



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CARLOS HUMBERTO LAZARI

**DURABILIDADE DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM  
INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA, METACAULIM E SÍLICA  
ATIVA FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO**

---

Londrina  
2023

CARLOS HUMBERTO LAZARI

DURABILIDADE DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM  
INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA, METACAULIM E SÍLICA  
ATIVA FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Berenice Martins Toralles

Londrina  
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Lazari, Carlos Humberto Lazari.

DURABILIDADE DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA, METACAULIM E SÍLICA ATIVA FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO / Carlos Humberto Lazari Lazari. - Londrina, 2023.  
146 f. : il.

Orientador: Berenice Martins Toralles Toralles.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Sulfato de sódio - Tese. 2. nanossílica - Tese. 3. metcaulim - Tese. 4. argamassa - Tese. I. Toralles, Berenice Martins Toralles. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

CARLOS HUMBERTO LAZARI

DURABILIDADE DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM  
INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA, METACAULIM E SÍLICA  
ATIVA FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Berenice Martins Toralles  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Eduardo Inocente Jussiani  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Francisco Cláudio Morato Leite  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Juarez Hoppe Filho  
Universidade Federal do Oeste da Bahia - UFOB

Londrina, 24 de março de 2023.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades que sempre me foram proporcionadas, pelo privilégio de poder estudar em uma das melhores universidades do país. Ao meu anjo da guarda, que me guia e me protege sempre, e a todas as forças que me acompanham e me ajudam com o devido discernimento em minhas decisões.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Berenice Martins Toralles, pelos conhecimentos compartilhados, pela orientação extraordinária, pelo tempo disponibilizado, pela paciência e dedicação para com o meu trabalho e pela compreensão quanto às situações pessoais e profissionais, sobretudo em época de pandemia. Sempre a terei como exemplo profissional e fonte de inspiração.

À minha família, responsável pela pessoa que me tornei, pelo apoio emocional e financeiro. Ao meu pai, José, que sempre me incentivou e me guiou pelo melhor caminho. Ao meu cunhado André, pelos conhecimentos compartilhados e pela companhia.

Às minhas duas irmãs, Gisele e Josiane, pelo apoio e encorajamento a enfrentar qualquer barreira, pela compreensão, e por serem meus maiores exemplos e minha fortaleza.

Ao Caio Trucolo por sempre estar presente e disponível em cada momento. À Monique Filgueiras, amiga fiel e companheira que levarei para o resto da vida. Ao David Baldon, pelo auxílio durante a pesquisa, pelo conhecimento compartilhado, pelas dúvidas sanadas e pela prontidão em sempre ajudar.

À CAPES, pela bolsa fornecida durante o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Alexandre Urbano pela disponibilidade para realização do ensaio de DRX.

Ao professor Eduardo Inocente Jussiani, pela realização dos ensaios de Microtomografia e pela disponibilidade e prontidão em tomar as leituras e auxiliar com análises.

Ao professor Avacir Casanova Andrello, pela disponibilidade para realização dos ensaios de Porosimetria. Ao técnico do laboratório de Microscopia, Osvaldo, pela disponibilidade em tomar medidas e imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura, com qualidade excepcional.

Ao professor Francisco Morato, pela excepcional prontidão em resolver qualquer detalhe necessário no laboratório de materiais.

Ao meu cunhado, Edson, (*in memorian*) e minha mãe Maria (*in memorian*) que partiram em meio ao desenvolvimento deste trabalho. Edson foi aquele responsável por me apresentar a Engenharia, incentivar a me especializar na área e sempre a fazer o melhor sob qualquer perspectiva, reconhecendo cada conquista que obtive. Minha mãe, Maria por ser a mulher mais forte e extraordinária que já conheci, por toda a experiência e o caráter que moldou ao me criar e por ser a maior incentivadora a seguir meus sonhos.

*“Há um tempo em que é preciso abandonar roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”*

*Fernando Teixeira de Andrade*

LAZARI, Carlos Humberto. **Durabilidade de materiais cimentícios com incorporação de nanossílica, metacaulim e sílica ativa frente ao ataque por sulfato de sódio**. 2023. 146 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

### RESUMO

O concreto é reconhecido por ser o material mais utilizado no ramo de construções civis, entretanto, deve-se priorizar também que a vida útil desse material deva ser relativamente extensa, atendendo critérios de segurança e de funcionalidade. Dentre os agentes agressivos que atacam o concreto, temos a ação de ácidos, cloretos e sulfatos. Indústrias de fertilizantes, sistemas de tubulação de esgoto, estações de tratamento de esgoto, se encontram sob permanente exposição agressiva a sulfatos, que proporciona a formação de agentes agressivos secundários, como ácido sulfúrico biogênico. Os íons sulfatos presentes nos resíduos de esgoto, dentre outras fontes, reagem com produtos de hidratação disponíveis na matriz cimentícia do concreto, gerando produtos expansivos, como etringita secundária e gipsita, que passam a deteriorar o material através de tensões internas, promovendo a fissuração do mesmo. Visando a mitigação de tais fenômenos, uma das possibilidades mencionadas por variados autores é a utilização de adições minerais, sobretudo pozolanas, que atuam de maneira a preencher os vazios capilares de maneira física, e também proporcionam a geração de compostos hidratados secundários, que atuam de maneira a preencher os poros intersticiais, por reações químicas. Dessa forma, o foco do trabalho gira em torno da análise de materiais cimentícios com diferentes adições minerais e diferentes teores de incorporação por substituição, de forma unitária e associada. Dentre os materiais estudados, tem-se a referência/unitário (cimento), binário (cimento + metacaulim [8%], cimento + sílica ativa [8%], cimento + nanossílica [0,5%]), ternário (cimento + metacaulim [8%] + sílica ativa [8%]) e quaternário (cimento + metacaulim [8%] + sílica ativa [8%] + nanossílica [0,5%]). Amostras foram elaboradas e divididas em dois grupos de cura, o primeiro com água saturada com cal e o segundo com sulfato de sódio. Foram realizados ensaios na macro e microestrutura após período de exposição em ambas. De forma sucinta, os resultados obtidos possibilitaram conhecer de forma mais específica o comportamento das argamassas em questão. Na resistência à compressão as únicas amostras que apresentaram decréscimo na resistência foram as binárias com metacaulim e sílica ativa e a argamassa ternária. Quanto à variação de massa, as argamassas ternária e quaternária foram as que apresentaram menor variação de massa, indicando menor suscetibilidade à ação de íons sulfatos. Nas análises por DRX, temos que a argamassa quaternária foi a única que apresentou teores próximos de etringita e hidróxido de sódio para as amostras curadas em solução de sulfato e água saturada com cal, possibilitando a atribuição de tal comportamento à reduzida quantidade de compostos para reação com íons sulfatos.

Palavras-chave: Sulfato de sódio, argamassa, nanossílica, sílica ativa, metacaulim.

LAZARI, Carlos Humberto. **Durability of cementitious materials incorporating nanosilica, metakaolin and silica fume against attack sodium sulfate attack**. 2023. 146 pages. Dissertation (Master in Civil Engineering) – State University of Londrina, Londrina, 2023.

## ABSTRACT

Concrete is recognized for being the most used material in the field of civil construction, however, it should also be prioritized that the useful life of this material should be relatively long, complying with safety and functionality criteria. Among the aggressive agents that attack concrete, we have the action of acids, chlorides and sulfates. Fertilizer industries, sewage piping systems, sewage treatment plants, are under permanent aggressive exposure to sulfates, which provides the formation of secondary aggressive agents, such as biogenic sulfuric acid. Sulphate ions present in sewage residues, among other sources, react with hydration products available in the cementitious matrix of concrete, generating expansive products, such as secondary ettringite and gypsum, which begin to deteriorate the material through internal stresses, promoting cracking of the concrete. same. Aiming at mitigating such phenomena, one of the possibilities mentioned by various authors is the use of mineral additions, especially pozzolans, which act in a way to physically fill the capillary voids, and also provide the generation of secondary hydrated compounds, which act in a similar way to fill the interstitial pores, by chemical reactions. Thus, the focus of the research revolves around the analysis of cementitious materials with different mineral additions and different levels of incorporation, in a unitary and associated way. Among the materials studied, there are the reference/unitary (cement), binary (cement + metakaolin [8%], cement + silica fume [8%], cement + nanosilica [0.5%]), ternary (cement + metakaolin [8%] + silica fume [8%]) and quaternary (cement + metakaolin [8%] + silica fume [8%] + nanosilica [0.5%]). Samples were prepared and divided into two curing groups, the first with water and the second with sodium sulfate. Assays were developed on the macro and microstructure after the exposure period in both. Briefly, the results obtained made it possible to know more specifically the behavior of the mortars in question. In terms of compressive strength, the only samples that showed a decrease in resistance were the binary ones with metakaolin and silica fume and the ternary mortar. As for the mass variation, the ternary and quaternary mortars showed the lowest mass variation, indicating less susceptibility to the action of sulfate ions. In XRD analyses, the quaternary mortar was the only one that presented levels close to ettringite and sodium hydroxide for samples cured in sulfate solution and water saturated with lime, allowing the attribution of such behavior to the reduced amount of compounds for reaction with sulfate ions.

Keywords: Sodium sulfate, mortar, nanosilica, silica fume, metakaolin.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1	Questão de Pesquisa	19
1.2	Objetivos	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
1.3	Delimitação de pesquisa	19
1.4	Contribuição Esperada	20
1.5	Estrutura do Trabalho	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
2.1	Definição dos Termos de Busca	21
2.2	Ataque por Sulfatos em Materiais Cimentícios	23
2.2.1	Reações químicas no ataque por sulfatos	24
2.2.2	Deterioração em tubulações de esgoto	25
2.2.3	Controle de ataque por sulfato	27
2.3	Influência dos agentes agressivos em Materiais cimentícios com Nanossílica, Sílica ativa e Metacaulim	29
2.4	Análise Microestrutural dos Produtos Formados Durante o Ataque por Sulfatos	29
2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
2.4.2	Termogravimetria – TG/DTG	35
2.4.3	Difratometria por raios X - DRX	39
2.5	Influência da Incorporação de Nanossílica, Sílica Ativa e Metacaulim nas Propriedades Físico-Mecânicas Após o Envelhecimento em Solução de Sulfatos	43
2.5.1	Variação de resistência à compressão de materiais cimentícios com nanossílica, sílica ativa e metacaulim	43
2.5.2	Porosidade de compósitos binários com nanossílica, sílica ativa e metacaulim	57
2.5.2.1	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	57
2.5.2.2	Microtomografia Computadorizada de Raios-X ( $\mu$ -CT)	58
2.5.3	Variação de massa em compósitos binários com nanossílica, sílica ativa e metacaulim	63
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>67</b>
3.1	Materiais	67
3.1.1	Cimento	67
3.1.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.1.2	Nanossílica	69
3.1.2.1	Caracterização das Nanopartículas de sílica	69

