poisson (adotado 0,2)

Para determinar a composição cristalográfica das amostras e sua evolução após o ataque do ácido sulfúrico, foi realizada a análise das amostras por difração de raios X (DRX) antes e após o ataque. O difratômetro utilizado foi o Rigaku Ultima IV, com varredura *Step can* 2 θ entre 5° e 75°, passo de 0,02° 2 θ e tempo por passo de 4 segundos. Foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 30 kV/10 mA e uma fenda divergente de 0,5°. As fases minerais cristalinas foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) através do software Match! 4.

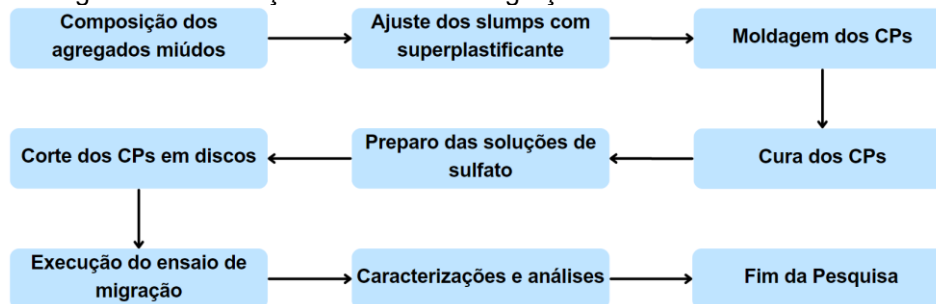
No início e fim do ensaio foram obtidas imagens da microestrutura das pastas para identificar cristais oriundos da degradação pelo ácido sulfúrico. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEG SEM Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios X Oxford X-Manⁿ 50 (EDS) localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. Para que as imagens fossem tomadas, foi necessária a metalização das amostras com uma fina camada de ouro.

Por fim, para efeito de comparação, imagens do perfil e do topo dos corpos de prova foram tomadas assim que as amostras eram secas, para verificar a evolução visual da degradação para os cinco agregados.

3.3 ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ÍONS SULFATO

Nessa etapa foi utilizada a metodologia proposta por Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023) para executar o ensaio de migração de sulfatos em discos de concreto pelo período de 30 dias. O fluxograma do ensaio é apresentado na Figura 20 e descrito a seguir.

Figura 19 - Fluxograma da execução do ensaio de migração de sulfatos



Fonte: O autor.

Como já descrito anteriormente, o agregado graúdo foi o mesmo em todos os 5 testes, sendo que cada traço continha um agregado miúdo diferente (calcário, RCD, granito, diabásio e areia quartzosa). Para padronização, foi determinada uma curva granulométrica e aplicada em todos os cinco agregados (Figura 13). A etapa inicial compreendeu a composição dessas granulometrias através da britagem e peneiramento dos materiais nas respectivas aberturas de peneira. O traço adotado foi o mesmo de Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023) de 1:2:3:0,55. Com os agregados miúdos preparados, foi realizado o ajuste da consistência através do

ensaio de abatimento de tronco de cone presente na NBR 16889 (ABNT, 2020) com aditivo superplastificante para que os cinco traços obtivessem abatimento de 100 ± 20 mm. Inicialmente, os abatimentos foram tomados sem aditivo, somente com a/c de 0,55, o que resultou em abatimento zero para todos os agregados. Com isso, o superplastificante foi adicionado progressivamente em todos os traços, chegando ao abatimento desejado sem exceder o limite de aditivo de 5% da massa de cimento recomendado pelo fabricante (Tabela 7). Na Tabela 8 estão as dosagens dos traços para 1000 gramas de cimento.

Tabela 7 – Abatimento de tronco de cone dos concretos e porcentagem de aditivo superplastificante utilizado.

Agregado	Abatimento de tronco de cone (mm)	% de aditivo superplastificante
Calcário	110	0,20
RCD Concreto	90	1,75
Granito	80	0,30
Diabásio	80	0,30
Areia Quartzosa	105	0,30

Fonte: o autor.

Tabela 8 - Dosagem dos concretos para 1000 gramas de cimento

Traço	Cimento (g)	Agregado miúdo (g)	Agregado graúdo (g)	Água (g)	Aditivo superplastificante (g)
Calcário	1000,0	2000,0	3000,0	548,0	2,0
RCD Concreto	1000,0	2000,0	3000,0	532,5	17,5
Granito	1000,0	2000,0	3000,0	547,0	3,0
Diabásio	1000,0	2000,0	3000,0	547,0	3,0
Areia Quartzosa	1000,0	2000,0	3000,0	547,0	3,0

Fonte: o autor.

Com os traços finalizados, foram moldados 4 corpos de prova de $\varnothing$ 100 x 200 mm através de adensamento manual com haste (ABNT, 2015). A desmoldagem ocorreu após 2 dias de cura e os corpos de prova permaneceram em água sem adição de cal até a idade de 21 dias.

Durante o período de cura dos corpos de prova, foram preparadas as soluções de sulfato de sódio e de magnésio. A concentração de SO_4^{2-} foi fixada em 6,763%, que corresponde ao teor de 10% de sulfato de sódio (Na_2SO_4) na solução com água destilada. A Tabela 9 apresenta a composição das soluções de sulfato de sódio e de magnésio para o preparo de 1 kg de solução a 6,763% através da mistura de água destilada ao sulfato de sódio anidro P.A. e ao sulfato de magnésio

heptahidratado P.A, e a Tabela 10 apresenta a composição química dos sulfatos utilizados.

Tabela 9 - Composição das soluções de sulfato utilizadas.

% de SO_4^{2-}	Reagente	Água destilada (g)	Reagente (g)	Teor de SO_4^{2-} (g)
6,763	Na_2SO_4	900,00	100,00	67,63
6,763	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	826,46	173,54	67,63

Fonte: O autor.

Tabela 10 – Especificações do ácido sulfúrico 95-98% P.A ACS

Especificação	Sulfato de sódio	Sulfato de magnésio
Teor	Mín. 99%	98 – 102%
Hidrossolubilidade (20°C)	200 g/l	-
pH (Sol. 5% a 25°C)	5,2 – 9,2	5,0 – 8,2
Materiais insolúveis	Máx. 0,01%	Máx. 0,005%
Perda por ignição	Máx. 0,5%	-
Cloreto	Máx. 0,001%	Máx. 5 ppm
Compostos nitrogenados	Máx. 5 ppm	-
Fosfato	Máx. 0,001%	-
Metais pesados	Máx. 5 ppm	Máx. 5 ppm
Ferro	Máx. 0,001%	-
Cálcio	Máx. 0,01%	Máx. 0,02%
Magnésio	Máx. 0,005%	-
Potássio	Máx. 0,01%	-
Nitrato	-	Máx. 0,002%
Arsênico	-	Máx. 2 ppm

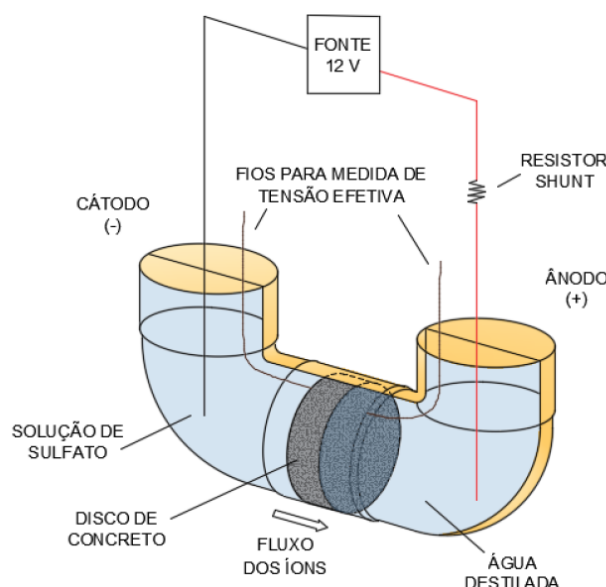
Fonte: Dinamica Quimica Contemporanea Ltda.

Dois corpos de prova de concreto de cada tipo de agregado foram utilizados para determinação da resistência à compressão aos 21 dias de cura. A transmissão da força aplicada pela prensa ocorreu por velocidade de carregamento de 0,45 MPa/s, conforme descreve a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Os outros dois corpos de prova foram destinados ao corte em serra diamantada para obter discos de concreto, visto que esses são as amostras a serem utilizadas no ensaio de migração. A espessura dos discos foi definida em 25 ± 2 mm, retirando 3 amostras da região central dos corpos de prova. Segundo Medeiros *et al.* (2012), pode ser utilizado até 15 cm da região central do corpo de prova de concreto de $\varnothing$ 100 x 200 mm sem que haja alteração nos resultados, desde que as extremidades superior e inferior sejam descartadas. Portanto, a região destinada ao corte dos discos de concreto está dentro dessa margem estudada por Medeiros *et al.* (2012).

A célula de migração do ensaio de migração de sulfatos proposto por Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023) consiste na junção de dois joelhos de PVC de $\varnothing$ 100 mm a uma luva de correr, também de PVC. No centro da luva fica posicionado o disco de concreto a ser ensaiado, separado a célula em dois compartimentos: o anódico e o catódico. No anódico é colocado 1 litro de água destilada e no catódico 1 litro da solução de sulfato. Com a aplicação de uma tensão constante de 12 volts durante o ensaio ocorre a movimentação dos íons sulfato em direção à água destilada. Para que isso ocorra, o fluxo de íons necessariamente atravessa o disco de concreto, ocorrendo assim o ataque por sulfatos. O esquema de montagem da célula pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema de montagem da célula de migração no ensaio com sulfatos.

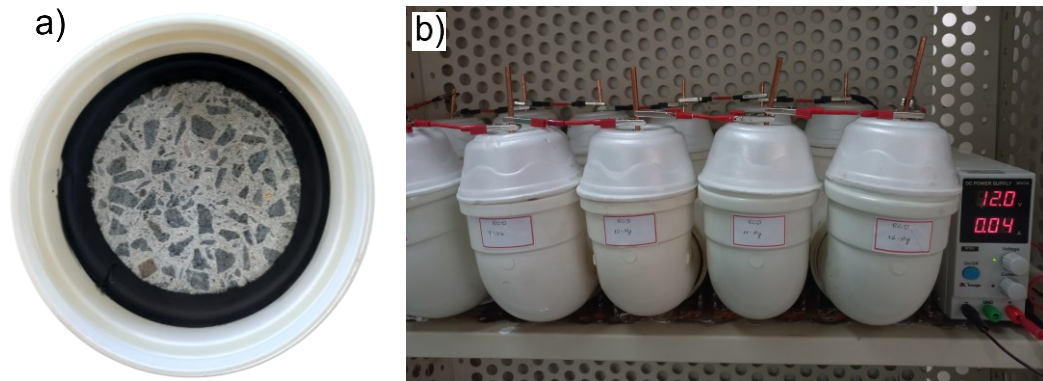


Fonte: Brekailo (2020).

Nessa pesquisa, o componente utilizado para fornecer tensão às células foi o eletrodo de carvão grafitado cobreado com diâmetro de 4,7 mm e comprimento de 30,5 cm. A fonte de alimentação dos 12 volts empregada foi uma Minipa MPS-33 com saída variável de 0 a 30 V, precisão de 1%, estabilidade menor que 0,2% e tensão de ripple (5Hz e 1MHz) menor que 30 mV rms.

A vedação das amostras na luva de PVC foi feita com selante de poliuretano tipo PU40, aplicado o produto em ambos os lados da amostra e verificando a estanqueidade após a secagem do produto. Na Figura 21 pode ser observado o disco de concreto fixado à luva de correr de PVC e o ensaio de migração em andamento.

Figura 21 – Disco de concreto fixado à luva de correr (a) e ensaio de migração em andamento (b)



Fonte: o autor.