3.1.3	Sílica ativa .....	71
3.1.3.1	Caracterização das partículas de sílica ativa.....	71
3.1.4	Metacaulim.....	72
3.1.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de metacaulim.....	73
3.1.5	Agregado miúdo.....	73
3.1.6	Aditivo Superplastificante .....	74
3.1.7	Água.....	75
3.1.8	Sulfato de Sódio.....	75
3.2	Métodos.....	76
3.2.1	Traço de Dosagem.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
3.2.2	CrITÉrios para Seleção das Argamassas do Estudo.....	79
3.2.3	Preparo dos corpos de prova .....	81
3.2.4	Quantitativo dos materiais utilizados na elaboração dos corpos de prova.....	81
3.2.5	Procedimentos de mistura e moldagem dos corpos de prova .....	82
3.2.6	Definição dos Agentes Agressivos para definição dos ensaios .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
3.2.6.1	Ataque por sulfato de sódio.....	83
3.2.7	Nomenclatura dos materiais cimentícios estudados.....	85
3.2.7.1	Testes e ensaios realizados .....	86
3.2.8	Planejamento Experimental dos ensaios pós ataque por sulfatos .....	89
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>96</b>
4.1	Propriedades no Estado Fresco.....	96
4.2	Propriedades no Estado Endurecido .....	97
4.2.1	Resultados da Macroestrutura .....	97
4.2.1.1	Variação de resistência à compressão decorrente do ataque por sulfato.....	97
4.2.1.2	Variação de massa .....	104
4.2.1.3	Módulo de Elasticidade Dinâmico .....	107
4.2.2	Resultados da Microestrutura .....	109
4.2.2.1	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	109
4.2.2.2	Microtomografia computadorizada de Raios X.....	116
4.2.2.3	Difratometria por Raio-X.....	122
4.2.2.4	Termogravimetria – TG/DTG.....	126
4.2.2.5	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	128
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>132</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>134</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pontos de análise da parede do reator (A) e do topo de cobertura da laje (B).....	27
Figura 2 - Imagens MEV da argamassa de referência e das unidades com 3% de nanossílica de dimensões 10nm (b) e de 50nm (c) após período de 12 meses de imersão em solução de sulfatos.....	30
Figura 3 - Imagens MEV de pastas de referência (a e b), pastas com 5% de SA expostas a solução de sulfato (c e d) e pastas com 5% de SA curada em água (e e f).....	31
Figura 4 - Imagem de MEV de argamassa com 10% de sílica ativa após período de 180 dias em exposição a sulfatos.....	32
Figura 5 - Imagem de MEV e espectro do composto observado em uma argamassa de referência.....	33
Figura 6 - Micrografia de argamassas de referência (a) e argamassa com 10% de sílica ativa (b) após exposição a sulfatos.....	33
Figura 7 - Imagem MEV de argamassa com incorporação de metacaulim após 300 dias de exposição a sulfato.....	34
Figura 8 - Curva de TG/DTG das amostras de Zhu et al. (2020) com a) 0% SA e b) 10% SA após a exposição à sulfatos por 12 meses.....	37
Figura 9 - Teor total de hidróxido de cálcio presente nas pastas hidratadas.....	38
Figura 10 -Fases hidratadas identificadas por meio de DRX em argamassas com nanossílica expostas a sulfatos.....	40
Figura 11 - DRX de pastas com incorporação de sílica ativa após cura por 12 meses em sulfatos (a) e em água (b).....	41
Figura 12 - Difractogramas de argamassas de referência e com sílica ativa após 510 dias de exposição a sulfatos.....	41
Figura 13 - Difractogramas de pastas com incorporação de metacaulim aos 30 e 150 dias de exposição em ciclos.....	42
Figura 14 - Queda percentual de resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Huang et al (2020).....	45
Figura 15 - Relação de redução da resistência à compressão de amostras com incorporação de NS e SA expostas à solução de sulfatos a 5% por 180 dias.....	46
Figura 16 - Resistência à compressão de argamassas do estudo de Ghafoori et al. (2018).....	47
Figura 17 - Variação de resistência à compressão de argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa após exposição a sulfato de sódio.....	48
Figura 18 - Desempenho da resistência à compressão da pesquisa de Lv et al. (2020) após cura inicial de 28 dias em água.....	48

Figura 19 - Redução da resistência à compressão de argamassas de referência e com sílica ativa da pesquisa de Jo et al. (2019) .....	49
Figura 20 - Resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Benli, Karatas e Gurses (2017) frente ao ataque por sulfato de magnésio.....	50
Figura 21 - Perda de resistência à compressão das argamassas da pesquisa de Aye e Oguchi (2011). .....	51
Figura 22 - Perda de resistência à compressão de argamassas do estudo de Al-Dulaijan(2007). .....	52
Figura 23 - Variação de resistência das argamassas de Dong et al. (2022) durante ataque por sulfato de sódio .....	53
Figura 24 - Resistência à compressão de argamassas com MC de Arreola Sanchez et al. (2019). .....	54
Figura 25 - Desempenho mecânico das argamassas com MC da pesquisa de Khater (2010)....	55
Figura 26 - Resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Khatib e Wild (1998) após exposição por 520 dias a sulfato de sódio .....	55
Figura 27 - Volume de intrusão acumulada do ensaio de PIM em argamassas com NS da pesquisa de Lv et al. após 12 meses de exposição a solução de sulfato de sódio (2020) .....	57
Figura 28 - Valores de porosidade das amostras de pastas da pesquisa de Hou et al. (2019) ...	58
Figura 29 - Percentual de poros aos 7 e 28 dias de idade das amostras de (a) Referência e (b) 0,5% de NS da pesquisa de Nogueira (2019).....	59
Figura 30 - Percentual por faixa de poros dos compósitos binários, ternários e quaternários da pesquisa de Baldon (2021).....	60
Figura 31 - Imagens de Microtomografia - $\mu$ CT de pontos de aglomeração de sílica ativa em pastas de cimento.....	61
Figura 32 - Distribuição de poros das amostras de a) 40x40x160 e b) 20x20x160 da pesquisa de Suma et al. (2020) após imersão em sulfato de sódio por 518 dias .....	62
Figura 33 - Gráfico de perda de massa de argamassas com nanossílica da pesquisa de Huang et al. (2020) .....	63
Figura 34 - Variação de massa das argamassas com incorporação de SA da pesquisa de Onuaguluchi e Banthia ( 2019) .....	64
Figura 35 - Perda de massa em pastas de cimento expostas a sulfato de sódio da pesquisa de Hu e He (2020).....	65
Figura 36 - Cimento CP V-ARI utilizado neste trabalho com aumento de (a) 800x, (b) 6000x e (c) 30000 x.....	68
Figura 37 – Microtomografia das nanopartículas de sílica utilizadas na pesquisa de Nogueira (2019) com aumento de (a) 1000X , (b) 2000X e (c) 10000X.....	70
Figura 38 - Dados de Espectrometria das nanopartículas de sílica da pesquisa de Nogueira (2019).....	70

Figura 39 – Sílica ativa utilizada neste trabalho com aumento de (a) 800X, (b) 6000X e (c) 30000X.....	71
Figura 40 - Distribuição granulométricas das partículas de MC .....	73
Figura 41 - Partículas de Metacaulim HP Ultra - com aumento de (a) 800x, (b) 6000x e (c) 30000x.....	73
Figura 42 - Curva granulométrica da areia utilizada por Baldon (2021).....	74
Figura 43 - Fluxograma do método utilizado para desenvolvimento da pesquisa.....	77
Figura 44 - Perfil de porosidade por faixa de poros por PIM dos compósitos de Baldon (2021)..	80
Figura 45 - Misturador planetário utilizado para confecção das misturas de argamassa.....	82
Figura 46 - Nomenclatura utilizada de acordo com a idade e os ensaios realizados.....	86
Figura 47 - Fluxograma dos ensaios realizados durante a pesquisa.....	87
Figura 48 - Prensa hidráulica do laboratório de materiais - LABMAT .....	90
Figura 49 - Aparelho de ultrassom utilizado no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico.....	91
Figura 50 - Equipamento Microtomógrafo utilizado para realização de leituras (Skyscan 1173) .	93
Figura 51 - Porosímetro Micromeritics Autopore IV.....	93
Figura 52 - Equipamento de Difração de Raios-X (PANalytical modelo X'Pert PRO MPD) .....	94
Figura 53 - Imagens de MEV das amostras de referências após exposição a água e sulfatos	110
Figura 54 - Espéctros de EDS das argamassas de referência aos 150 dias de exposição .....	111
Figura 55 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de MC aos 150 dias de exposição .....	111
Figura 56 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de SA aos 150 dias de exposição .....	112
Figura 57 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de NS aos 150 dias de exposição .....	112
Figura 58 - Espéctros de EDS das argamassas binárias .....	113
Figura 59 - Imagens de MEV da amostra ternária com incorporação de SA e MC aos 150 dias de exposição .....	114
Figura 60 - Espéctro de EDS da argamassa ternária.....	115
Figura 61 - Imagens de MEV da amostra quaternária com incorporação de SA, MC e NS aos 150 dias de exposição .....	115
Figura 62 - Espéctro de EDS da argamassa quaternária.....	116
Figura 63 - Faixas de análise do CP destinado à uCT .....	117
Figura 64 - Direção referente à penetração dos raios X na amostra .....	118
Figura 65 - Percentual de porosidade aberta e fechada obtida através do ensaio de $\mu$ CT.....	119
Figura 66 - Perfil 2D com os planos sagital e coronal referente ao percentual de porosidade das amostras CC_REF_S e CC_REF_A.....	120
Figura 67 - Perfil 2D com os planos sagital e coronal referente ao percentual de porosidade das amostras CC_NS+SA+MC_S e CC_NS+SA+MC_A.....	121

Figura 68 - Picos específicos de DRX de Hidróxido de Cálcio das amostras expostas a diferentes exposições.....	123
Figura 69 - Picos específicos de DRX de etringita das amostras expostas a diferentes exposições .....	124
Figura 70 – Espectros de DRX das amostras sob exposição a sulfatos e água saturada com cal .....	125
Figura 71 - TG e DTG da amostra de referência e ternária exposta à água e sulfato .....	126
Figura 72 - TG e DTG das amostras quaternárias e de referência exposta à água e sulfato ....	128
Figura 73 - Porosidade aberta das argamassas em estudo após 150 dias de exposição .....	129
Figura 74 - Log Diferencial de intrusão para amostras binárias com metacaulim e sílica ativa após 150 dias de exposição .....	130
Figura 75 - Log Diferencial de intrusão da amostra ternária com incorporação de metacaulim e sílica ativa simultaneamente após exposição por 150 dias .....	130

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resistência à compressão de argamassas imersas em água pelo período de exposição de 28 dias e respectiva variação percentual de resistência.....	99
Gráfico 2 - Resistência à compressão de argamassas imersas em sulfato de sódio pelo período de exposição de 28 dias e a variação percentual de resistência.....	99
Gráfico 3 - Resistência à compressão de argamassas imersas em água pelo período de exposição de 360 dias e respectiva variação percentual de resistência.....	100
Gráfico 4 - Variação percentual de amostras de argamassas expostas a sulfatos e a água após 28 dias (n=5) .....	101
Gráfico 5 - Resistência à compressão de argamassas imersas em sulfato de sódio pelo período de exposição de 360 dias e respectiva variação percentual de resistência.....	102
Gráfico 6 - Curva de resistência à compressão das argamassas sob exposição às diferentes soluções .....	103
Gráfico 7 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário imersos em água .....	105
Gráfico 8 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário imersos em sulfato de sódio.....	106
Gráfico 9 - Módulo de elasticidade dinâmico médio dos compósitos imersos em água pelo período de pesquisa e sua variação percentual.....	108
Gráfico 10 - Módulo de elasticidade dinâmico médio dos compósitos imersos em sulfato de sódio pelo período de pesquisa e sua variação percentual.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de autores que abordaram variação de resistência à compressão em pastas e argamassas com diferentes adições minerais frente à ação de agentes agressivos.....	44
Tabela 2 – Resistência à compressão do cimento CP V-ARI utilizado e as exigências da ABNT NBR 16697/2021. ....	67
Tabela 3 - Propriedades físico químicas do cimento CP-V ARI.....	68
Tabela 4 - Composição química do cimento Portland CP V-ARI.....	68
Tabela 5 - Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica utilizadas na elaboração dos materiais cimentícios. ....	69
Tabela 6 - Composição química da sílica ativa da empresa ELKEM.....	71
Tabela 7 - Características físico químicas fornecidas pelo fabricante .....	72
Tabela 8 - Especificações do aditivo Superplastificante Policarboxílico .....	74
Tabela 9 - Análise e caracterização da água potável utilizada .....	75
Tabela 10 - Características do Sulfato de Sódio anidro .....	75
Tabela 11 - Composição química do sulfato de sódio utilizado .....	76
Tabela 12 - Nomenclatura dos compósitos da pesquisa de Baldon (2021) selecionados para posterior estudo de durabilidade .....	80
Tabela 13 - Quantitativo proporcional dos materiais para produção de 1m <sup>3</sup> de argamassa .....	81
Tabela 14 - Quantitativo total dos materiais utilizados durante a pesquisa .....	81
Tabela 15 - Quantificação do volume de solução elaborado e do montante de sulfato de sódio anidro utilizado .....	84
Tabela 16 - Nomenclatura das amostras elaboradas para testes de durabilidade .....	85
Tabela 17 - Ensaio realizados em estado fresco.....	86
Tabela 18 - Ensaio realizados para estudo de durabilidade, normas e planejamento experimental.....	88
Tabela 20 - Resultados dos compósitos em fresco.....	96
Tabela 20 - Resistência à compressão média dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário expostos a água e a sulfato de sódio .....	98
Tabela 22 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário sob as duas formas de exposição – água e sulfato .....	104
Tabela 22 - Média dos Módulos de Elasticidade Dinâmico das argamassas de referência, binárias, ternária e quaternária (GPa).....	107
Tabela 24 - Composição das misturas de estudo após imersão em água ou sulfato de sódio..	122