O ensaio teve duração de 30 dias, sendo aferida diariamente a condutividade da solução através de um condutivímetro AKSO AK51 V4 e correlacionada com a concentração de sulfatos através das Equações 10 e 11 descritas por Brekailo, Pereira e Medeiros-Junior (2023):

$$\text{Para } Na_2SO_4 = 0,0480 \times \text{Condutividade (mS/cm)} \quad (10)$$

$$\text{Para } MgSO_4 = 0,0805 \times \text{Condutividade (mS/cm)} \quad (11)$$

Assim como na etapa de ácido sulfúrico, a microestrutura das amostras foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura, assim como a composição das amostras por difratometria de raios X. A descrição dos equipamentos para realização dessas análises já foi descrita no item 3.2.1.

Foram moldados 4 corpos de prova por agregado, sendo dois destinados para rompimento à compressão e 2 para o corte em discos. Para cada variável do ensaio, foram realizadas 3 células e tomados como resultados a média das três. Ao todo, foram moldados 20 corpos de prova e feitas 30 células de migração.

4 RESULTADOS

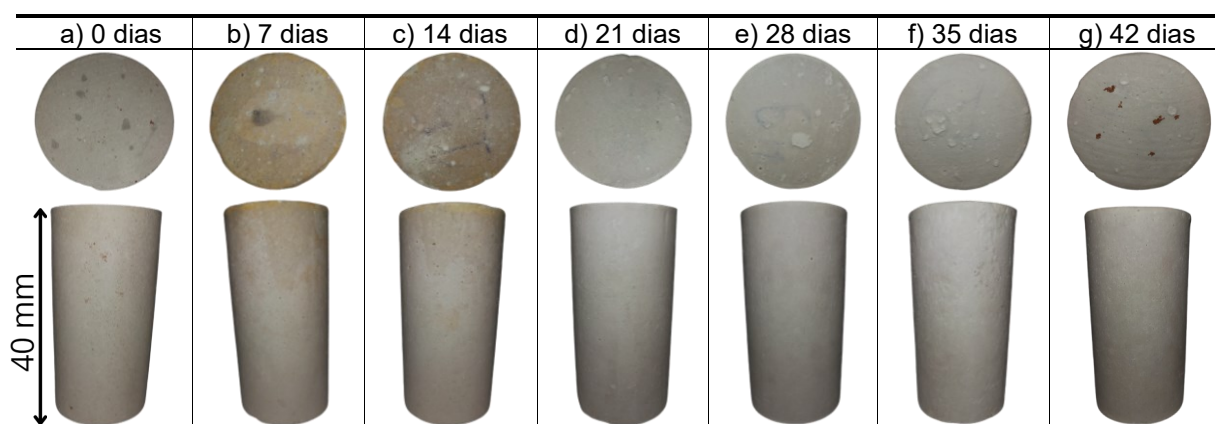
Como foram executados dois ensaios distintos, foram tratadas primeiramente as discussões acerca do ataque por ácido sulfúrico nas pastas de cimento e agregado, e após, as discussões acerca do ensaio de migração de sulfatos em concretos.

4.1 ATAQUE ÁCIDO EM PASTAS DE CIMENTO E AGREGADO

4.1.1 Imagens da evolução o ataque

As imagens do ataque foram tomadas semanalmente das amostras retiradas do ácido, após estarem secas em estufa a 40°C. Da Figura 22 até a Figura 26 estão apresentadas as evoluções do ataque para os cinco agregados, com uma imagem do perfil da amostra e outra da superfície do topo de cada idade. Começando pela pasta com calcário (Figura 22), pode ser observado que dos cinco agregados, esse foi o que menos sofreu alterações após o ataque.

Figura 22 - Evolução visual das pastas de cimento e calcário no ácido sulfúrico.



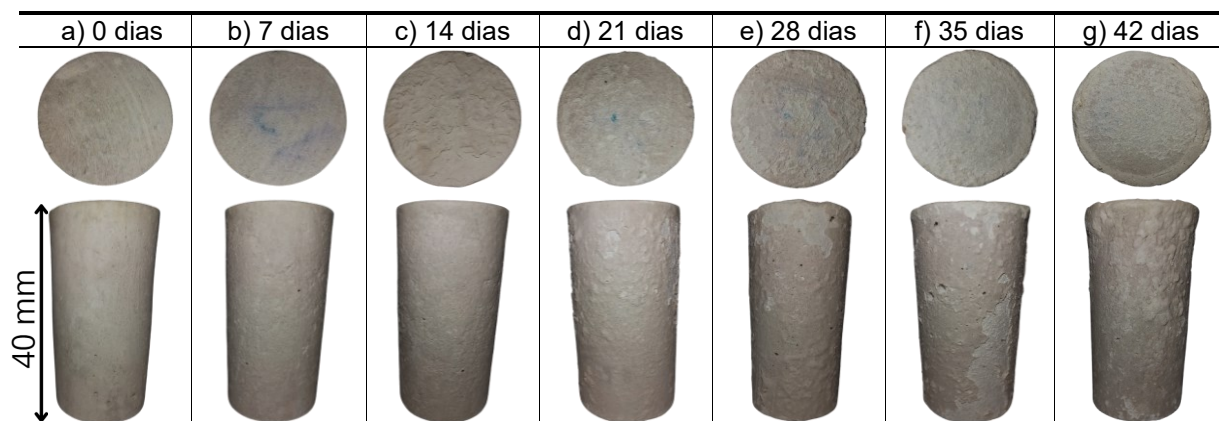
Fonte: o autor.

Nas duas primeiras semanas houve uma mudança de tonalidade, partindo para um tom mais amarelado principalmente no topo das amostras, mas logo retornou a um tom mais acinzentado. Poucas mudanças podem ser percebidas dos 21 aos 42 dias de exposição, ocorrendo apenas um leve aumento da espessura dessa camada externa de degradação. Levando em consideração que maiores teores de óxido de cálcio (CaO) podem resultar em uma maior capacidade de neutralização do ácido sulfúrico (Beddoe; Dorner, 2005), é coerente perceber que as pastas com calcário

foram as menos degradadas visualmente, visto que esse agregado apresentou o maior teor de CaO (75,47%).

Partindo para o RCD de concreto (Figura 23), percebe-se uma maior degradação em comparação com o calcário. Nesse caso não houve mudança de tonalidade, mas desde a primeira semana pode ser visto uma maior rugosidade na superfície da amostra. Aos 21 dias, essa rugosidade evolui para um leve deslocamentos, que progride até os 42 dias. É interessante notar no topo da amostra de 42 dias que há uma distinção entre o centro e a extremidade, indicando que essa extremidade sofre uma frente de degradação em direção ao centro do corpo de prova. Para fins de comparação, o RCD de concreto apresentou teor de CaO de 56,46%.

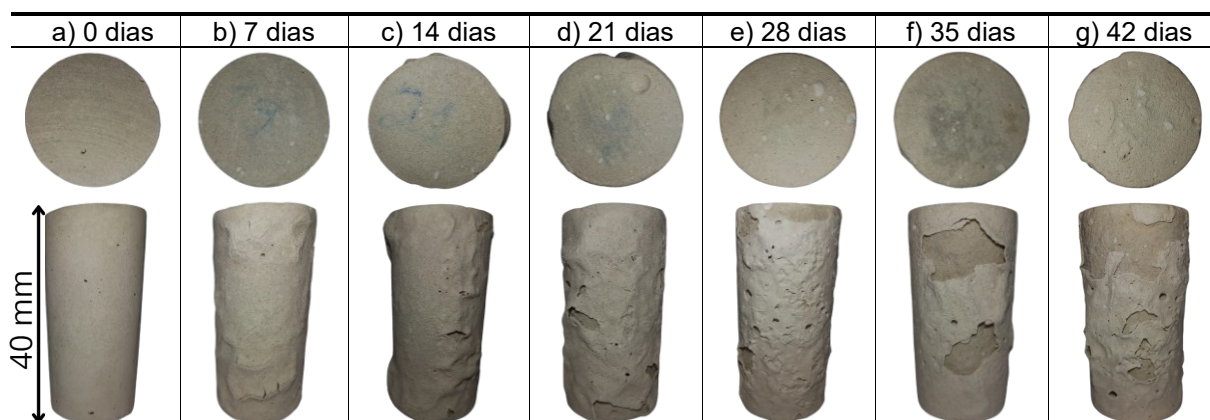
Figura 23 - Evolução visual das pastas de cimento e RCD de concreto no ácido sulfúrico.



Fonte: o autor.

Quando comparamos o granito com os agregados anteriores, pode ser visto o nível acentuado de degradação que ocorre para o granito (Figura 24). Já nos primeiros 7 dias, há uma expansão em todo o corpo de prova, mas que se concentra em algumas regiões, criando bolsões que facilmente são quebrados. Com o decorrer do tempo esses bolsões se tornam cada vez mais frágeis, fazendo com que ocorra o deslocamentos dessa camada externa, o que pode ser visto em menor escala desde os 14 dias, mas que é evidente nos 35 e 42 dias. Seguindo a linha de que a degradação pode estar relacionada com o teor de CaO, o granito apresentou apenas 4,95% desse composto em sua formação, fazendo com que o ácido consuma primariamente a matriz cimentícia da amostra (Beddoe; Dorner, 2005).

Figura 24 - Evolução visual das pastas de cimento e granito no ácido sulfúrico.



Fonte: o autor.

As pastas com diabásio (Figura 25) tiveram comportamento semelhante ao calcário. Aos 7 dias de exposição, pode ser vista uma mudança de tonalidade na amostra que perdura até os 42 dias, deixando o tom levemente amarelado antes da exposição e indo para um mais acinzentado. Aos 14 dias, tem-se uma leve expansão na amostra, que acentua sua rugosidade, mas durante o restante da exposição é o que prevalece visualmente. Aos 42 dias, pode ser verificado apenas essa rugosidade acentuada na amostra. O diabásio apresentou teor de 41,10% de CaO em sua composição.

Figura 25 - Evolução visual das pastas de cimento e diabásio no ácido sulfúrico.

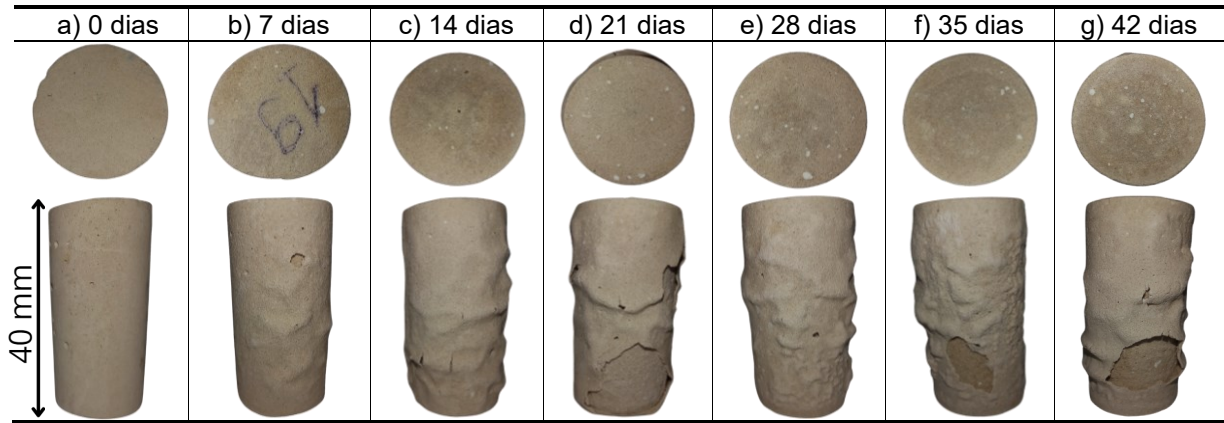


Fonte: o autor.

Por fim tem-se as pastas com areia quartzosa de rio, que se equiparam ao granito em nível de degradação (Figura 26). Essa comparação se dá pelo fato de que desde os primeiros 7 dias já ocorre a expansão com um leve deslocamentos da superfície. A diferença se dá no tamanho dos bolsões de ar que são formados, que

são maiores para a areia. Para esse agregado, a fragilidade dessa camada externa aliada ao tamanho desses bolsões fez com que a simples retirada das amostras da imersão quebrasse sua superfície, expondo em seu interior uma camada com tom mais escuro e esfarelado. A areia apresentou apenas 0,55% de CaO.