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Relação água/cimentícios
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFt	Etringita
AFm	Monossulfato de cálcio
BET	Ensaio de sorção de gás nitrogênio
Ca(OH)	Hidróxido de cálcio
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcio
C <sub>3</sub> A	Aluminato de cálcio
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcio
CC	Compósito cimentício
CH	Hidróxido de cálcio - Ca(OH) <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
Cp's	Corpos de prova
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GPa	Gigapascal
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
LMEM	Lab. Multiusuário de Microscopia Eletrônica e microanálise
NS	Nanopartículas de sílica
SA	Sílica ativa
SP	Superplastificante
MC	Metacaulim
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
NBR	Norma Brasileira
nm	Nanometro
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
TGA	Termogravimetria
μ-CT	Microtomografia computadorizada de Raios X
UEL	Universidade Estadual de Londrina
φ	Diâmetro dos poros
φ	Diâmetro das partículas
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
mm	Milímetro



## 1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais de construção que possam contribuir para melhorar as propriedades relacionadas à durabilidade do material a curto e a longo prazo têm sido uma tônica entre os pesquisadores a nível nacional e internacional. Ainda, de modo a contribuir com a sustentabilidade, as empresas são cada vez mais requeridas a atender critérios voltados à utilização de materiais sustentáveis, reduzindo a utilização de materiais que emitam poluentes em sua fabricação.

Na engenharia, a busca por materiais compósitos é uma área que conta com pesquisas afincas e desenvolvimento de materiais de extrema importância, como por exemplo, os compósitos cimentícios. De acordo com Callister (1999), compósitos são materiais multifásicos que contam com a presença de vários elementos de natureza distinta. Ainda, buscam a obtenção de propriedades complementares, através da combinação dessas fases, devendo assim, apresentar uma proporção significativa das propriedades das fases que constituem esse material.

Sincronicamente a essa busca por materiais compósitos com propriedades inovadoras, têm-se destacado a utilização de nanopartículas, como nano-TiO<sub>2</sub> (MOHSENI et al., 2015; SENFF, L et al., 2012) nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SENFF, L et al., 2012) e em maior escala, a utilização de nanopartículas de sílica com características amorfas (CHITHRA; SENTHIL KUMAR; CHINNARAJU, 2016; SAID et al., 2012; SENFF, L et al., 2012, 2013; STEFANIDOU; PAPAYIANNI, 2012). De acordo com Shih, Chang e HSIAO (2006) nanopartículas de sílica são partículas de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), de elevada pureza e reatividade.

Dentre as formas de atuação que podem ser observadas a partir da presença de nanossílica em materiais cimentícios, destaca-se a forma química, onde a nanopartícula reage com o hidróxido de cálcio liberado durante as reações de hidratação do cimento, formando compostos resistentes de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), atuando no preenchimento de vazios capilares. Já na atuação física, essa atividade se torna presente a partir da dispersão dessa nanossílica nos espaços entre os grãos de cimento, possibilitando uma melhor distribuição dos produtos de hidratação, preenchendo os espaços intersticiais dentro da microestrutura da pasta de cimento. Tais atuações contribuem para a formação de um material com menor porosidade, e conseqüentemente mais resistente e menos permeável (SENFF *et al.*, 2009).

Incorporação de adições minerais em materiais cimentícios de forma conjunta com nanopartículas de sílica, como sílica ativa (GESOGLU et al., 2016; GHAFARI et al., 2014; JALAL et al., 2012), cinzas volantes (HOU, P.-K. et al., 2013; HOU, P. et al., 2012; LI, 2004;

MADANDOUST et al., 2015; ROYCHAND; DE SILVA; SETUNGE, 2018; SAID et al., 2012; SHAIKH; SUPIT; SARKER, 2014; ZHANG, M.-H.; ISLAM; PEETHAMPARAN, 2012), escória de alto forno (ZHANG, B. et al., 2018) e metacaulim (ANDRADE et al., 2018; GARCIA et al., 2020; RAMLI; ALONGE, 2016) podem ser encontradas na literatura científica, apresentando resultados bastante promissores, sobretudo nas primeiras idades.

A sílica ativa, quando utilizada em materiais cimentícios, pode aumentar significativamente a coesão da pasta de cimento, devido ao aumento da superfície específica da mistura (BENAICHA et al., 2015) e ainda, exerce influência na microestrutura por atividade pozolânica, reduzindo o hidróxido de cálcio e contribuindo de modo a formar maiores quantidades de C-S-H (ZHU et al., 2020). O metacaulim é conhecido por possuir propriedades diferentes de outras adições, tendo em vista a sua composição, que contém um alto grau de alumina, e assim na formação de C-A-S-H decorrente da reposição de Si por Al em cadeias de C-S-H (DA SILVA ANDRADE et al., 2018), além de também contribuir com o consumo de hidróxido de cálcio da matriz cimentícia através de sua pozolanicidade (HU; HE, 2020).

Essa utilização conjunta de adições, com percentuais de dois ou mais materiais, tende a refinar a microestrutura do material, possibilitando que ocorra o consumo de parcela de hidróxido de cálcio formado durante a reação de hidratação do cimento, substituindo o composto da matriz por silicato de cálcio hidratado (C-S-H), dentre outros compostos (SEFFF et al., 2009). Ainda, a redução de hidróxido de cálcio na matriz cimentícia pode facilitar o processo de carbonatação, todavia, o refinamento dos poros decorrente da atividade pozolânica e o aumento no empacotamento de partículas tende a criar uma barreira ao ingresso de CO<sub>2</sub> (MEDEIROS; RAISDORFER; HOPPE FILHO, 2017).

Dessa maneira, a utilização de adições minerais em concretos e argamassas vem sendo utilizada de forma a possibilitar o refinamento da microestrutura do material, através do efeito fíler e também através do preenchimento dos poros capilares por compostos hidratados secundários. A partir de reações pozolânicas entre os compostos hidratados da pasta de cimento e as partículas das adições, forma-se esses compostos resistentes (C-S-H), o que reduz diretamente a presença de hidróxido de cálcio, que é um dos principais compostos para reação com agentes agressivos (HUANG, Q et al., 2020; SEFFF et al., 2009).

Tem-se que o concreto armado, mesmo responsável por constituir estruturas que demandam versatilidade em sua forma, podem apresentar falhas nas suas propriedades devido situações a que são submetidos durante sua vida útil. Fatores como a dosagem do concreto e principalmente a microestrutura da matriz hidratada são responsáveis pela durabilidade do material. Mudanças na microestrutura a partir da incorporação de adições minerais e tipo de cimento Portland podem proporcionar a mesma resistência à compressão, entretanto, com diferentes desempenhos relativos à durabilidade frente à ação de agentes deletérios (HOPPE FILHO, J. et al., 2014).

A durabilidade de argamassas e concretos frente à ação de agentes agressivos vem sendo estudada a partir de variadas abordagens, dentre eles o ataque interno por sulfatos provenientes de agregados potencialmente reativos (CAPRARO; HOPPE FILHO; MEDEIROS, 2021; GOTO et al., 2017), exposição de argamassas a sulfato de magnésio (AYE; OGUCHI, 2011b; GONÇALVES; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2008; KHATER, Hisham M., 2010), estudo da vida útil de concreto armado de alta resistência com incorporação de metacaulim e sílica ativa em ambientes marinhos (MEDEIROS et al., 2013) e a exposição a 5% de sulfato de sódio por longos períodos, bastante recorrente na literatura (GHAFOORI, N; BATILOV; NAJIMI, 2020a; GUO et al., 2019; HOU, P. et al., 2019), sendo esta última, exposição por longo período a solução de sulfato de sódio.

Os produtos de hidratação do cimento Portland que são mais suscetíveis ao ataque por sulfatos são o hidróxido de cálcio e os compostos hidratados que possuem alumina em sua composição. Dessa forma, uma possibilidade de se reduzir a presença desses compostos é através da incorporação de materiais ligantes que reduzam as quantidades finais de, ao menos um desses compostos, pela transformação desses produtos iniciais por produtos mais resistentes ao ataque por sulfatos (HOPPE FILHO, J. et al., 2015).

Exemplos de concentrações de sulfatos potencialmente nocivos, em um ambiente, se dão através da decomposição de matéria orgânica em pântanos, lagos de mineração e também em tubulações de esgoto que levam à formação do gás sulfídrico ( $H_2S$ ), o qual se transforma em ácido sulfúrico, processo decorrente da ação bacteriana nesse ciclo. O ataque por sulfatos comumente se manifesta através dos fenômenos de expansão e fissuração (MEHTA e MONTEIRO, 2014; PRISZKULNIK, 2011).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), a deterioração decorrente de íons sulfatos em concretos pode ser controlada através do consumo de cimento, tipo de cimento utilizado e adições minerais e a reduzida permeabilidade se demonstra como a melhor proteção contra o ataque por sulfato.

Tendo em vista a possibilidade de obter-se melhora em variadas propriedades através da ação conjunta entre nanossílica, metacaulim e sílica ativa, alguns autores têm estudado materiais cimentícios resultantes dessa combinação (SHAKHMENKO; JUHNEVICA; KORJAKINS, 2013; SOBHANI KAVKANI et al., 2016), e nessas pesquisas, o foco se mantém em propriedades mecânicas e microestruturais, sem a realização de uma correlação com propriedades intrínsecas à durabilidade, como consumo de produtos de hidratação por agentes agressivos.

Dessa forma, tendo em vista a escassa presença de pesquisas voltadas à análise de durabilidade de materiais cimentícios com incorporação conjunta de nanossílica, sílica ativa e metacaulim, frente à ação de agentes agressivos, essa pesquisa se faz necessária de modo a

caracterizar tais propriedades a partir da exposição prolongada sob ataque por sulfatos, seguido por macroanálises e microanálises.

## **1.1 QUESTÃO DE PESQUISA**

A durabilidade de materiais cimentícios com incorporação de nanopartículas de sílica frente à ação de agentes agressivos se torna menos eficaz a partir de combinações com metacaulim e/ou sílica ativa?

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Analisar a influência da incorporação de nanopartículas de sílica, sílica ativa e metacaulim de forma conjunta ou individual, através de estudos do comportamento macro e microestrutural de materiais cimentícios (com utilização de cimento Portland CPV ARI) após a exposição à solução de sulfato de sódio com concentração de 5% e evidenciar o confronto dos resultados das respectivas referências curadas em água saturada com cal.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Correlacionar o comportamento mecânico dos materiais cimentícios expostos a solução de sulfato de sódio por um longo período de tempo com a morfologia microestrutural dos compostos formados, a composição química e a variação de porosidade aberta e fechada;
- Contrastar os resultados obtidos a partir das análises de argamassas com adições individuais quando expostas a solução de sulfato de sódio;
- Contrastar os resultados obtidos a partir das análises de argamassas com adições simultâneas em comparação com os resultados da argamassa de referência, possibilitando o conhecimento da influência combinada entre as três adições de forma associada quando expostas a solução de sulfato de sódio.

## **1.3 DELIMITAÇÃO DE PESQUISA**

A pesquisa delimita-se a analisar a incorporação de nanossílica em materiais cimentícios, com diferentes teores de metacaulim e sílica ativa, cuja relação água/cimentícios foi fixada em 0,35, aditivo superplastificante à base de policarboxilato com teor de 0,4% em massa e cimento CP V ARI. O teor de nanopartículas de sílica foi fixado em 0,5%, o metacaulim em 8% e a sílica ativa também em 8%, todos em substituição à massa de cimento. A forma característica das nanopartículas será em pó. A solução de exposição de parte das amostras será solução de sulfato de sódio com concentração de 5%.

#### **1.4 CONTRIBUIÇÃO ESPERADA**

Espera-se, com esse trabalho, verificar a viabilidade da utilização de nanopartículas de sílica, sílica ativa e metacaulim de forma conjunta, visando a elaboração de um material mais denso, menos poroso, e sobretudo menos suscetível à ação de íons sulfatos em termos macro e microestruturais. Desta forma, contribuindo para um melhor desempenho em termos de durabilidade, resultando em uma possível aplicação para ambientes expostos a elevada agressividade, como sistemas de tubulações de esgoto, indústrias de fertilizantes e estações de tratamento de esgoto.

#### **1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO**

O trabalho está estruturado em cinco capítulos, sendo o primeiro dedicado à introdução, a justificativa, a questão de pesquisa, os objetivos gerais e específicos, a delimitação da presente pesquisa e a contribuição esperada.

No segundo capítulo se apresenta a revisão bibliográfica, abordando os tópicos de ataque por sulfatos em materiais cimentícios, produtos formados durante o ataque por sulfatos e a influência da incorporação de nanossílica, sílica ativa e metacaulim nas propriedades mecânicas, de porosidade e de variação de massa após o envelhecimento em solução de sulfatos. Também serão abordados ensaios de durabilidade correlacionados à ação de agentes agressivos em materiais cimentícios.

Os materiais e métodos empregados para elaboração das argamassas e os ensaios realizados durante as fases nos estados fresco e endurecido estão presente no terceiro capítulo.

No quarto capítulo serão expostos os resultados e as decorrentes discussões com embasamento na literatura científica.

No quinto capítulo se encontram as considerações finais e as sugestões de lacuna para desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os referenciais teóricos utilizados para desenvolvimento e fundamentação deste trabalho. A revisão bibliográfica se baseia no estudo da durabilidade de materiais cimentícios frente ao ataque por agentes agressivos, sobretudo ao ataque por sulfato de sódio em solução com concentração de 5% em massa, por períodos longos de exposição.

### 2.1 DEFINIÇÃO DOS TERMOS DE BUSCA

Inicialmente foram definidas algumas plataformas a serem utilizadas nas pesquisas por meio da chave de busca. As plataformas selecionadas por critério de maior recorrência em buscas nas áreas de engenharia e materiais de construção foram Scopus, Science Direct e Web of Science.

Sequencialmente foram definidos alguns parâmetros para o desenvolvimento das chaves de busca para cada plataforma de pesquisa. O foco principal do trabalho se volta para a durabilidade e comportamento de pastas e argamassas com incorporação de nanossílica, sílica ativa e metacaulim frente ao ataque de agentes agressivos.

Como a pesquisa se volta para o comportamento de pastas e argamassas, envolvendo apenas as diferentes adições minerais, cimento, aditivo superplastificante, agregado miúdo e água, optou-se por não incluir palavras que desviassem, sobrecarregassem ou poluíssem o foco da pesquisa e os resultados de busca para filtragem. Tais termos foram: Concrete, Geopolymer, Synthesys, Steel, Soil, Polymer, Epoxy, Glass e Fiber.

O termo cement foi utilizado durante a elaboração da chave de busca, haja vista que caso fosse ignorado, poderia considerar documentos que não dão enfoque nesse termo em seus abstracts ou palavras-chave, tendo em vista que se referiam a argamassas que não tivessem o cimento Portland como base.

A pesquisa se voltou para a interferência das adições nanossílica, metacaulim e sílica ativa em propriedades voltadas à durabilidade de argamassas. Seguindo essa linha de raciocínio, foram desenvolvidas chaves de busca abrangentes, utilizando termos que correlacionassem tais partículas com termos relacionados a agentes agressivos, como: *durability*, *sulfate*, *chloride* e *acid*.

Quanto à limitação da abrangência de busca, foram aplicados filtros gerais para “tipos de documentos”, selecionando retorno apenas para artigos de pesquisa e artigos de revisão. Quanto ao idioma de retorno, foi selecionado apenas o filtro “inglês”.

Seguindo tais parâmetros e considerando que a extensão da chave de busca e o número de operadores booleanos eram ilimitados para as plataformas Scopus e Web of Science, e que para a plataforma de pesquisa Science Direct, havia limitação de oito operadores booleanos por chave de busca, foram definidas as chaves abaixo:

- Scopus: ( TITLE-ABS-KEY ( ( mortar ) AND cement AND ( durability OR sulfate OR chloride OR acid ) AND ( "silica fume" OR metakaolin OR nanosilica OR nano-sio2 OR nano-silica ) AND NOT ( concrete OR geopolymer OR synthesis OR steel OR soil OR polymer OR epoxy OR glass OR fiber ) ) AND LANGUAGE ( english ) ) AND DOCTYPE ( ar OR re ) AND ( LIMIT-TO ( SUBJAREA , "ENGI" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA , "MATE" ) )
- Science Direct: mortar AND (durability OR sulfate OR chloride OR acid) AND (Nanosilica OR metakaolin OR "silica fume") NOT concrete
- Web of science: TÓPICO: (( mortar) AND cement AND (Durability or sulfate OR chloride OR acid) AND ("silica fume" OR Metakaolin OR Nanosilica OR nano-SiO2 OR nano-silica) NOT (concrete OR geopolymer OR synthesis OR steel OR soil OR polymer OR epoxy OR glass OR fiber )) AND IDIOMA: (English).

A partir desses comandos de busca, foram obtidos os seguintes valores:

- Scopus: 159 documentos;
- Science Direct: 162 documentos;
- Web of Science: 99 documentos.

Após a etapa de filtragem por chave de busca, foi realizada a seleção individual dos documentos. Seus respectivos títulos, resumos e palavras chave foram identificados e analisados a fim de determinar sua permanência para as etapas seguintes. Foram utilizados critérios de seleção voltados para o foco da pesquisa, retirando documentos que abordavam outros tipos de materiais essenciais à pesquisa, ou que o foco se desviasse muito da durabilidade das argamassas estudadas. Dessa forma, para cada plataforma, permaneceram os seguintes montantes de documentos:

- Scopus: 104 documentos;
- Science Direct: 127 documentos;
- Web of science: 70 documentos.

Na sequência, por meio do software Mendeley, esses documentos foram contrastados, e desconsiderou-se arquivos duplicados, finalizando um valor de 178 documentos. Sendo 38 documentos disponibilizados unicamente na plataforma Science Direct.

Ainda, foram utilizadas pesquisas externas a essas chaves de busca, por meio da leitura de outras pesquisas de literatura, como dissertações e teses de mestrado e doutorado, artigos utilizados como base para elaboração desses artigos originados a partir dessas chaves de busca consideradas.

## 2.2 ATAQUE POR SULFATOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A deterioração decorrente de reações químicas que atingem o concreto e matrizes cimentícias em geral é desencadeada pelas interações entre os constituintes da pasta de cimento e os agentes agressivos do ambiente. Na microestrutura de uma pasta de cimento bem hidratada/ equilibrada, a fase sólida composta por hidratos de cálcio encontra-se em estado de equilíbrio com a solução dos poros de elevado pH, variando entre 12,5 e 13,5, dessa forma o concreto fica em estado de desequilíbrio quando entra em contato com um ambiente ácido. Qualquer ambiente com pH menor que 12,5 pode levar à desestabilização dos produtos de hidratação da matriz cimentícia (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os ataques químicos no concreto são visualizados através de efeitos físicos severos, como redução de resistência, aumento de permeabilidade, lascamento, fissuração e aumento da porosidade. Na prática, vários efeitos físicos e químicos se reforçam mutuamente para a deterioração da matriz cimentícia. Como forma de visualização detalhada, os processos químicos podem ser divididos em três grupos, entre os quais estão a reação álcali agregado, corrosão de armaduras e o ataque por sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a maioria dos solos possui sulfato em sua composição, na forma de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), em valores considerados inofensivos ao concreto. De forma geral, quando há concentrações maiores de sulfato no solo, o fenômeno se deve à presença de magnésio, sódio e potássio.

Exemplos de concentrações de sulfatos potencialmente nocivos em um ambiente se dão através da decomposição de matéria orgânica em pântanos, lagos de mineração e também em tubulações de esgoto que levam à formação do gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), o qual se transforma em ácido sulfúrico, processo decorrente da ação bacteriana nesse ciclo. O ataque por sulfatos comumente se manifesta através dos fenômenos de expansão e fissuração decorrentes da formação crescente de produtos hidratados de deterioração que ocupam maior volume que o disponível. Quando ocorre a fissuração, a permeabilidade aumenta progressivamente e a entrada de água acelera o processo de deterioração da matriz cimentícia. A perda da coesão

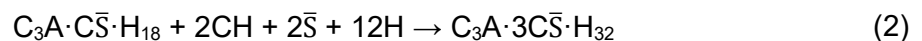
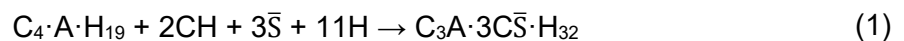
entre os produtos de hidratação possibilita que ocorra a redução progressiva de resistência e perda de massa do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014; PRISZKULNIK, 2011).

### 2.2.1 Reações químicas no ataque por sulfatos

Em um ataque por íons sulfatos a formação de produtos expansivos pode desencadear efeitos nocivos ao concreto. A expansão inicial pode ocorrer sem qualquer dano ao material, entretanto o aumento das tensões internas pode gerar o fechamento de juntas de expansão, deslocamento em diferentes direções, fissuração, lascamento e pipocamento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

O hidróxido de cálcio (CH) e as fases existentes no cimento Portland hidratado que possuem alumina, são as partes mais vulneráveis em um ataque por íons sulfato. Na etapa de hidratação, cimentos Portland com níveis de aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) potencial superior a 5% terão a maior parte de alumina sob a forma de monossulfato hidratado ( $C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{18}$ ). Caso o cimento Portland utilizado possua níveis superiores a 8% de  $C_3A$ , os produtos de hidratação da pasta de cimento também conterão  $C_4A \cdot H_{19}$  (aluminato de cálcio hidratado) (MEHTA e MONTEIRO, 2014; ISAIA, 2011).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), como consequência da presença de CH na matriz cimentícia, quando ocorre a interação desta pasta hidratada com os íons sulfatos, ambos os hidratos que possuem alumina em sua composição se convertem em uma forma altamente sulfatada, denominada etringita ( $C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}$ ), assim como exposto nas equações (1) e (2).



Tem-se, como entendimento geral, que as expansões em estruturas de concreto expostas a sulfatos estão relacionadas à etringita, tendo em vista a questão volumétrica dos produtos de reação, ocasionando demanda por espaço para acomodação da etringita. A pressão decorrente do crescimento de cristais de etringita na matriz cimentícia e a adsorção de água em meio alcalino por etringita pouco cristalina são as hipóteses mais aceitas pelos pesquisadores como mecanismo de deterioração (ISAIA, 2009).

A exposição de argamassas de cimento CP-V ARI a soluções de sulfato de sódio propicia a conversão do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) em etringita (AFt) e também no consumo de íons de cálcio dessa respectiva solução para a precipitação de gipsita. Essa precipitação de gipsita decorrente do ataque por sulfato requer fontes de íons cálcio, o que

resulta no consumo de íons solubilizados na solução aquosa dos poros. Sendo o hidróxido de cálcio o principal responsável pela reposição dessa concentração de íons de cálcio na solução, quando ocorre sua ausência, acontece a descalcificação do C-S-H (HOPPE FILHO, J. *et al.*, 2015)

Peças de concreto expostos ao ataque por sulfatos são caracterizados pela aparência esbranquiçada, com deterioração partindo das bordas para a região central, seguida pelos fenômenos de fissuração e lascamento. A camada branca que se forma sobre tais elementos se deve à formação de sulfato de cálcio na forma de gipsita e sulfoaluminato de cálcio (etringita), que basicamente imputam a essência do ataque por sulfatos (NEVILLE e BROOKS, 2013).