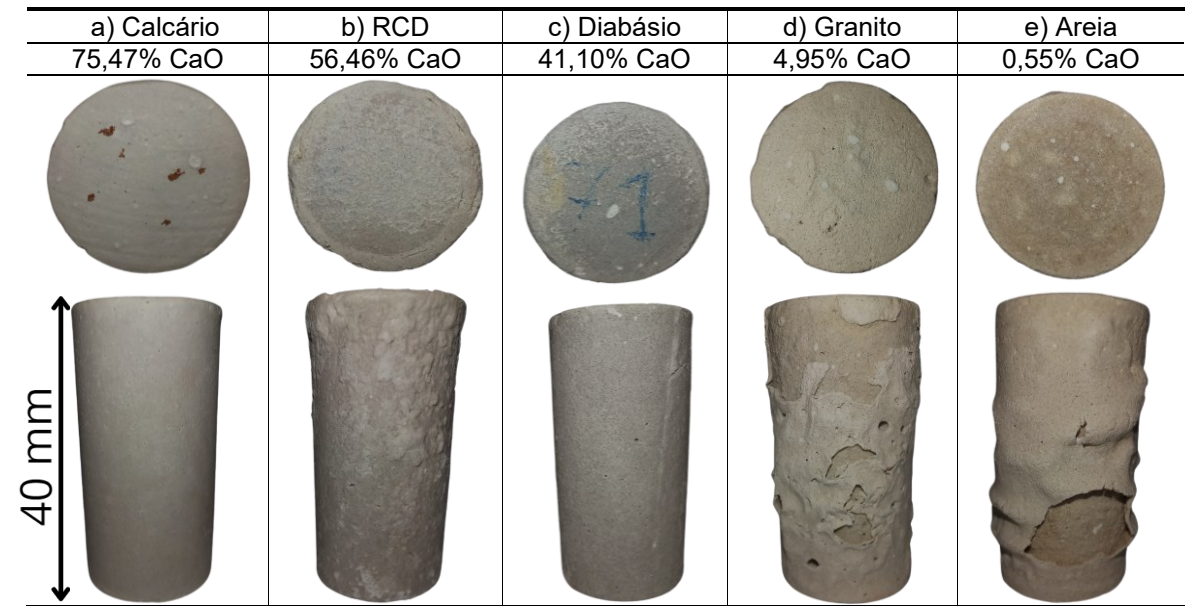
Figura 26 - Evolução visual das pastas de cimento e areia quartzosa no ácido sulfúrico.



Fonte: o autor.

Na Figura 27 é apresentada uma comparação entre todos os agregados na idade de 42 dias.

Figura 27 - Comparação dos cinco agregados ao fim do ensaio, dispostos quanto a concentração de CaO dos agregados.



Fonte: o autor.

Comparando os cinco agregados, pode ser visto que os que tinham maiores teores de óxido de cálcio foram os que menos se degradaram, sendo esses o calcário,

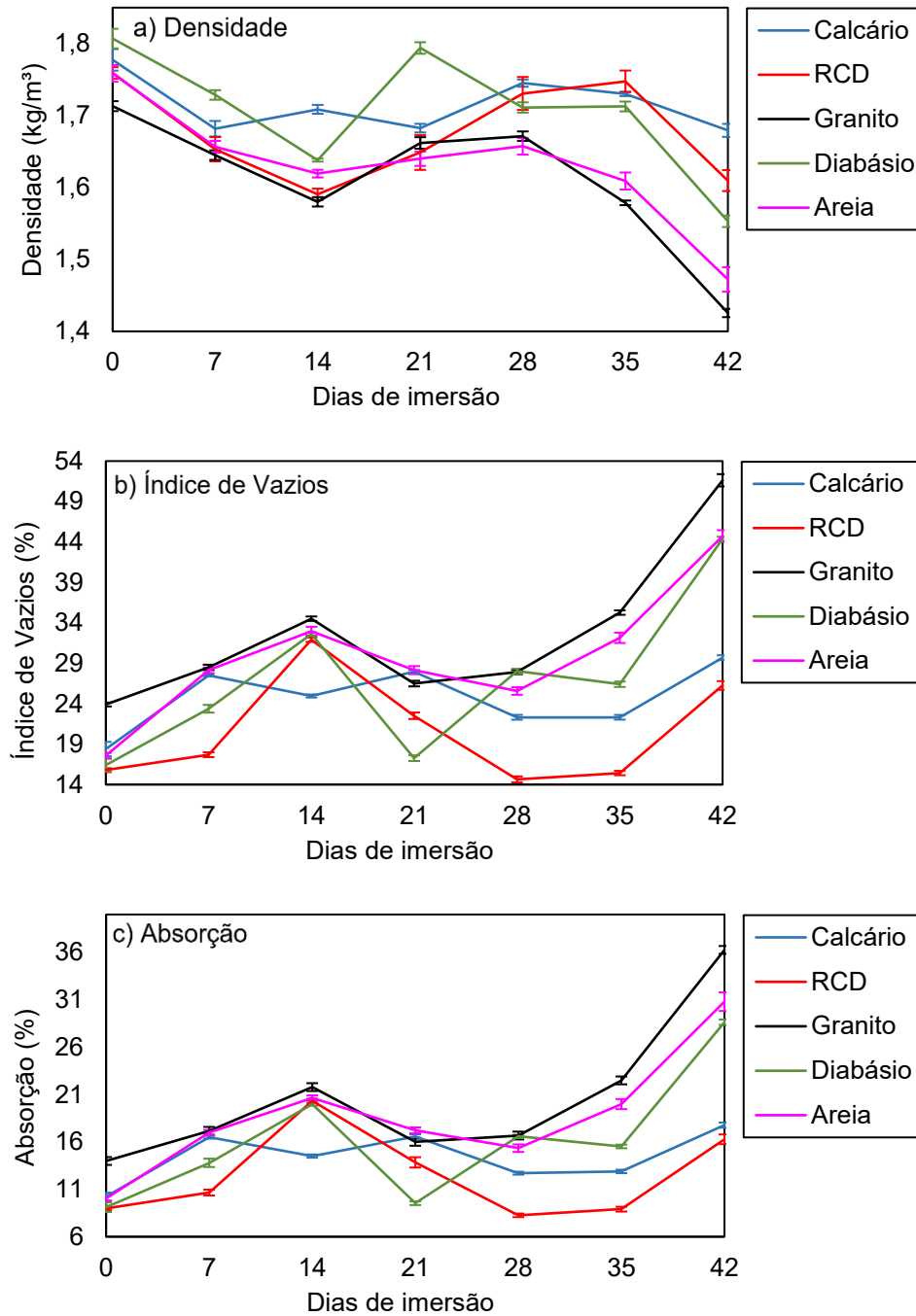
o RCD de concreto e o diabásio. Entretanto, esse efeito não é diretamente relacionado, visto que o RCD de concreto ainda apresentou expansão e acentuada rugosidade aos 42 dias, diferentemente do calcário e do diabásio, que permaneceram muito parecidos antes e após o ataque. Uma explicação para a diferença observada para os três agregados pode ser observada por Girardi e Maggio (2011), que ao discutirem sobre a origem mineralógica dos agregados em um ataque misto de sulfatos e ácido sulfúrico comentam que os maiores teores de cálcio podem agir como protetores ou catalisadores do ataque, dependendo de certas condições como a fase cristalina presente no agregado. Os autores comentam que o potencial reativo da calcita (CaCO_3) com o ácido sulfúrico é maior que o da dolomita ($\text{CaMg}((\text{CO}_3)_2)$), fazendo com que mesmo dois agregados com iguais teores de CaO tenham comportamentos diferentes frente ao ácido sulfúrico (Girardi; Maggio, 2011). Essa explicação vai de encontro com as análises visuais das pastas de cimento analisadas nessa pesquisa, uma vez que o calcário, que teve menor degradação aparente, apresentou dolomita como pico principal no difratograma. O diabásio, que apresentou calcita em seu pico principal, também teve uma degradação reduzida, mas ainda é possível notar uma leve rugosidade em relação ao calcário Figura 27. Para o RCD, a maior rugosidade e os leves deslocamentos podem estar associados à portlandita presente no agregado que tem maior potencial de reação com o ácido sulfúrico que a calcita e a dolomita.

Para as pastas com granito e com areia, o agregado não tem influência nas reações químicas com o ácido, uma vez que são predominantemente silicosos e com baixos teores de CaO . Nesse caso, um fator que pode interferir na cinética do ataque é a distribuição granulométrica do agregado. Beddoe e Dorner (2005) tratam sobre esse assunto dizendo que quando os agregados são resistentes ao ácido, isto é, não realizam reações químicas com o ácido, a difusão dos íons através da matriz cimentícia sofre constantes desvios de direção causados pelas partículas dos agregados. Os autores concluem que a velocidade de difusão tem relação direta com a quantidade de agregados na mistura e com seu empacotamento, sendo que agregados com melhor empacotamento tem menor da difusão de íons pela matriz (Beddoe; Dorner, 2005). Esse conceito pode ser uma das explicações para as pastas com areia terem apresentado uma degradação mais acentuada que as pastas com granito, uma vez que a distribuição granulométrica do granito é melhor graduada que a areia.

4.1.2 Densidade, índice de vazios e absorção

A Figura 28 apresenta, respectivamente, a variação da densidade, índice de vazios e absorção por imersão das pastas ao longo dos 42 dias de exposição e a Tabela 11 compara essas propriedades no início e fim do ensaio.

Figura 28 - Evolução da densidade, absorção e índice de vazios das pastas imersas em ácido sulfúrico



Fonte: o autor.

Tabela 11 - Valores de 0 e 42 dias da densidade, absorção e índice de vazios e suas respectivas diferenças percentuais das pastas imersas em ácido sulfúrico.

Pasta	Densidade 0 dias (kg/m ³)	Densidade 42 dias (kg/m ³)	Diferença Densidade (%)	Absorção 0 dias (%)	Absorção 42 dias (%)	Diferença Absorção (%)
Calcário	1,78	1,68	-5,95	10,24	17,78	42,41
RCD	1,76	1,61	-9,32	8,98	16,28	44,84
Granito	1,71	1,43	-19,58	13,99	51,63	72,90
Diabásio	1,81	1,55	-16,77	9,11	28,63	68,18
Areia	1,76	1,47	-19,73	10,04	30,80	67,40

Pasta	Índice de Vazios 0 dias (%)	Índice de Vazios 42 dias (%)	Diferença Índice de Vazios (%)
Calcário	18,39	29,69	38,06
RCD	15,79	26,25	39,85
Granito	23,90	36,26	34,09
Diabásio	16,41	44,38	63,02
Areia	17,59	44,73	60,68

Fonte: o autor.

Pode ser observado que inicialmente, aos 14 dias, houve uma redução da densidade de todas as amostras, com exceção daquelas produzidas com calcário, que tiveram um leve aumento aos 14 dias (Figura 28). Essa queda pode ser explicada pela dissolução inicial da matriz cimentícia, que libera íons como Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} com a entrada de H^+ e aumenta o tamanho dos poros, reduzindo consequentemente a densidade das pastas (Beddoe; Dorner, 2005; Estokova; Smolakova, 2018). Dos 21 aos 35 dias é observado um aumento da densidade em todas as amostras, podendo ser explicado por Xiao *et al.* (2016) pela formação de gipsita no interior dos poros da matriz cimentícia, que preenche os vazios das amostras e consequentemente elevam sua densidade. Xiao *et al.* (2016) comentam ainda que com o decorrer do ataque, essa formação de gipsita excede o tamanho dos poros, fazendo com que ocorra uma expansão interna nessa região que resulta em fissurações, o que explica a redução da densidade e o aumento do índice de vazios e da absorção de todas as amostras aos 42 dias de exposição.

O índice de vazios e a absorção de água por imersão complementam o que foi descrito anteriormente, uma vez que a redução da densidade aos 14 dias, seguida do aumento dos 21 aos 35 dias e queda aos 42 é refletida também nesses dois índices (Figura 28).

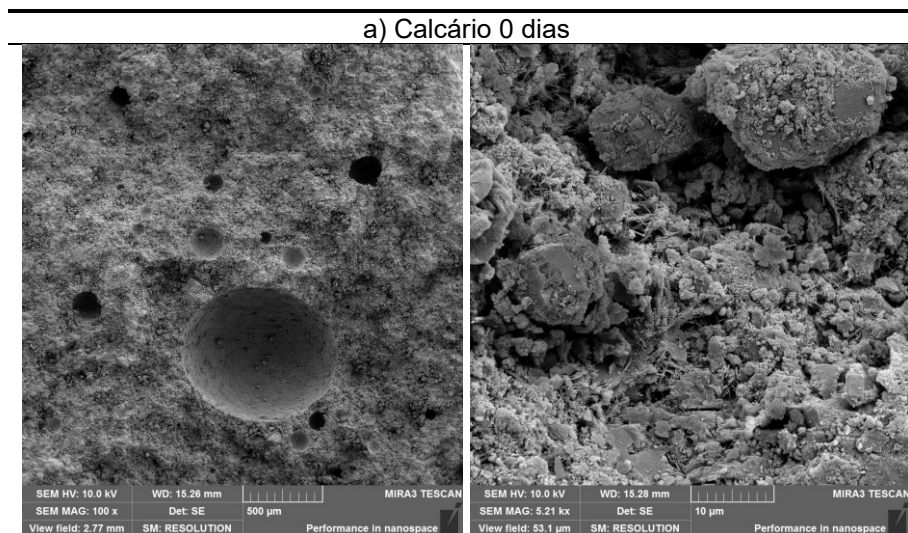
Quanto às perdas percentuais de 0 a 42 dias das amostras, dispostas na Tabela 11, pode ser observado que as maiores perdas de densidade ocorreram para o granito, o diabásio e a areia, que são consequentemente os maiores aumentos da absorção e do índice de vazios. A menor perda de densidade foi para o calcário, com

5,95%. Uma possível explicação para esse efeito seria o alto teor de cálcio e de magnésio do agregado calcário, uma vez que esses dois compostos são consumidos na neutralização do íon H^+ e inicialmente protegem a matriz cimentícia da pasta (Beddoe; Dorner, 2005). Esse efeito faz com que a camada de material degradado da pasta seja menor, fazendo com que a densidade permaneça em valores mais próximos dos iniciais.

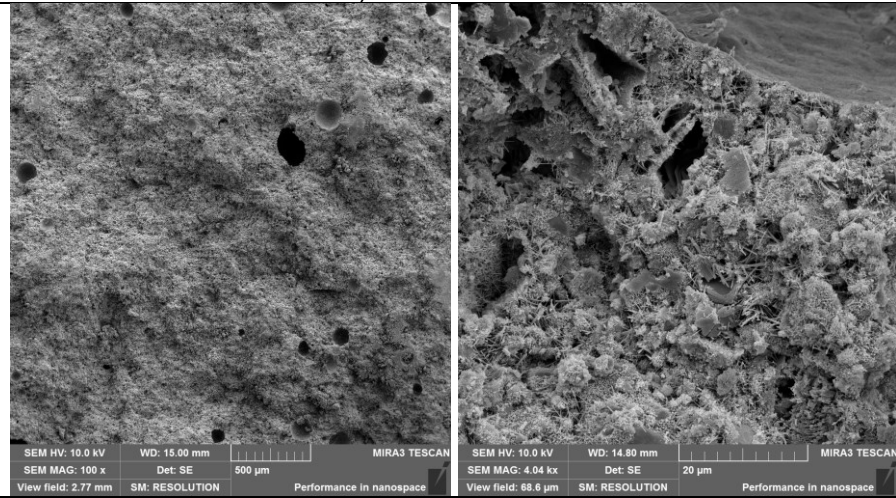
4.1.3 Microestrutura das pastas no ataque ácido

As imagens da microestrutura das amostras foram tomadas antes e após a exposição ao ácido e estão dispostas na Figura 29. Em cada idade de exposição foram tomadas duas imagens das pastas, sendo uma com magnitude fixa de 100 vezes e outra detalhando uma parte específica da amostra, sem magnitude fixa. O que se busca nas imagens são indícios de degradação da matriz cimentícia pelo ácido através da formação de cristais oriundos do ataque.

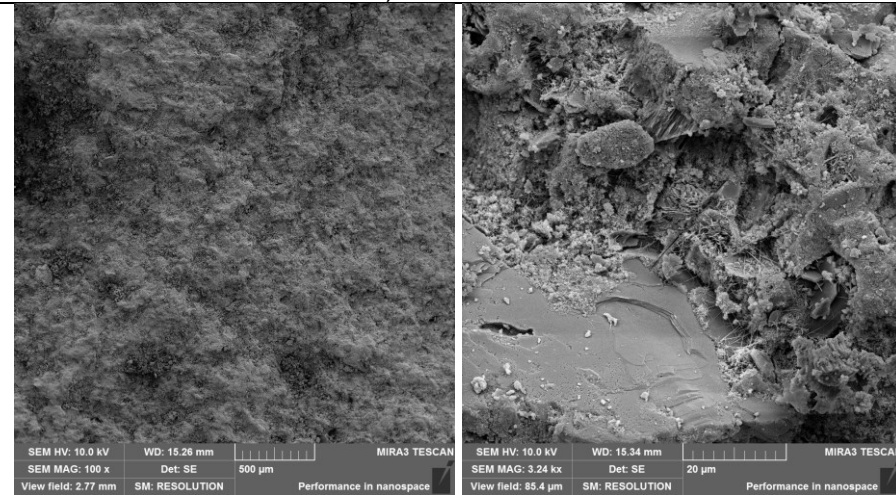
Figura 29 - Imagens da microestrutura das amostras antes e após o ataque por ácido sulfúrico