A expansão decorrente de ataque por sulfatos atribuída à formação de gipsita é resultado das reações de troca catiônica. Nesse processo, ocorre primeiramente a redução de pH do sistema e perda de rigidez e resistência, seguida pelos fenômenos de expansão e fissuração e tem como resultado final, a transformação do concreto em uma massa pastosa e sem coesão (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Salienta-se que o sulfato de cálcio adicionado ao clínquer para produção do cimento Portland é responsável pela prevenção da pega imediata da massa de concreto, devido a hidratação do C<sub>3</sub>A. Ocorre a reação imediata do aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) com o sulfato de cálcio, produzindo etringita, que é inofensiva nessa etapa, pois o concreto fresco ainda se encontra em estado semiplástico e possibilita a acomodação dessa expansão inicial. Tal sulfato de cálcio não pode ser confundido com o sulfato de cálcio (gipsita) gerado após reações decorrentes da ação de agentes externos (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Após o início da pega tem-se o início da formação de hidróxido de cálcio, formado a partir da hidratação das fases silicato do cimento Portland, que ao reagir com um ambiente rico em sulfatos, pode produzir gipsita na solução dos poros. Posteriormente, o aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) do cimento reage com as moléculas de gipsita e caminha para a produção de etringita enriquecida com sulfato.

### **2.2.2 Deterioração em tubulações de esgoto**

O esgoto doméstico tem composição essencialmente orgânica, sendo que suas parcelas se constituem em 99,9% de água e apenas 0,1% de material sólido orgânico e inorgânico. Dessa matéria orgânica tem-se que a suas devidas composições se distribuem em proteínas, carboidratos e gorduras, cujos percentuais giram em torno de 40% a 60%, 25% a 50% e 10% respectivamente, e ainda por pequenos percentuais de sulfatans e fenóis. As proteínas constituintes dessa parcela de matéria orgânica são produtoras de nitrogênio e possuem carbono, hidrogênio, oxigênio e também fósforo, enxofre e ferro (FUNASA, 2019).

Tubulações de esgoto estão permanentemente expostas a um ambiente extremamente específico e agressivo, onde se destaca a ação direta de agentes agressivos que atacam as armaduras e a pasta de cimento hidratada. Ainda, de forma associada à ação do ambiente, tem-se a ação bactericida, aeróbica ou anaeróbica, que pode atacar de forma direta o concreto da tubulação. A corrosão do concreto ocorre primeiramente pela formação de sulfato de cálcio, possibilitando a ocorrência de reações químicas que geram compostos com volume significativamente maior que o volume inicial, expandindo a matriz e gerando fissuração e degradação do concreto de cobertura que se encontra em contato direto com o meio agressivo (LIMA, 2011; NEVILLE e BROOKS, 2013).

Segundo Lima (2011), com a perda do revestimento protetor ocorre a exposição direta das armaduras ao ambiente agressivo, possibilitando a corrosão das armaduras. A corrosão das armaduras ocorre de forma predominante devido à ação bactericida, pois se cria um ambiente com possibilidade de despolarização catódica, entretanto, essa ação corrosiva também pode ocorrer devido à ação do ácido sulfúrico presente no ambiente agressivo que ataca a armadura, e por hidrólise retorna para o meio, estando novamente disponível para atacar a armadura, gerando assim um ciclo de corrosão.

A degradação provocada por tais agentes agressivos, como sulfato de cálcio (gipsita) e ácido sulfúrico decorrente de compostos de enxofre, são dificilmente detectadas, uma vez que se tem elevada dificuldade para acesso e conseqüentemente para realização de inspeções preventivas. Essa deterioração é considerada de difícil solução, tendo em vista que as tubulações do sistema de esgoto são dimensionadas para trabalhar somente com apenas 1/3 da seção cheia, deixando exposto aos gases e à solução agressiva o restante da seção (LIMA, 2011).

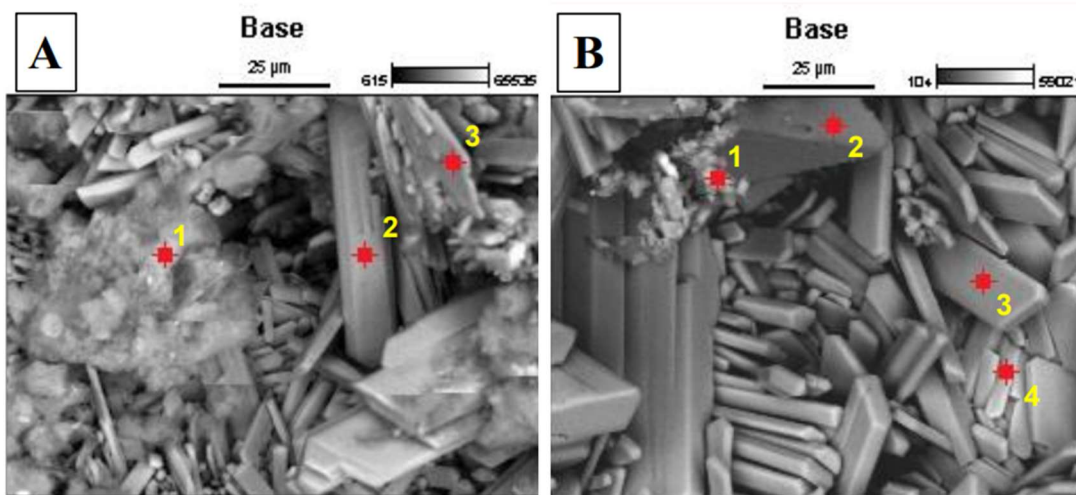
O estudo da deterioração de estruturas que estão diretamente expostas a tais agentes deletérios, como estações de tratamento de esgoto (ETE) de digestão anaeróbica, onde ocorre a formação de um microclima com concentração de ácido sulfúrico biogênico ( $H_2SO_4$ ), que é uma fase posterior à ação de sulfatos, foram estudados por autores como HOPPE et al. (2014). Os autores extraíram amostras de uma laje de cobertura e de paredes laterais de um reator anaeróbio de uma ETE, realizando ruptura à compressão para verificação do comportamento mecânico e ensaios de DRX e MEV para identificação da composição química e morfologia dos compostos constituintes da amostra, respectivamente.

Segundo Hoppe et al. (2014), os valores de ruptura (42 MPa) acima do projeto desenvolvido na época para idade de 28 dias (22 MPa), indicaram que mesmo com alterações superficiais, o concreto não apresentou alterações mecânicas, independente da presença ou não de compostos como etringita e/ou gipsita originados de um ataque por ácido sulfúrico biogênico. As imagens de MEV nas regiões de exposição ao ambiente agressivo (paredes laterais e cobertura) apresentaram formação de cristais de gipsita, identificado na Figura 1 pelos pontos 2,

3 e 4, e outro composto não definido, representado pelo ponto 1, que segundo os pesquisadores provavelmente seria a estrutura do Gel de Sílica ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) proveniente da decomposição do C-S-H em comunhão com cristais de gipsita.

O ensaio de DRX corroborou com as imagens de MEV, indicando a presença de etringita e gipsita, sobretudo nas camadas externas, demonstrando que a formação de tais compostos expansivos tornaram o material friável, resultando em tensões que promovem a microfissuração e degradação do material. Em complementação, também foram identificados de forma oposta, a presença de portlandita (hidróxido de cálcio) que não foi localizada nas camadas externas, mas apenas nas camadas internas da amostra, evidenciando o total consumo externo por carbonatação e ataque ácido, contribuindo para formação de gipsita.

Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pontos de análise da parede do reator (A) e do topo de cobertura da laje (B)



Fonte: Hoppe et al. (2014).

### 2.2.3 Controle de ataque por sulfato

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), a deterioração decorrente de íons sulfatos em concretos pode ser controlada através do consumo de cimento, tipo de cimento utilizado e adições minerais. A reduzida permeabilidade se apresenta como a melhor proteção contra o ataque por sulfato. Fatores como espessura apropriada do concreto, elevado consumo de cimento Portland, reduzida relação água/cimento, e adensamento correto, assim como cura adequada do concreto estão entre os fatores que cooperam para reduzir a permeabilidade.

Segundo Neville e Brooks (2013) e Mehta e Monteiro (2014), o consumo de cimento interfere de forma acentuada na resistência a sulfatos, quando em comparação com os níveis de

$C_3A$  presente no cimento, ou seja, misturas com maiores consumos de cimento e teores médios de  $C_3A$  ( $390\text{kg/m}^3$  e 10% respectivamente), apresentaram o triplo de resistência quando em comparação com baixo consumo de cimento e menores teores de  $C_3A$  ( $310\text{kg/m}^3$  e 4% respectivamente). Ainda, em cimentos com altos teores de  $C_3A$  (11%), o teor efetivo de  $C_3A$  pôde ser reduzido a partir da incorporação de pozolanas, elevando as taxas de resistência a sulfatos.

Hoppe Filho et al. (2015) estudaram a mitigação de ataque por sulfatos a partir da incorporação de diferentes adições na argamassas, como sílica ativa, sílica de casca de arroz, fíler calcário e quartzoso, além de resíduos de cerâmica vermelha. A partir de seus resultados, os autores apontaram que as adições compostas por sílica amorfa apresentaram os melhores resultados dentre as demais adições, pois segundo os pesquisadores, a sílica amorfa, em soluções de elevado pH, solubilizam de forma gradativa a sílica que compõe a matriz vítrea das partículas, e ainda, por atividade pozolânica promovem o consumo de hidróxido de cálcio para formação de C-S-H secundário.

A atividade pozolânica das partículas de sílica ocorre simultaneamente com a hidratação do cimento, alterando a configuração da microestrutura da pasta de cimento, sobretudo a distribuição do tamanho de poros e a interconectividade capilar, restringindo ou atrasando a penetração de íons sulfatos no interior da estrutura (HOPPE FILHO, J. *et al.*, 2015).

Cimento Portland com teores de 5% de  $C_3A$  são resistentes o suficiente para resistir ao ataque por sulfatos quando em relação à circunstâncias moderadas, ou seja, quando a situação a ser considerada é simplesmente a formação de etringita. Ambientes com elevadas concentrações de sulfato (condições envolvendo existência de cátions de magnésio e também alcalinos), o cimento com teores de 5% de  $C_3A$  não é suficiente para evitar a deterioração por íons sulfatos, tornando-se recomendada a utilização de cimentos com reduzido teor de hidróxido de cálcio ou elevada concentração de alumina em sua composição, assim como a incorporação de pozolanas na massa do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

De forma sucinta, tem-se que a deterioração de materiais cimentícios decorrente da ação de agentes agressivos é algo que pode afetar estruturas de difícil manutenção, como tubulações de esgoto e água. Dessa forma a utilização de adições minerais com elevada atividade pozolânica têm-se mostrado uma solução viável e promissora, tendo em vista que proporcionam o refinamento dos poros, e ainda, o consumo dos produtos de hidratação, sobretudo o hidróxido de cálcio (CH), reduzindo a ação deteriorante das soluções agressivas atuantes no material.

### **2.3 INFLUÊNCIA DOS AGENTES AGRESSIVOS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM NANOSSÍLICA, SÍLICA ATIVA E METACAULIM**

O ataque por sulfatos se destaca por ser um problema recorrente em materiais cimentícios expostos à água do mar e solos com presença de variados sais minerais (HU; HE, 2020). Esse tipo de agente agressivo se destaca por ser uma forma de deterioração de matrizes cimentícias estudada pela literatura de forma recorrente. Após a realização desse ataque por sulfato, são analisadas suas propriedades microestruturais a fim de correlacionar com a resistência à sulfatos do material, possibilitando o conhecimento da composição química, morfologia e assim correlacionando com a variação de massa e de resistência do material cimentício.