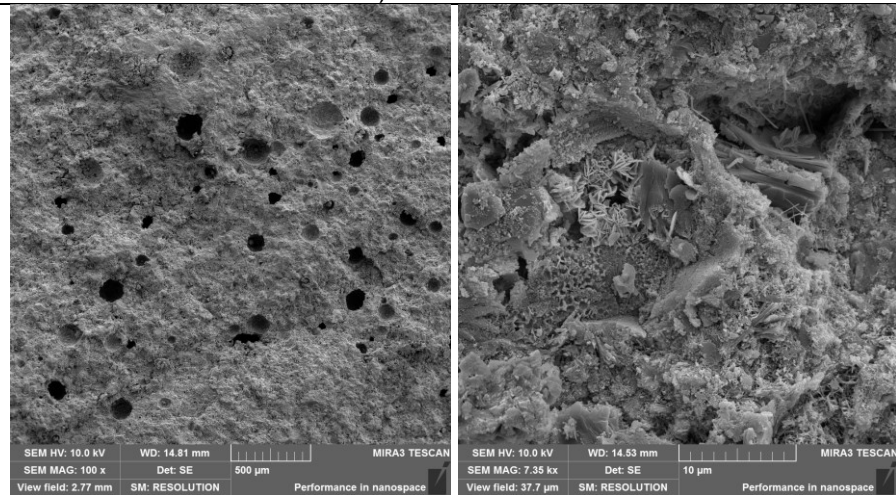
b) Calcário 42 dias



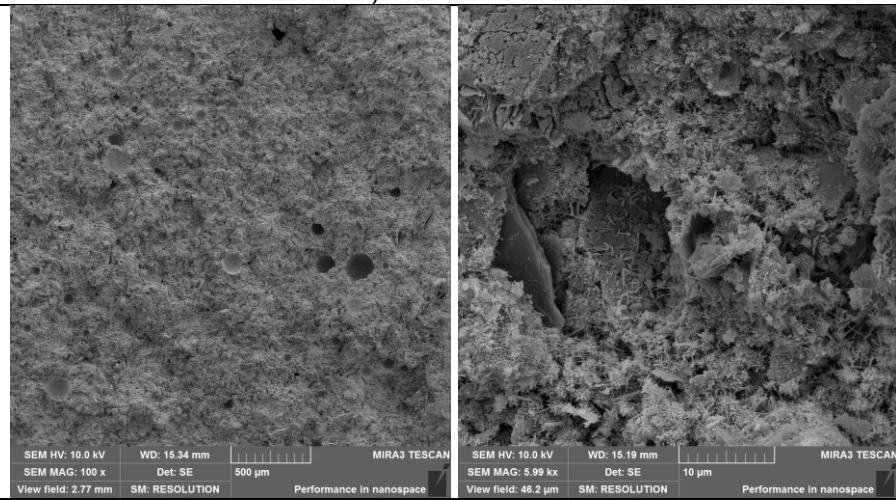
c) RCD 0 dias



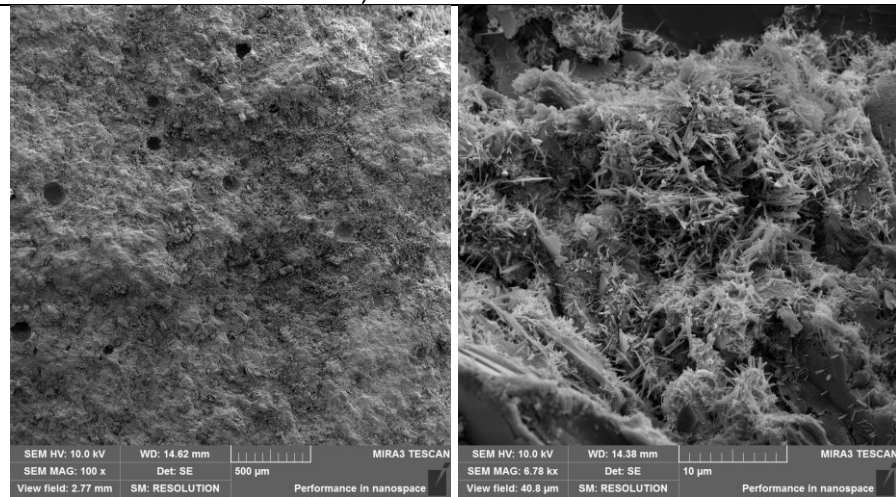
d) RCD 42 dias



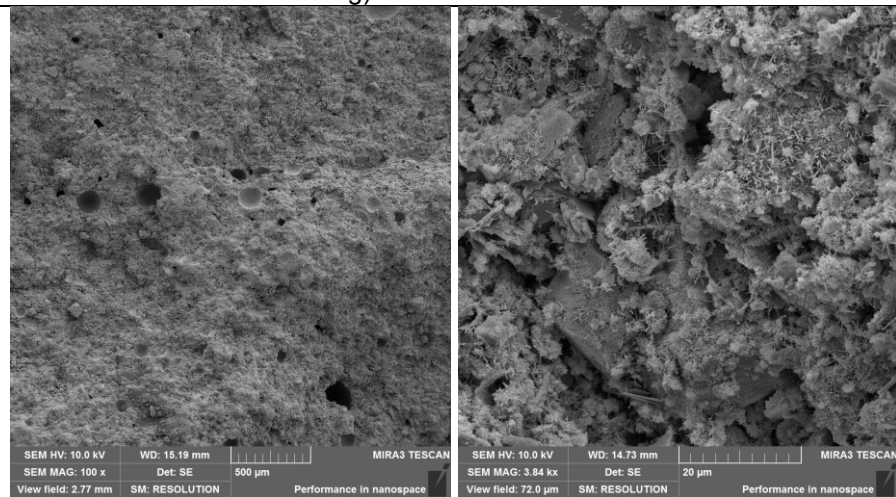
e) Granito 0 dias



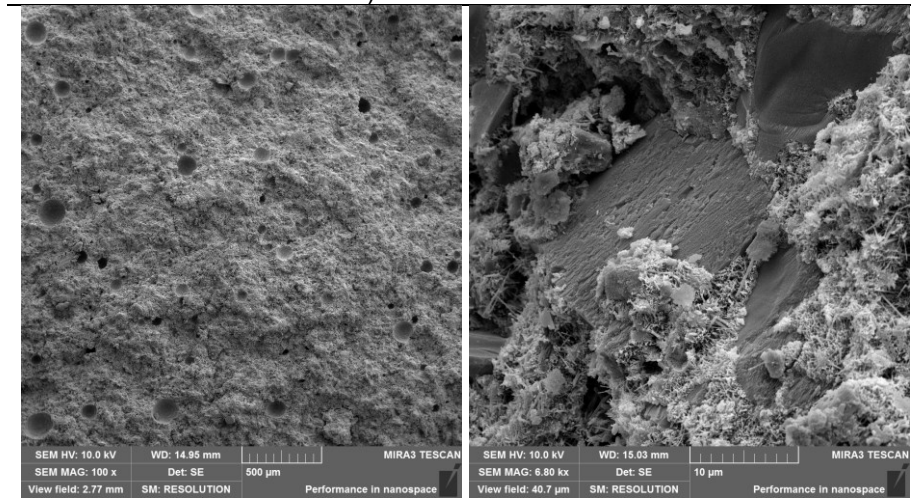
f) Granito 42 dias



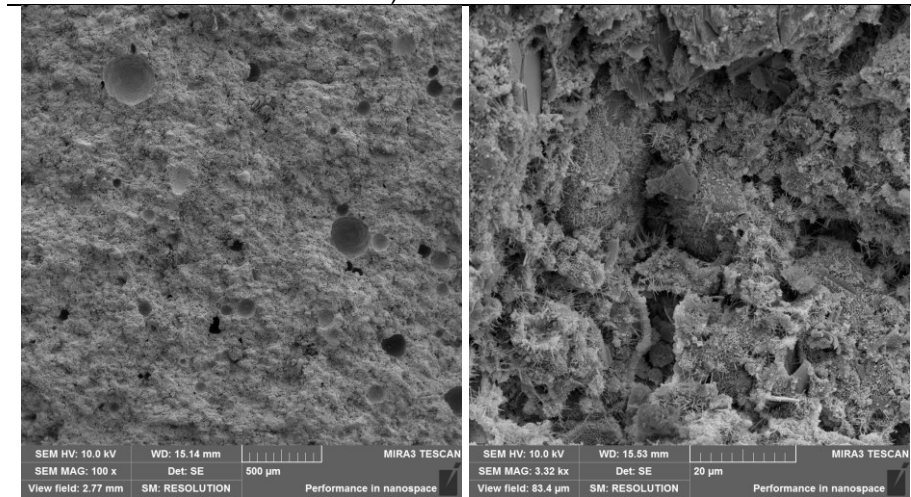
g) Diabásio 0 dias



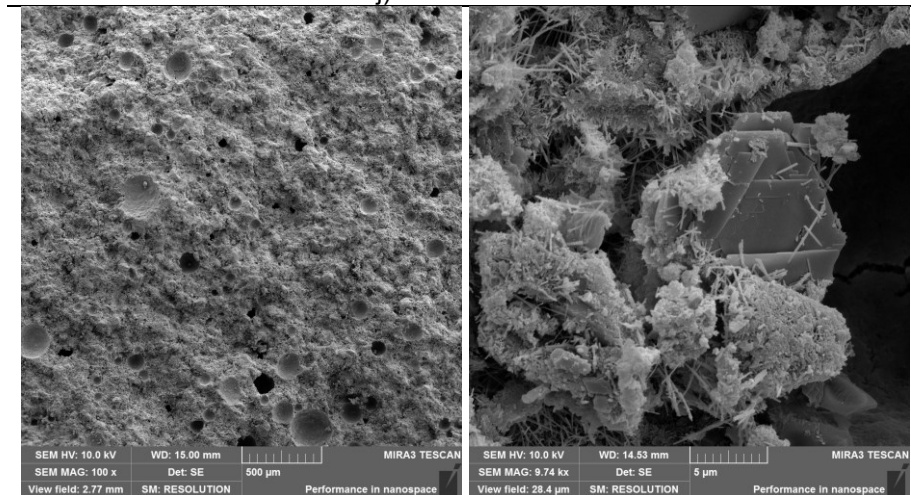
h) Diabásio 42 dias



i) Areia 0 dias



j) Areia 42 dias



Fonte: o autor.

De forma geral, todas as amostras apresentaram um leve aumento na quantidade de cristais dispostos na superfície após a exposição ao ácido sulfúrico. Para o calcário e o RCD (Figura 29a, 29b, 29c e 29d), não é possível verificar se os

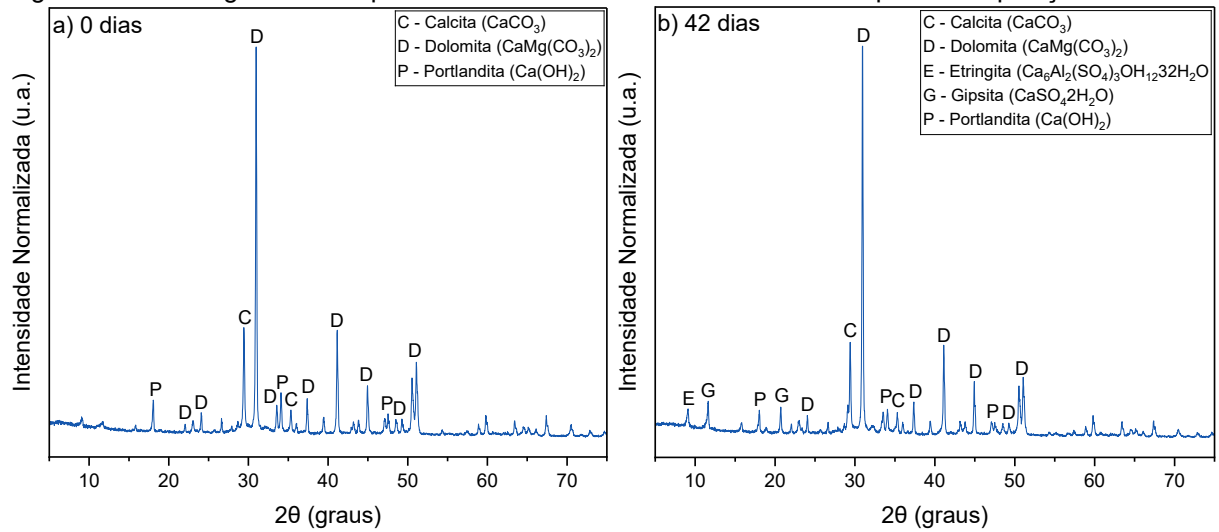
cristais formados são oriundos do ataque ácido ou das reações de hidratação do cimento, entretanto é notável a maior quantidade de vazios presentes na superfície nas imagens com magnitude de 100 vezes nos 42 dias do RCD (Figura 29c e 29d). O granito apresenta uma maior formação de cristais, o que pode ser visto pela quantidade de cristais visíveis nas respectivas imagens de 100 vezes de 0 e 42 dias (Figura 29e e 29f). O diabásio não apresentou mudanças significativas quando comparadas as imagens com magnitude de 100 vezes (Figura 29g e 29h), mas é possível ver que aos 42 dias o agregado está sendo consumido em uma provável reação com o ácido, o que pode ser um indício do ataque ácido. A areia foi o agregado que mais apresentou diferenças, seja na rugosidade da superfície vista nas Figura 29a e 29b, ou no cristal aparentemente de portlandita degradado ao lado de cristais de etringita.

Acredita-se que devido as amostras terem sido retiradas da região central dos corpos de prova, o ataque não foi evidenciado de maneira integral. Como descrito por Beddoe e Dorner (2005), o ataque ácido cria uma frente de degradação em que são criadas duas camadas: uma altamente degradada e outra levemente degradada ou não degradada. Certamente a região em que a amostra do corpo de prova é retirada interferirá na concentração de cristais visíveis e nos indícios de degradação, sendo maior nas extremidades das pastas em contato com o ácido que em seu centro.

4.1.4 Composição mineralógica das pastas por DRX

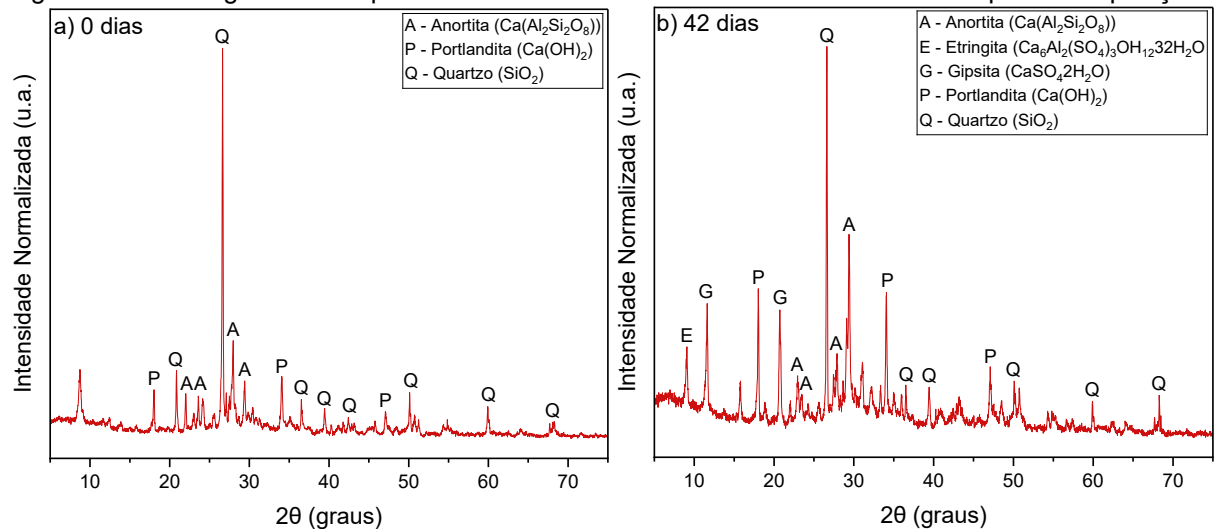
Os difratogramas das pastas foram realizados antes e após o ataque para todos os agregados. Da Figura 30 à Figura 34 estão dispostos os difratogramas referentes às pastas de cimento com os cinco agregados.

Figura 30 - Difratomogramas das pastas de cimento com calcário antes e depois da exposição



Fonte: o autor.

Figura 31 - Difratomogramas das pastas de cimento com RCD de concreto antes e depois da exposição



Fonte: o autor.