### **2.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS PRODUTOS FORMADOS DURANTE O ATAQUE POR SULFATOS**

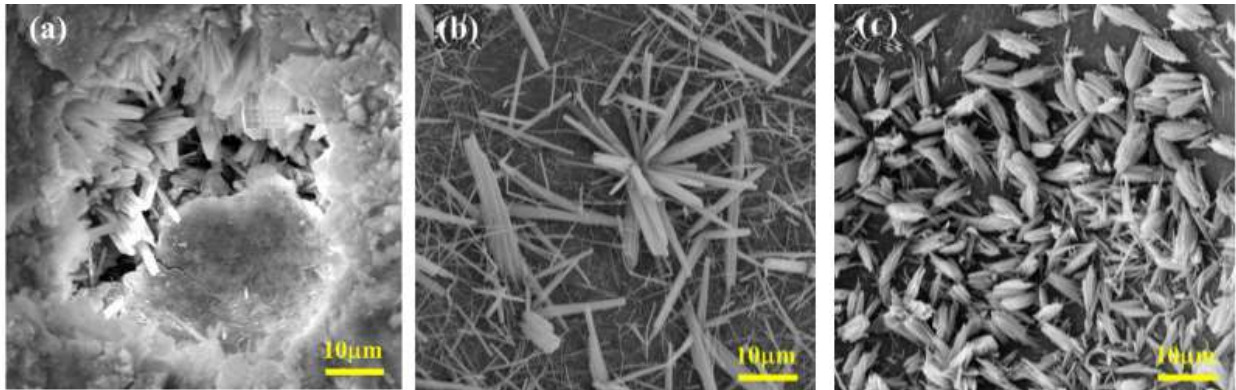
Neste tópico serão abordados os produtos formados durante as reações de hidratação do cimento e os íons sulfatos. De forma sucinta, serão abordados estudos que expuseram amostras de pastas e argamassas à solução de sulfato de sódio com concentração de 5% em relação à massa. No decorrer do texto, as variações em relação à concentração de sulfatos, ou quanto ao tipo de sulfato utilizado serão mencionados de forma a enfatizar ao leitor que não se trata de solução de sulfato de sódio com concentração de 5% em massa.

#### **2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

- Misturas binárias

Huang *et al.*, (2020) estudaram argamassas com incorporação de dois tipos diferentes de nanossílica, cujas dimensões foram de 10nm e 50nm, com o respectivo teor de incorporação dessas nanopartículas de 3%. Após exposição da mistura à solução de sulfato de sódio a 5%, foi observada a formação de agulhas de etringita, como exposto na Figura 2. Segundo os autores, a presença dos elementos Al, S, Ca e O no espectrômetro de energia dispersiva por raios-X - EDS possibilitou a confirmação desse elemento como etringita.

Figura 2 - Imagens MEV da argamassa de referência e das unidades com 3% de nanossílica de dimensões 10nm (b) e de 50nm (c) após período de 12 meses de imersão em solução de sulfatos

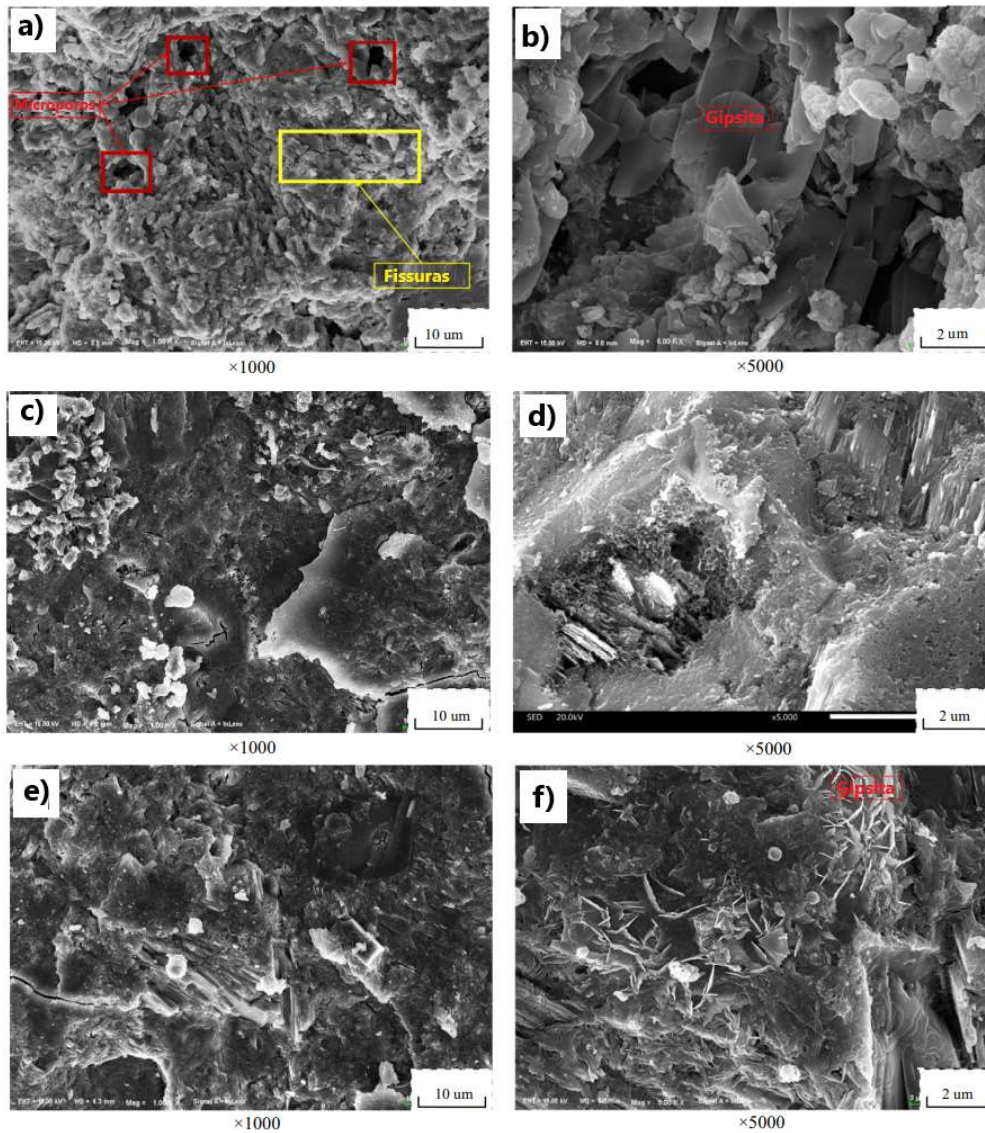


Fonte: Adaptado de Huang *et al.*, (2020).

Lv *et al.*, (2020) observaram o comportamento de pastas de cimento com incorporação de 5% de sílica ativa. Neste caso, as amostras foram subdivididas em dois grupos, metade foi curada em água pelo período de doze meses, enquanto a metade restante foi exposta à solução de sulfato de sódio. Após esse período de exposição, a partir das imagens de MEV, conforme a Figura 3, foi observado que a morfologia das amostras com incorporação de sílica ativa apresentou maior densidade em relação à referência, na qual também foram observados poros e demais falhas. Quanto à referência, os autores relataram a presença de cristais de gipsita.

Os cristais formados na referência são mais grossos e ásperos do que a pequena parcela de gipsita encontrada na amostra com sílica ativa, comparando ambas as amostras expostas ao sulfato. Ainda, a partir das imagens de pastas de referências expostas a sulfatos, os autores observaram que a solução se difunde dentro da matriz através das microfissuras e microporos, onde cristais de gipsita são formados e preenchem essas falhas na matriz. Devido a elevada dimensão desses cristais de gipsita são geradas forças expansivas em um ambiente compacto e confinado, gerando microfissuras e microporos que tendem a deteriorar o material.

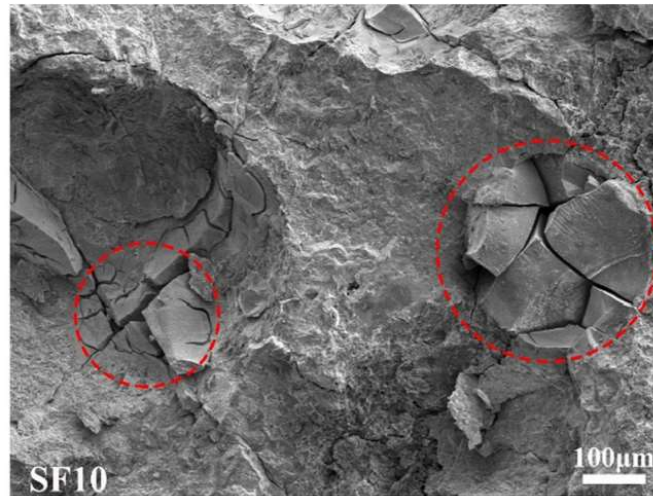
Figura 3 - Imagens MEV de pastas de referência (a e b), pastas com 5% de SA expostas a solução de sulfato (c e d) e pastas com 5% de SA curada em água (e e f)



Fonte: Adaptado de Lv *et al.*, (2020).

Hou *et al.*, (2019) estudaram o comportamento de argamassas com incorporação de teores de 5% e 10% de sílica ativa, frente um ataque por sulfato de sódio a 5% pelo período de 180 dias. Segundo os autores, a fissuração de partículas aglomeradas de sílica ativa, como destacado na Figura 4, também contribui para um elevado grau de porosidade de amostras com SA. Amostras com 10% de sílica ativa se mostraram menos promissoras do que as argamassas com 30% de incorporação de SA frente ao ataque por sulfatos.

Figura 4 - Imagem de MEV de argamassa com 10% de sílica ativa após período de 180 dias em exposição a sulfatos

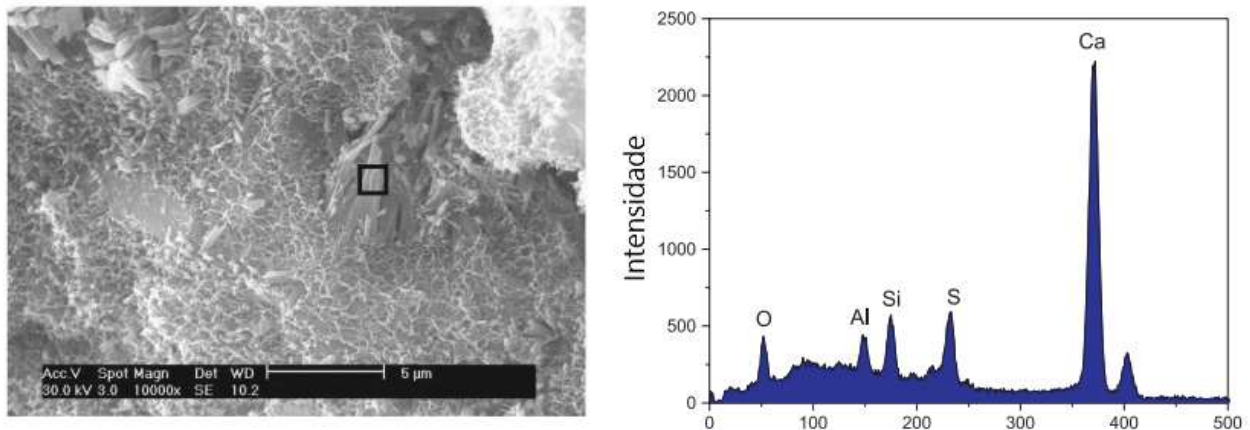


Fonte: Adaptado de Hou *et al.*, (2019).

Argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa foram elaboradas por Jo *et al.*, (2019). Na sequência essas amostras foram imersas em solução de sulfato de sódio por 510 dias. Nas amostras de referência foi observada elevada quantidade de cristais no formato de agulhas após esse período de exposição, conforme Figura 6 (a). Em contrapartida, os autores não identificaram presença excessiva de cristais do tipo agulha nas amostras com SA conforme Figura 6 (b). Visando confirmar a morfologia, os autores aplicaram o EDX nessas regiões em particular, e identificaram que esses cristais da amostra de referência eram ricos em sulfatos, assumindo serem etringita e gipsita. Em amostras com 10% de sílica ativa, esses compostos se mostraram em pequenas frações, confirmando que argamassas com SA estão menos suscetíveis a ataque por sulfatos.

Moon, Lee e Kim (2003) estudaram argamassas com incorporação de sílica ativa em teores de 5%, 10% e 15%, após exposição à solução de sulfato de sódio por 270 dias. De forma a identificar os compostos presentes na argamassa de referência, os autores realizaram ensaio de MEV com EDX acoplado, obtendo a imagem e o espectro apresentado na Figura 5.