Figura 32 - Difratomogramas das pastas de cimento com granito antes e depois da exposição

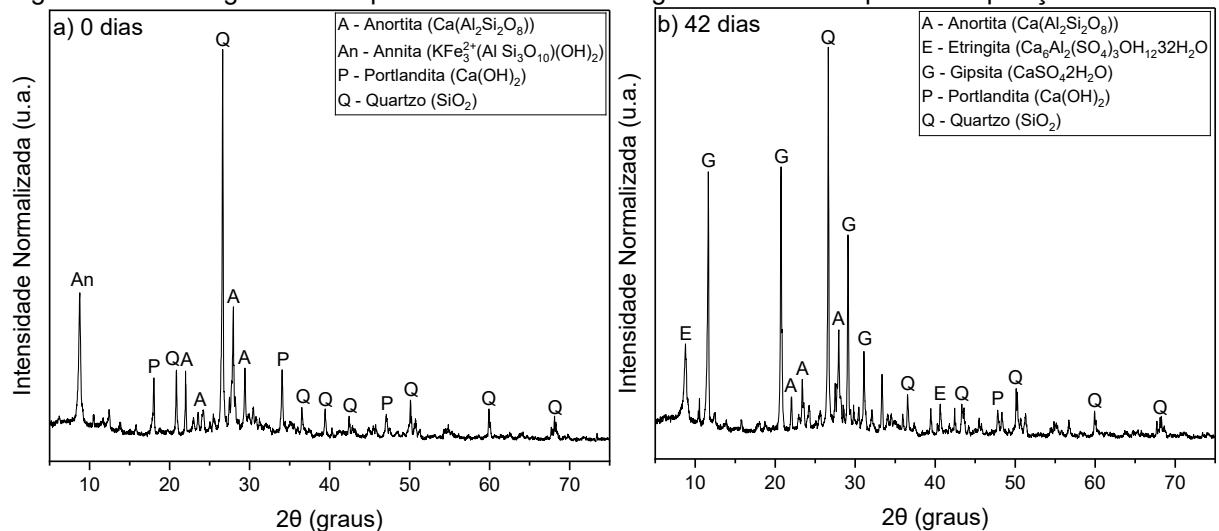
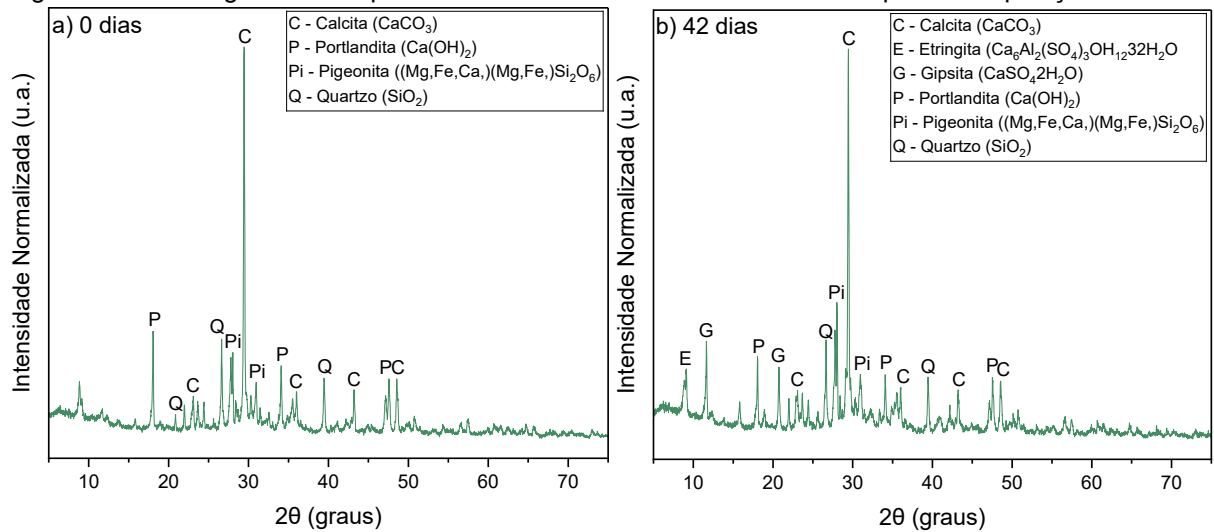
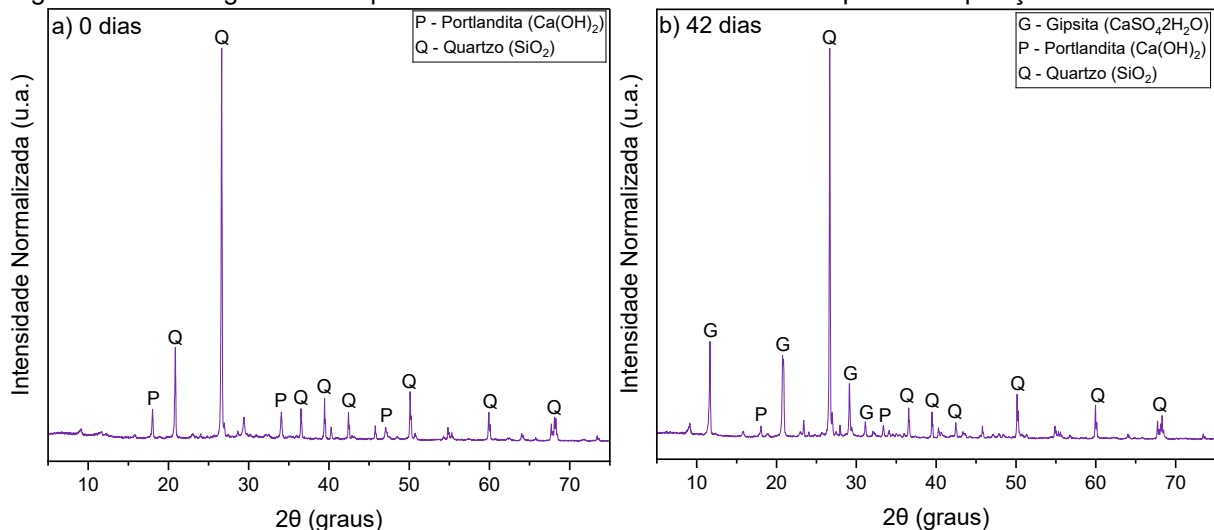


Figura 33 - Difratomogramas das pastas de cimento com diabásio antes e depois da exposição



Fonte: o autor.

Figura 34 - Difratomogramas das pastas de cimento com areia antes e depois da exposição



Fonte: o autor.

De maneira geral, todas as pastas demonstraram formação de cristais oriundos da degradação pelo ácido sulfúrico. As pastas com calcário (Figura 30) e com RCD (Figura 31) foram as que menos apresentaram diminuição nos picos de portlandita após o ataque, o que pode ser um indicativo que os cristais contendo cálcio dos agregados foram consumidos no lugar da portlandita da matriz cimentícia. Ambos apresentaram formação de gipsita e de etringita após a exposição, evidenciando o ataque e explicando a dissolução da portlandita e dos cristais dos agregados.

Em contrapartida, as pastas com granito (Figura 32) e com areia (Figura 34) não apenas tiveram redução nos picos de portlandita, mas também tiveram diversos picos de portlandita deixando de aparecer após o ataque. Unindo isso ao surgimento

de picos de gipsita para ambos os agregados e também de etringita para o granito, pode ser evidenciado o impacto causado pelo teor de óxido de cálcio nas amostras.

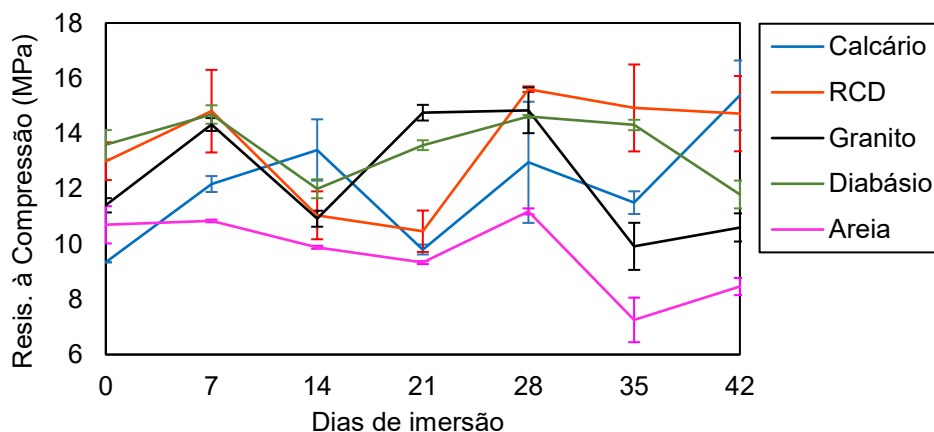
O RCD de concreto (Figura 31) se assemelha ao calcário e ao diabásio quando comparados os picos de gipsita formados após o ataque. Entretanto, para esse agregado, houve o aumento de cristais de portlandita após a exposição, fenômeno contrário do esperado quando analisadas as equações que descrevem o ataque por ácido sulfúrico (Equação 1). Futuras investigações são necessárias para estudar esse fenômeno mais aprofundadamente.

4.1.5 Resistência à compressão, tração e módulo de elasticidade dinâmico

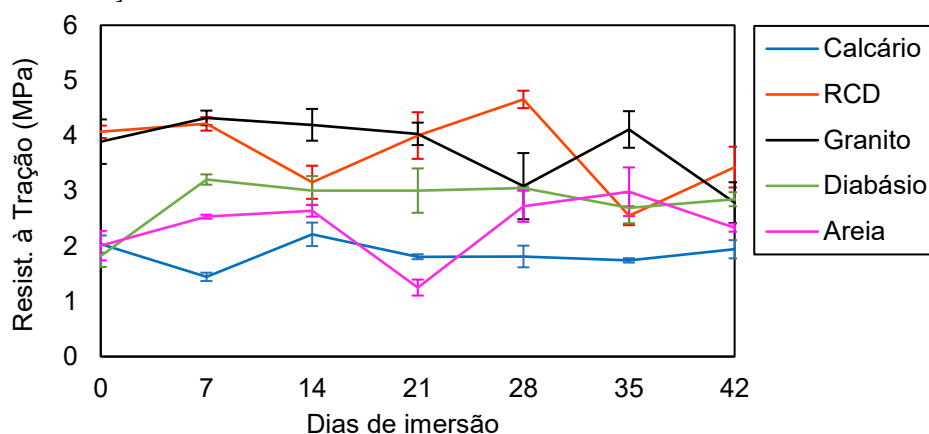
Semanalmente, cinco amostras de cada agregado foram retiradas da imersão para determinação da resistência à compressão e à tração e outras cinco permaneceram em imersão durante os 42 dias, mas foram aferidas suas velocidades de pulso ultrassônico também semanalmente para determinação do módulo de elasticidade dinâmico. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos nessa etapa.

Figura 35 - Evolução das resistências das pastas imersas em ácido sulfúrico.

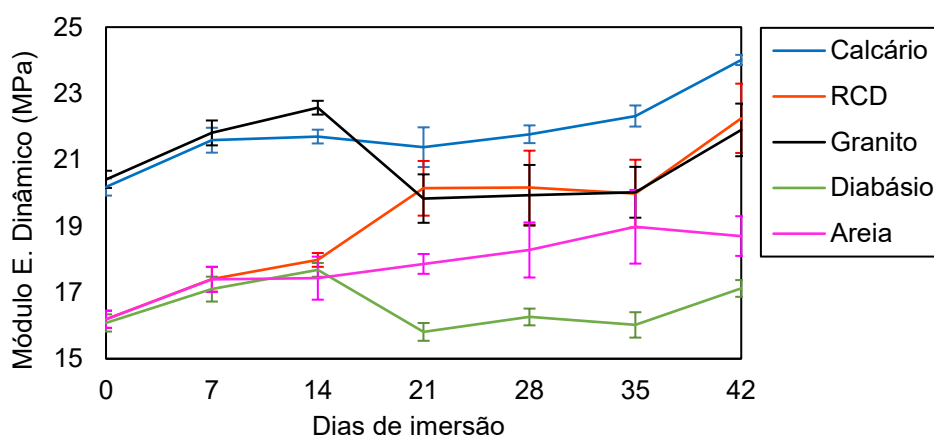
a) Resistência à compressão.



b) Resistência à tração.



c) Módulo de elasticidade dinâmico



Fonte: o autor.

Tratando inicialmente da resistência à compressão, percebe-se que nenhuma das pastas apresentou comportamento similar ao longo dos 42 dias. Segundo Chang *et al.* (2005), o comportamento esperado de um compósito cimentício é um aumento de resistência devido ao preenchimento dos poros da estrutura por cristais de gipsita e etringita, seguindo de uma redução causada pelos mesmos cristais, que continuam sendo formados a ponto de gerar um estresse interno na matriz que ocasiona fissurações na estrutura. Ao comparar com os resultados obtidos nos 42 dias de exposição ao ácido, pode ser que até o momento da última tomada de dados as pastas ainda estivessem no período de tamponamento dos poros, o que explicaria não haver uma redução significativa de resistência em nenhuma das pastas. Apenas as pastas com calcário apresentaram aumento significativo de resistência à compressão nos 42 dias. Partindo de 9,34 MPa aos 0 dias, o calcário atingiu o máximo de 15,38 MPa aos 42 dias, um aumento de 64,65% na resistência à compressão.