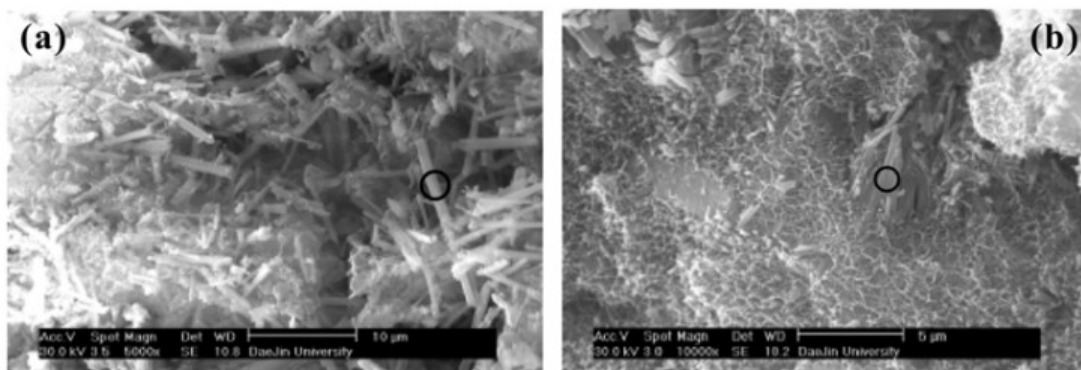
Figura 5 - Imagem de MEV e espectro do composto observado em uma argamassa de referência



Fonte: Adaptado de Moon, Lee e Kim (2003).

A observação dos autores acerca da imagem apresentada indica a prevalência de etringita, mesmo com a presença de picos de sílica (Si) e C-S-H tipo II.

Figura 6 - Micrografia de argamassas de referência (a) e argamassa com 10% de sílica ativa (b) após exposição a sulfatos

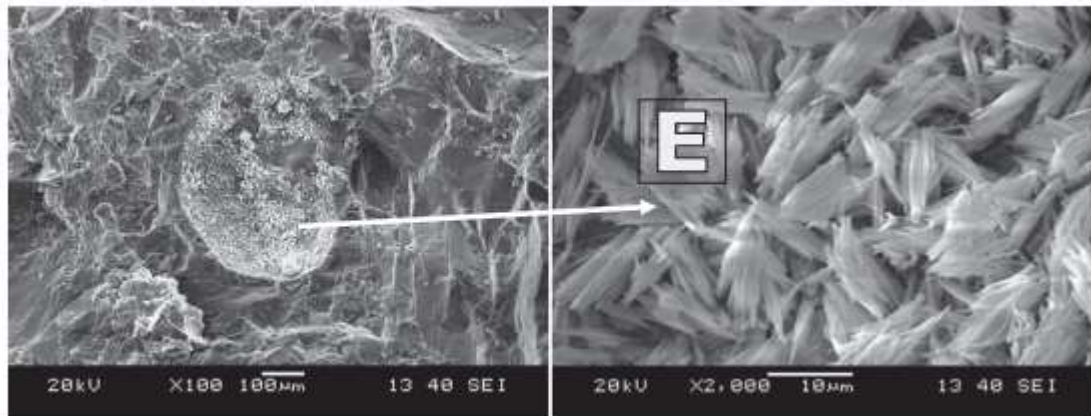


Fonte: Adaptado de Jo et al., (2019).

Mardani-Aghabaglou, Inan Sezer e Ramyar (2014) estudaram o comportamento de argamassas com incorporação de sílica ativa e metacaulim no teor de 10%, de forma separada, e na sequência expuseram as amostras à solução de sulfatos pelo período de 300 dias. Após o período de exposição, as amostras com a incorporação das adições não apresentaram deterioração em comparação com a amostra de referência. Os autores observaram que o tipo de adição mineral incorporada na mistura afeta a morfologia da etringita que se forma. Todos os tipos de etringita, incluindo as esféricas, em forma de bastões e maciças, assim como cristais de gipsita também foram encontradas nas amostras de referência.

Também foi relatado que a formação de etringita se dá próximo aos cristais de gipsita. Segundo os autores, um tipo especial de etringita se forma em misturas contendo metacaulim, sem características expansivas, pois devido a ausência de etringita do tipo bastão observou-se uma redução nos valores de expansão do material.

Figura 7 - Imagem MEV de argamassa com incorporação de metacaulim após 300 dias de exposição a sulfato



Fonte: Adaptado de Mardani-Aghabaglou, Inan Sezer e Ramyar (2014).

Exemplificado pela Figura 7, Mardani-Aghabaglou, Inan Sezer e Ramyar (2014) relataram que em argamassas contendo sílica ativa e metacaulim, a etringita se forma apenas na parte interna dos poros, em contrapartida, nas amostras de referência, a etringita se forma na parte interna e externa dos poros.

- Argamassas ternárias

Gopalakrishnan e Jeyalakshmi (2020) estudaram argamassas com incorporação de teores combinados de 5% de nanossílica e 50% de metacaulim, frente a ataque por sulfato de sódio a 5% de concentração. Para a morfologia de argamassas de referência foram detectadas a presença de produtos de decomposição como etringita e gipsita. Rachaduras e poros de reduzidas dimensões são vistos como uma forma de intensificação na formação de produtos oriundos de ataques por sulfatos, como gipsita e etringita. Segundo os autores, é considerado que a gipsita e outros sulfatos presentes na argamassa podem progredir para a formação de etringita a partir da fase de aluminato de cálcio.

O mecanismo de ataque por sulfatos pode ser descrito a partir das seguintes etapas: infiltração de íons sulfatos na argamassa, seguidos de reações entre íons sulfatos e aluminatos para formação de etringita. Na etapa posterior ocorre um acréscimo de cristais de etringita atuando com força expansiva, que passam a desenvolver fissuras devido aos íons agressivos do

sulfato. As rachaduras formadas auxiliam na taxa de saturação da argamassa por íons sulfato (GOPALAKRISHNAN; JEYALAKSHMI, 2020).

#### 2.4.2 Termogravimetria – TG/DTG

A termogravimetria possibilita a determinação da perda de massa da amostra de acordo com a elevação da temperatura. A partir da derivada desta curva de TG, temos a DTG, onde são observados picos perda de massa, que ocorrem parceladamente, de acordo com a faixa de temperatura que passa atuar sob a amostra, e são atribuídos à decomposição térmica dos hidratos presente na estrutura, à desidratação do hidróxido de cálcio e à volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio (HOPPE FILHO, Juarez, 2008).

A perda de massa observada nas curvas do ensaio de termogravimetria entre as faixas de 0°C a 200°C são bastante complicadas em termos de entendimento. Tem-se a consideração difundida de que a água livre, etringita, C-S-H, e  $C\bar{S}H_2$ (gipsita) possuem a temperatura de decomposição nessa faixa de variação, entretanto, os picos de decomposição de etringita, C-S-H, e  $C\bar{S}H_2$  sempre se sobrepõem na prática (PRINCE; ESPAGNE; AÏTCIN, 2003).

Odler (1983) propõe em sua pesquisa, que os picos de perda de massa nas temperaturas de 120°C e 145°C correspondem à decomposição de etringita e gipsita, enquanto Ragoug *et al.*, (2019) sugere que o pico de perda de massa referente ao C-S-H e à etringita ocorre nas temperaturas de 144,7°C e 140,7°C respectivamente. Já outros autores consideram a decomposição de gipsita na faixa de temperatura entre 0°C e 140°C. (CHANG; HUANG; HOU, 1999). Quanto ao pico endotérmico próximo aos 450°C, não há dúvida que esteja interligado com a desidroxilação do CH (hidróxido de cálcio) (NEHDI; HAYEK, 2005).

A ação de ataques por sulfatos resulta na formação de gipsita secundária, e dessa forma, a etringita pode ser formada a partir da reação do  $C_3A$  anidro residual com a gipsita secundária, ou também a partir dos aluminatos hidratados (TENNICH; BEN OUEZDOU; KALLEL, 2017).

Hou *et al.*, (2019) observaram o comportamento de pastas cimentícias com incorporação individual de teores de 3% de nanossílica e 10% de sílica ativa, em um ambiente com sulfatos pelo período de 180 dias. Para fins de leitura dos dados de TGA, os autores consideraram o intervalo de 110-165°C para decomposição dos compostos etringita e gipsita. Para as amostras com 3% de NS e 10 % de SA houve um decréscimo na quantidade de (etringita+gipsita) encontrada de 3,70% e 6,86% respectivamente, ambos em relação à referência, demonstrando maior desenvoltura da mistura com SA em relação à reduzida formação de etringita e gipsita.

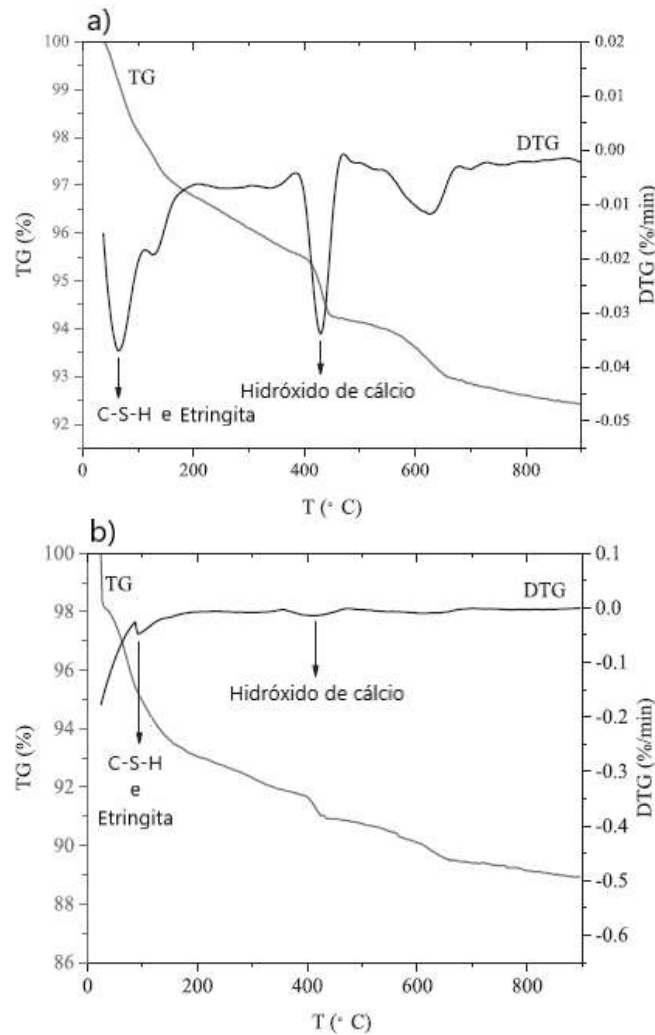
- Misturas binárias

Lv et al., (2020) estudaram o comportamento de pastas com incorporação de sílica ativa frente um ataque por sulfatos pelo período de 360 dias, após 28 dias de cura em água. Os autores observaram que o pico de perda de massa referente à faixa de 0°C a 200°C de amostras expostas a sulfatos são bem mais elevados que as amostras mantidas em água. Pastas de referência apresentaram 4,07% a mais de perda de massa do que as amostras com incorporação de 5% de sílica ativa. Segundo Lv *et al.*, (2020) esse comportamento pode ser atribuído à formação de extensas quantidades de gipsita nas amostras de referência devido ao ataque por sulfatos, e ainda, segundo os dados do estudo, a sílica ativa pode reduzir a formação de produtos de deterioração como  $C\bar{S}H_2$  (gipsita).

Zhu et al. (2020) analisaram argamassas com incorporação de 5% e 10% de SA após o ataque por sulfatos, e observaram que houve um decréscimo no pico da curva endotérmica relacionado ao hidróxido de cálcio, comportamento que foi intensificado a partir do aumento do teor de SA. Segundo os autores, esse reduzido teor de hidróxido de cálcio teria sido proporcionado pela intensa reação pozolânica da sílica ativa, conforme exposto na Figura 8.

Ainda, a partir do manejo dos dados obtidos pela termogravimetria, os autores calcularam o montante de CH presente em todas as amostras, curadas em água e em sulfatos, conforme exposto na Figura 9. O teor de CH nas amostras curadas em água são maiores do que as amostras expostas ao ataque por sulfatos, tendo como exemplo o teor total de CH da pasta com 5% de SA que se mostrou 1,41 vezes maior que do que a amostra de referência. Os autores não especificaram o local de retirada das amostras, relatam apenas que o corpo de prova inicial seria um cilindro de diâmetro de 10cm com altura de 10cm.