O possível comportamento de enchimento dos poros pode ser visto na resistência à tração. Com exceção do diabásio, após o ataque, as amostras permanecem com valores similares a seus iniciais. O diabásio apresentou um aumento significativo de resistência aos 7 dias e permaneceu constante até os 42 dias, finalizando a exposição com um aumento percentual da resistência de 38,44%, considerando o desvio padrão nessas idades.

Finalizando com o módulo de elasticidade, pode ser apontado um aumento percentual em todas as amostras, mesmo considerando o desvio padrão nas idades iniciais e finais. O menor aumento ocorreu para o granito, com 2,14%, seguido do diabásio, com 3,29%. Em seguida vem a areia com 10,21%, o calcário com 16,94% e o RCD de concreto com o maior aumento, de 29,38%. Esse aumento do módulo de elasticidade pode novamente ser atribuído ao estágio inicial de enchimento dos poros comentado por Xiao *et al.* (2016), uma vez que o preenchimento dos poros melhora as propriedades mecânicas da pasta de maneira geral, incluindo esse módulo.

4.1.6 Discussões gerais do ensaio de exposição de pastas de cimento com agregado ao ácido sulfúrico

De forma geral, pode ser verificado que o teor de óxido de cálcio do agregado tem influência no ataque ácido, uma vez que as pastas com altos teores desse óxido apresentaram menores degradações visuais que as pastas com baixos teores. Contudo, pode ser evidenciado que o cristal formado a partir desse cálcio também interfere no ataque, uma vez que o calcário, formado primariamente por dolomita, e o diabásio, formado primariamente por calcita, apresentaram resultados diferentes tanto nas análises visuais quanto na perda percentual de densidade. Analisando também os difratogramas, pode ser observado que os agregados com maiores teores de cálcio conservaram em maior grau a intensidade dos picos de portlandita após o ataque, sendo esse um indicativo de que os agregados serviram como fonte de cálcio no lugar dos cristais da matriz cimentícia.

Se por um lado os agregados com altos teores de óxido de cálcio apresentaram, de maneira geral, potencial de reduzir o ataque ácido na matriz cimentícia das pastas, os agregados com baixos teores de CaO, e, portanto, com altos teores de dióxido de silício (SiO_2) foram os mais atacados pelo ácido sulfúrico. Esse fenômeno foi associado ao fato do SiO_2 não reagir com o ácido sulfúrico no contato,

fazendo com que a matriz cimentícia seja a única fonte de cálcio para o ataque. Nesse caso, o fator que influencia em maior grau a cinética do ataque é a barreira física criada pelos grãos dos agregados. Portanto, agregados com melhores empacotamentos de partículas conseguem reduzir com mais eficiência o ataque ácido.

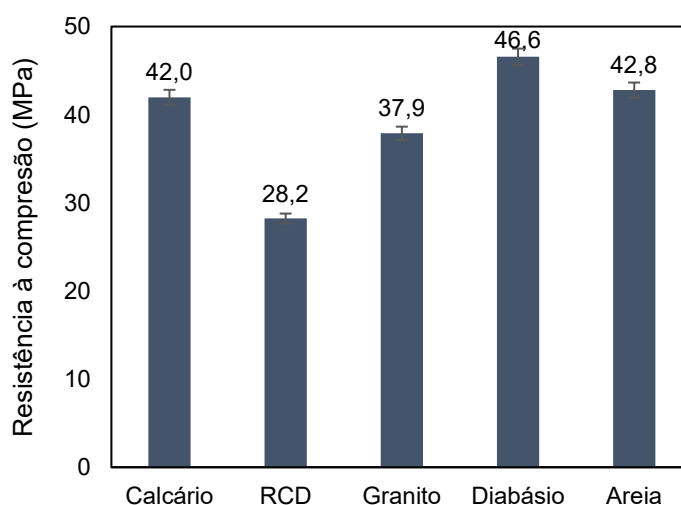
4.2 ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ÍONS SULFATO

Nessa etapa, amostras de concreto foram submetidos ao ensaio de migração de sulfatos com utilização de sulfato de sódio e de magnésio. O ensaio teve duração 30 dias, onde foi anotada diariamente a condutividade do compartimento anódico e posteriormente correlacionado com a concentração de sulfatos de desse compartimento.

4.2.1 Resistência à compressão aos 21 dias

Tratando inicialmente da resistência à compressão dos concretos, foi determinada a resistência de dois corpos de prova cilíndricos aos 21 dias de cura (Figura 36). A análise se restringe à comparação da resistência apenas entre os agregados, não sendo repetido ao longo do ensaio de migração.

Figura 36 - Resistência à compressão dos corpos de prova de concreto aos 21 dias de cura



Fonte: o autor.

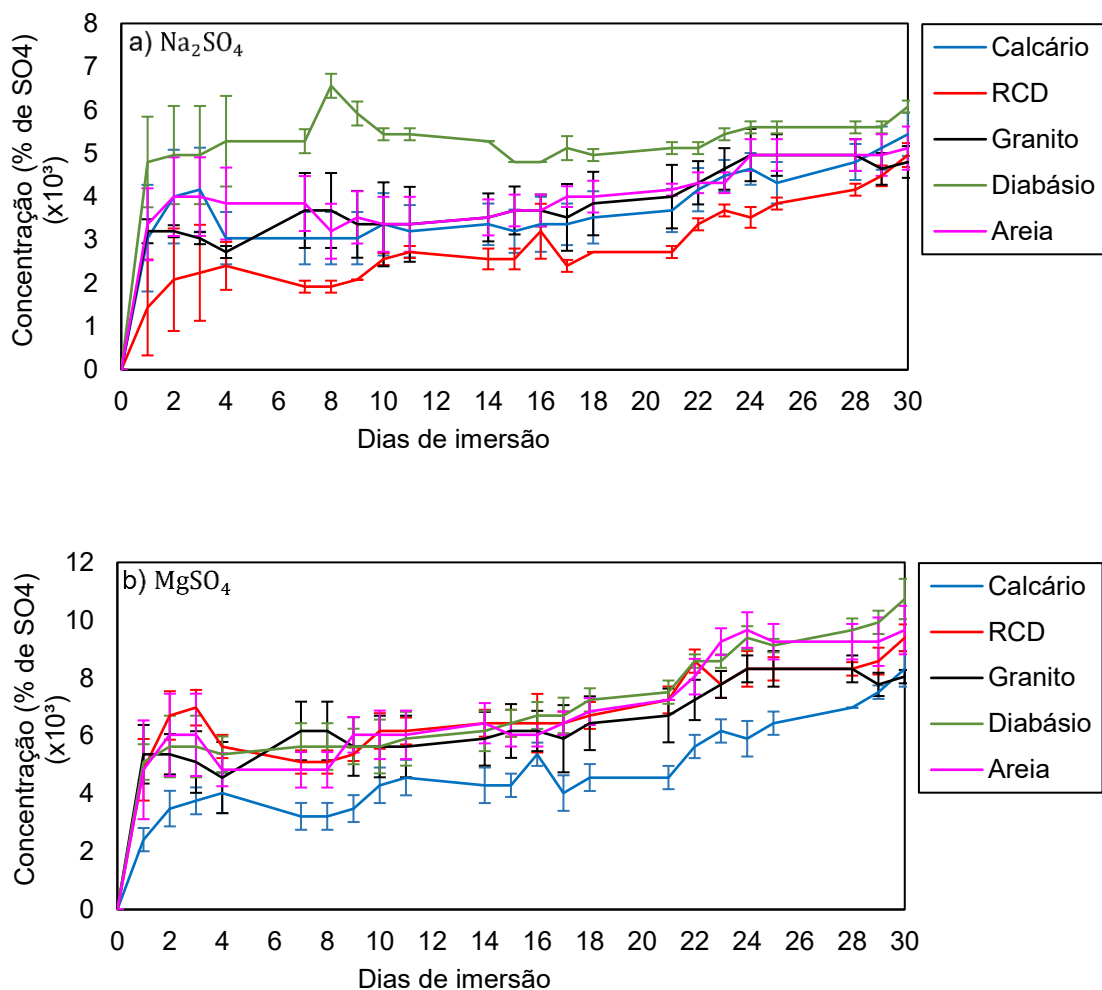
Comparando a resistência dos cinco agregados, torna-se evidente que o RCD de concreto apresenta a menor resistência à compressão que os demais. Essa menor

resistência pode ser associada à maior porosidade que o agregado reciclado propicia ao concreto (Evangelista *et al.*, 2015). Ademais, o agregado calcário, o diabásio e a areia apresentaram valores superiores a 40 MPa, e o granito uma leve diminuição em relação a esses três, ainda sim estando 9,7 MPa acima do RCD de concreto.

4.2.2 Concentração de sulfato do ensaio de migração

A concentração de sulfatos no compartimento anódico foi obtida através da correlação com a condutividade elétrica da água destilada. Os dados foram separados pela solução de sulfato, sendo a Figura 37a para o sulfato de sódio e a Figura 37b para o sulfato de magnésio.

Figura 37 - Concentração de sulfato no compartimento anódico no ensaio de migração de sulfatos



Fonte: o autor.

Começando pelo sulfato de sódio (Figura 37a), pode ser observado um elevado desvio padrão nas idades iniciais, o que acaba unindo os valores da maioria

dos agregados e impedindo que comparações possam ser feitas entre eles. Uma observação que pode ser feita mesmo considerando o desvio padrão é a elevada concentração do diabásio em relação ao RCD durante todos os dias do ensaio. Para dois intervalos de tempo, o RCD de concreto apresenta-se isolado abaixo dos demais agregados, sendo os intervalos entre os dias 7 e 9 e entre os dias 17 e 28.

Comparando a evolução da concentração dos dois sulfatos, fica evidente que o sulfato de magnésio apresentou uma concentração maior que o sulfato de sódio. Isso se deve, segundo Brekailo (2020), à mobilidade iônica do magnésio ser maior que a do sódio. Mobilidade iônica é uma constante que relaciona a velocidade de deslocamento de um íon em um solvente quando aplicado um campo elétrico. Os valores dessa constante em água à 25°C são de $5,55 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ para o magnésio e de $5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ para o sódio.

O mesmo padrão da junção das concentrações dos agregados impedindo sua comparação ocorre para o sulfato de magnésio (Figura 37b). Dessa vez, os agregados que estão na mesma zona de valores são o RCD, granito, diabásio e a areia. Apenas o calcário se separa dos demais, estando abaixo desses nos intervalos de tempo de 1 a 2 dias, 7 a 9 dias, no dia 15 e dos dias 18 a 28.

Assim como no ataque por ácido sulfúrico, o teor de óxido de cálcio isoladamente não pode descrever o comportamento dos concretos expostos ao ataque externo por sulfatos. Como discutido por Girardi e Maggio (2011), a calcita (CaCO_3) consegue reagir com o sulfato mais facilmente que a dolomita ($\text{CaMg}((\text{CO}_3)_2)$), o que faz com que agregados com maiores teores de dolomita sejam menos resistentes ao sulfato que agregados com calcita, mesmo ambos sendo uma fonte de cálcio para o ataque.

Essa lógica descrita acima pode ser uma das explicações possíveis para que o diabásio tenha apresentado uma maior concentração de sulfatos para o sulfato de sódio (Figura 37a), uma vez que o pico principal identificado nesse agregado foi de calcita. Mesmo o agregado calcário sendo o com maior teor de óxido de cálcio (CaO), sua composição mineralógica é primariamente de dolomita, o que explicaria sua maior resistência ao sulfato representada pela menor concentração de sulfatos para o sulfato de magnésio (Figura 37b).

Outro ponto a ser destacado no diabásio foi a maior concentração de sulfatos para o sulfato de sódio. Com o que foi discutido até o momento, o esperado seria que o diabásio apresentasse essa concentração em menor valor que os agregados

silicosos, situação que não aconteceu, como pode ser observado na Figura 37a. Beddoe e Dorner (2005) atribuem esse efeito ao tamanho dos agregados de calcita. Quando a calcita é disposta na amostra em partículas pequenas (no caso das pastas de cimento e agregado), a dissolução do agregado cria uma camada de passivação do ácido que impede que esse penetre na matriz cimentícia, mas se o agregado for encontrado em partículas maiores, o ácido circunda o agregado, que agora atua como um transportado do ácido a camadas mais internas da amostras (Beddoe; Dorner, 2005).

5 CONCLUSÕES

A presente pesquisa, com objetivo de analisar a influência da origem mineralógica dos agregados em matrizes cimentícias expostas ao ataque por ácido sulfúrico e ao ataque externo por sulfatos trouxe contribuições que podem ser consideradas pertinentes para o tema.

Inicialmente, tratando do ensaio de exposição ao ácido sulfúrico, foi possível concluir que a diminuição do tamanho e a escovação das amostras de fato agem como intensificadores do ataque, uma vez que foi possível verificar um estado elevado de degradação das amostras em 42 dias de ataque, com 1% de ácido. Dos ensaios aplicados para caracterizar o ataque, a resistência à compressão e à tração não se mostraram efetivos para descrever o ataque (pelo menos no período aplicado nesse teste) devido às grandes variações nos valores obtido, que elevaram o desvio padrão e impediram que comparações fossem feitas entre os agregados. Tratando desses agregados, foi possível confirmar a hipótese de que agregados com maiores teores de óxido de cálcio apresentariam melhores resultados em reduzir o ataque na matriz cimentícia, uma vez que esses agregados foram os que apresentaram menores perdas de densidade após os 42 dias e foram os que visualmente menos sofreram alterações. Contudo, apenas esse teor não explica o diabásio ter apresentado uma degradação mais acentuada que o calcário. A explicação para esse fenômeno pode estar nos cristais originados pelo cálcio desses agregados. O diabásio é composto primariamente por calcita, um composto que possibilita maior difusão de íons pela amostra em comparação com a dolomita, cristal presente no agregado calcário.

Pesquisas futuras se veem necessárias para explorar o efeito do tamanho das partículas e do empacotamento para verificar se esses índices tiveram interferência nas pastas estudadas. Também, a pesquisa se baseou em pastas, podendo ser aplicada em argamassas e concretos, visando ampliar a pesquisa desses agregados.

Do ensaio de migração de sulfato, foi possível verificar que mesmo o ataque por ácido sulfúrico e o ataque externo por sulfatos compartilham o íon SO_4^{2-} , há diferenças no impacto dos diferentes agregados. Para o ataque externo por sulfatos, a lógica geral de que maiores teores de CaO acarretariam em uma maior resistência não se aplica. Pode ser observado que mesmo tendo altos teores de CaO , o calcário e o diabásio apresentaram resultados opostos, com o diabásio tendo altos valores de concentração de sulfatos no compartimento anódico para o sulfato de sódio e o

calcário baixos valores dessa concentração para o sulfato de magnésio. Esse efeito antagônico do cálcio pode ser explicado por dois fatores principais, um deles sendo a maior difusão de íons propiciada pela calcita em relação à dolomita, e o outro o tamanho do agregado. Como no ensaio de migração os agregados eram maiores que os agregados pulverizados nas pastas, a degradação foi intensificada. Isso se deve ao efeito transportador de íons que as partículas maiores possibilitam, uma vez que no contato com a solução, apenas sua superfície é degradada, criando um caminho facilitado para a entrada de íons na matriz cimentícia.

Pesquisas futuras para os sulfatos podem se pautar na definição do coeficiente de difusão no ensaio de migração e possivelmente uma comparação com a degradação por imersão nessas soluções. Também, aprofundar-se na cristalografia dos agregados, utilizando mais variações de água/cimento nesses agregados.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, M.; BERTRON, A.; DE BELIE, N. (EDS.). **Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. v. 10.

ALYAMI, M. H. *et al.* Potential accelerated test methods for physical sulfate attack on concrete. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116920, dez. 2019.

ARIFFIN, M. A. M. *et al.* Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 80–86, jun. 2013.

BAI, H.; LI, Y.; DAI, D. Study on the Durability of Recycled Powder Concrete against Sulfate Attack under Partial Immersion Condition. **Journal of Renewable Materials**, v. 10, n. 11, p. 3059–3078, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C 597 - Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete**. West Conshohocken: ASTM, 2016.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 83978 - **Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido - Método multirrégimen**. Madrid: AENOR, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16889 – Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738 - Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118 - Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7221 - Agregados para concreto – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8802 – Concreto Endurecido – Determinação da velocidade de Propagação de Onda Ultrassônica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019b.

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: ABNT, 2005.

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

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: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15630 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

BARTKO, K. 61 Avenue intersection's closure due to massive sinkhole extended to end of July. **Global News**, 24 mar. 2021. Disponível em: <<https://globalnews.ca/news/7717109/edmonton-epcor-61-avenue-intersection-sinkhole-july/>>. Acesso em: 27 ago. 2024

BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 7, p. 1070–1084, jul. 2007.

BEDDOE, R. E.; DORNER, H. W. Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 12, p. 2333–2339, dez. 2005.

BENCH, A. Massive 23-metre hole discovered in south Edmonton, road repairs will take 'several months': EPCOR. **Global News**, 19 out. 2020. Disponível em: <<https://globalnews.ca/news/7406568/massive-hole-61-avenue-109-street-edmonton/>>. Acesso em: 27 ago. 2024

BREKAILO, F. **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**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.

BREKAILO, F.; PEREIRA, E.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Calculation of Sulfate Diffusion Coefficients of Concrete Based on Migration Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 35, n. 11, p. 04023404, nov. 2023.

CASELLES, L. D. *et al.* Behavior of calcined clay based geopolymers under sulfuric acid attack: Meta-illite and metakaolin. **Construction and Building Materials**, 2023.

CHANG, Z.-T. *et al.* Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1486–1494, ago. 2005.

DE BELIE, N. *et al.* Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 12, p. 2223–2236, dez. 2004.

DE BELIE, N.; MONTENY, J.; TAERWE, L. Apparatus for accelerated degradation testing of concrete specimens. 2001.

EŠTOKOVA, A. *et al.* Study of the Deterioration of Concrete Influenced by Biogenic Sulphate Attack. **Procedia Engineering**, 2012.

ESTOKOVA, A.; SMOLAKOVA, M. INFLUENCE OF SULFURIC ACID ATTACK ON CONCRETE WITH INDUSTRIAL WASTE. **Elektronički časopis građevinskog fakulteta Osijek**, p. 24–30, 23 dez. 2018.

EVANGELISTA, L. *et al.* Physical, chemical and mineralogical properties of fine recycled aggregates made from concrete waste. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 178–188, jul. 2015.

GIBSON, C. Fiberglass pipe from Dubai needed to repair massive hole in south Edmonton sewer line. **Global News**, 2 dez. 2020. Disponível em: <<https://globalnews.ca/news/7497273/edmonton-61-avenue-sinkhole-dubai-pipe/>>. Acesso em: 27 ago. 2024

GIRARDI, F.; MAGGIO, R. D. Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 276–285, fev. 2011.

GODINHO, J. P. Efeito de cristalizantes na durabilidade do concreto armado submetido ao ataque por ácido sulfúrico biogênico gerado em estação municipal de tratamento de esgotos sanitários. 2023.

HOPPE FILHO, J. *et al.* Degradação do concreto de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) por ácido sulfúrico biogênico. **Revista ALCONPAT**, v. 4, n. 2, p. 84–96, 30 maio 2014.

HUBER, B. *et al.* Evaluation of concrete corrosion after short- and long-term exposure to chemically and microbially generated sulfuric acid. **Cement and Concrete Research**, v. 94, p. 36–48, abr. 2017.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 3, p. 241–254, mar. 2009.

IRICO, S. *et al.* Severe Sulfuric Acid Attack on Self-Compacting Concrete with Granulometrically Optimized Blast-Furnace Slag-Comparison of Different Test Methods. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1431, 21 mar. 2020.

LIU, F. *et al.* Study on the Deterioration of Concrete under Dry–Wet Cycle and Sulfate Attack. **Materials**, v. 13, n. 18, p. 4095, 15 set. 2020.

LIU, S. *et al.* Experimental study on bonding performance of GFRP bars-recycled aggregate concrete under sulfate attack environment. **Construction and Building Materials**, v. 379, p. 131231, maio 2023.

LIU, Z. *et al.* Chemical sulfate attack performance of partially exposed cement and cement+fly ash paste. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 230–237, mar. 2012.

MADRASZEWSKI, S.; SIELAFF, A. M.; STEPHAN, D. Acid attack on concrete – Damage zones of concrete and kinetics of damage in a simulating laboratory test method for wastewater systems. **Construction and Building Materials**, v. 366, p. 130121, fev. 2023.

MAKHLOUFI, Z. *et al.* Resistance of limestone mortars with quaternary binders to sulfuric acid solution. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 497–504, jan. 2012.

MASSAAD, G. *et al.* Do the geometry and aggregates size influence external sulfate attack mechanism? **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 778–789, dez. 2017.

MEDEIROS, M. H. F. D. *et al.* Ensaio de migração de cloretos para concreto: influência do número de fatias extraídas. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 4, p. 475–481, dez. 2012.

MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 136–143, ago. 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. 3rd ed ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Diagnóstico Temático: Serviços de Água e Esgoto: Gestão Administrativa e Financeira**. Ano de referência 2021. Brasília: Ministério das Cidades, mar. 2023.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* A review of cement–superplasticizer interactions and their models. **Advances in Cement Research**, v. 12, n. 4, p. 153–161, out. 2000.

MONTENY, J. *et al.* Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1359–1365, set. 2001.

MORI, T. *et al.* Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes. **Water Research**, v. 26, n. 1, p. 29–37, jan. 1992.

NADELMAN, E. I.; KURTIS, K. E. Durability of Portland-limestone cement-based materials to physical salt attack. **Cement and Concrete Research**, v. 125, p. 105859, nov. 2019.

NEHDI, M. L.; SULEIMAN, A. R.; SOLIMAN, A. M. Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 42–53, out. 2014.

ROY, D. M.; ARJUNAN, P.; SILSBEE, M. R. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 12, p. 1809–1813, dez. 2001.

SENHADJI, Y. *et al.* Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder Technology**, v. 254, p. 314–323, mar. 2014.

SIAD, H. *et al.* Effect of glass powder on sulfuric acid resistance of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 163–173, jun. 2016.

SINGH, R. P. *et al.* Durability assessment of fly ash, GGBS, and silica fume based geopolymer concrete with recycled aggregates against acid and sulfate attack. **Journal of Building Engineering**, v. 82, p. 108354, abr. 2024.

WANG, Y. *et al.* MAGNESIUM SULFATE ATTACK RESISTANCE OF SCM-MODIFIED CEMENT-BASED MATERIALS. **Ceramics - Silikaty**, p. 207–214, 12 jun. 2021.

WU, L.; HU, C.; LIU, W. V. Effects of pozzolans on acid resistance of shotcrete for sewer tunnel rehabilitation. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 8, n. 1, p. 55–77, 2 jan. 2019.

WU, L.; HUANG, G.; LIU, W. V. Methods to evaluate resistance of cement-based materials against microbially induced corrosion: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Composites**, v. 123, p. 104208, out. 2021.

WU, M. *et al.* Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117813, abr. 2020.

XIAO, J. *et al.* Investigation on effect of aggregate on three non-destructive testing properties of concrete subjected to sulfuric acid attack. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 486–495, jul. 2016.

ZHANG, M. *et al.* Mechanical Properties and Service Life Prediction of Modified Concrete Attacked by Sulfate Corrosion. **Advances in Civil Engineering**, v. 2018, p. 1–7, 2018.