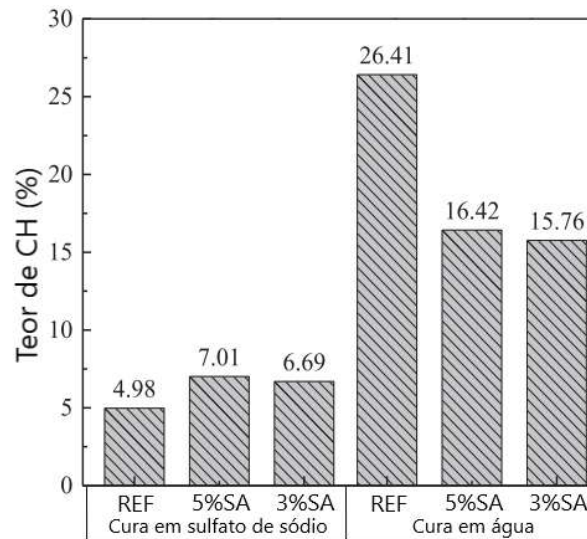
Figura 8 - Curva de TG/DTG das amostras de Zhu et al. (2020) com a) 0% SA e b) 10% SA após a exposição à sulfatos por 12 meses



Fonte: Adaptado de Zhu et al. (2020)

Lv *et al.*, (2020) também notaram que quando feita a relação entre o teor de CH das amostras em sulfatos pelo teor de CH das amostras em água, tem-se um valor de 0,19 para as amostras de referência, 0,42 para amostras com 5% de SA e 0,41 para amostras com 3% de SA, demonstrando que o teor de consumo de CH das amostras de referência são superiores às pastas com SA e denotando que a sílica ativa melhora a performance de materiais cimentícios frente um ataque por sulfatos, assim como exposto na Figura 9. Os autores realizaram ensaio de termogravimetria após exposição das amostras por 12 meses.

Figura 9 - Teor total de hidróxido de cálcio presente nas pastas hidratadas



Fonte: Adaptado de Lv *et al.*, (2020).

Jo *et al.*, (2019) estudaram argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa após exposição a sulfatos por 510 dias. Os autores observaram que o pico de decomposição de gipsita próximo a 145°C é mais proeminente em materiais cimentícios de referência quando em comparação com misturas que contêm sílica ativa. De forma sucinta, esse comportamento se deve ao fato de a sílica ativa reagir com o hidróxido de cálcio formando um silicato de cálcio hidratado secundário que reduz a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir com os íons sulfatos, produzindo reduzida quantidade de cristais de gipsita e minimizando a possibilidade de deterioração, entretanto, tal afirmação não foi confirmada por outra técnica auxiliar.

Os principais produtos de deterioração provenientes do ataque por sulfatos são a etringita e a gipsita, tendo como base que o volume de gipsita é bastante superior. A maior quantidade de hidróxido de cálcio (CH) presente no cimento induz a elevada formação de etringita e gipsita. Nessa mesma abordagem, tem-se que a mistura contendo sílica ativa possui reduzida quantidade de CH em comparação com o cimento Portland e dessa forma, a quantidade de etringita e gipsita são relativamente inferiores em amostras com incorporação da adição (LV *et al.*, 2020).

Hu e He (2020) estudaram pastas com incorporação de metacaulim nos teores de 5%, 15% e 20% frente ataque por sulfato de sódio em ciclos de imersão e secagem a 60°C. Os autores afirmam que o hidróxido de cálcio (CH) é um reagente necessário para a formação de etringita, e que a deterioração decorrente do ataque por sulfatos poderia ser mais intensa com maiores taxas de CH presente. Aos 150 dias de exposição, pastas com teores de 20% de MC apresentaram consumo efetivo de CH, resultando em um teor de hidróxido de cálcio irrelevante para a formação de etringita. Segundo os autores, a capacidade do MC em consumir CH possibilita a melhora da resistência à sulfatos, e ainda, de forma geral, o metacaulim deveria ser

usado a partir de teores de 20%. Tal afirmação possui relevância na pesquisa científica, entretanto os autores não realizaram uma análise da atividade pozolânica do metacaulim, de modo a dissociar o consumo por atividade pozolânica do consumo por reações decorrentes de íons sulfatos.

Segundo os autores, o teor elevado de 20% de metacaulim em pastas de cimento proporcionou melhora em termos de resistência a sulfatos, em contrapartida, o teor que auxiliou no acréscimo de resistência foi o de 10%.

Outros autores (GONCALVES; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2008) estudaram o comportamento de argamassas com incorporação de 10% e 20% de metacaulim frente um ataque por solução de sulfato de magnésio com concentração de 5% após um período de 200 dias. Após o período de exposição, o montante de hidróxido de cálcio reduziu em relação a todas as misturas. Para a amostra de referência, argamassa com 10% e com 20% de metacaulim houve redução de 21,6%, 30,8% e 39,7% respectivamente. Os autores observaram que as misturas contendo um teor superior de metacaulim apresentaram um maior ataque por sulfatos e atribuíram esse comportamento à dissolução de íons cálcio e hidroxila a partir do sistema, possibilitando que houvesse uma queda na alcalinidade e formação de compostos expansivos como etringita e gipsita.

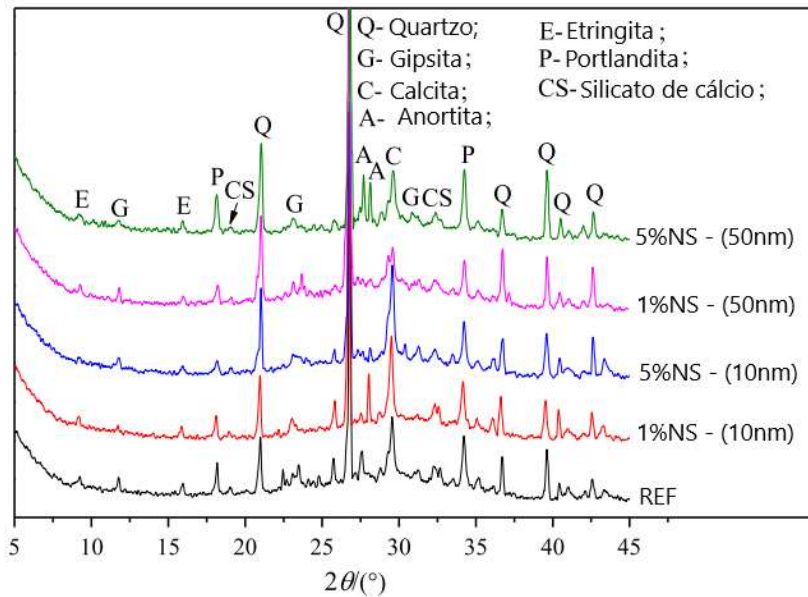
### 2.4.3 Difractometria por raios X - DRX

De forma geral, pesquisadores utilizam a técnica de difração Raios-X para que se torne possível a identificação das fases hidratadas de um respectivo material em estudo.

- Misturas binárias

Huang *et al.*, (2020) realizaram o ensaio de DRX em argamassas com 1% e 5% de incorporação de dois tipos diferentes de nanossílica, com dimensões de 10nm e a outra com 50nm, sendo que todas as quatro amostras foram imersas em solução de sulfatos por 12 meses. Os autores observaram que na amostra de referência foi encontrada presença mais acentuada de gipsita e etringita, enquanto nas amostras com incorporação de NS, a matriz de maior densidade impediu a difusão de íons de sulfato, reduzindo a formação de produtos de sulfato, e esse montante foi reduzido à medida que o teor de NS aumentava, conforme exposto na Figura 10.

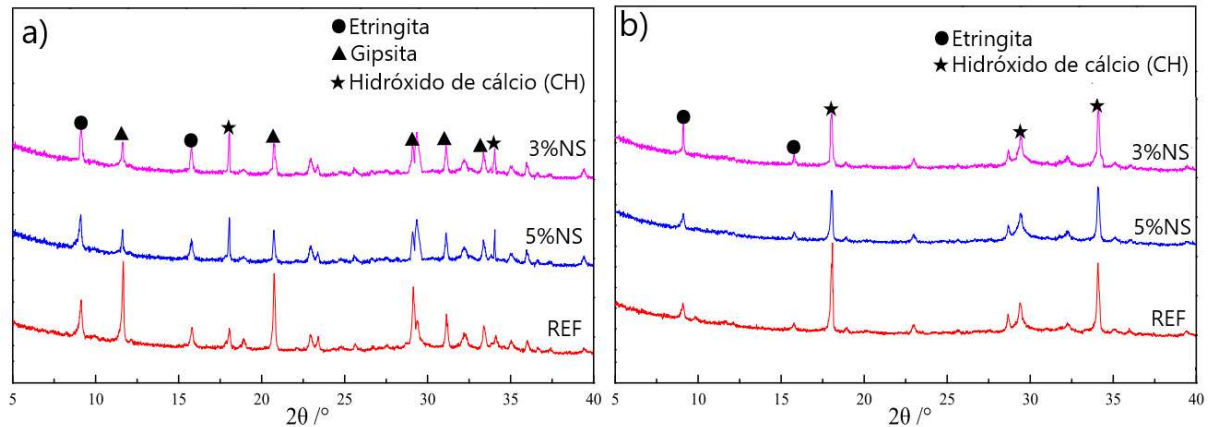
Figura 10 -Fases hidratadas identificadas por meio de DRX em argamassas com nanossílica expostas a sulfatos



Fonte: Adaptado de Huang et al., (2020).

Lv *et al.*, (2020) observaram o comportamento de amostras de pastas de cimento com incorporação de teores de 3% e 5% de sílica ativa após exposição a sulfatos por 12 meses. Assim como exposto na Figura 11, os autores notaram a modificação nos produtos de hidratação identificados após exposição aos dois tipos de regime de cura, imersão em água e solução de sulfatos, com presença de gipsita e maiores teores de etringita nas amostras expostas ao sulfato. Nas amostras imersas em sulfato, notou-se a menor presença de produtos como gipsita nas amostras com SA.

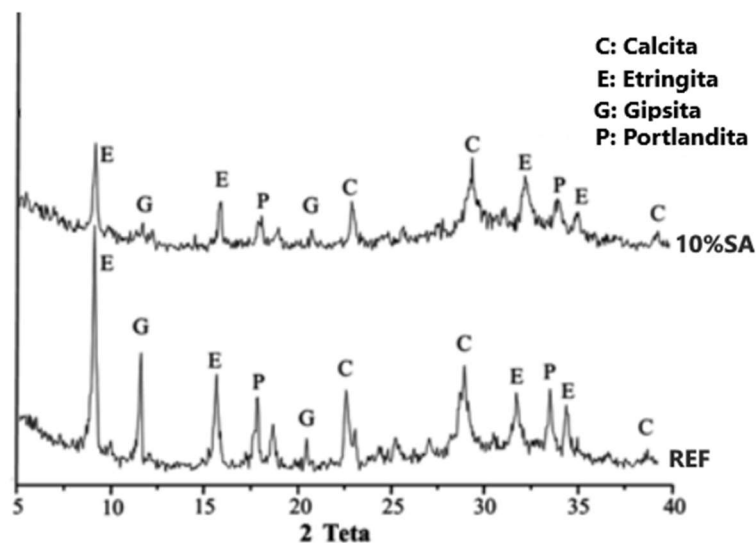
Figura 11 - DRX de pastas com incorporação de sílica ativa após cura por 12 meses em sulfatos (a) e em água (b)



Fonte: Adaptado de Lv *et al.*, (2020).

Jo *et al.*, (2019) estudaram pastas com incorporação de 10% de sílica ativa após exposição a sulfatos por 510 dias. Segundo os autores, todos os padrões de difração apresentam picos de etringita, entretanto, os picos mais intensos de etringita e gipsita estão presentes na amostra de referência como exposto na Figura 12, indicando que o uso de sílica ativa proporciona maiores resistências à formação de gipsita expansiva na argamassa. Ainda, de acordo com Jo *et al.*, (2019) o uso de um teor ótimo de sílica ativa na elaboração de argamassas deve reduzir a disponibilidade de portlandita (CH) para as reações com íons sulfatos devido seu consumo para produção de CSH secundário.

Figura 12 - Difratomogramas de argamassas de referência e com sílica ativa após 510 dias de exposição a sulfatos

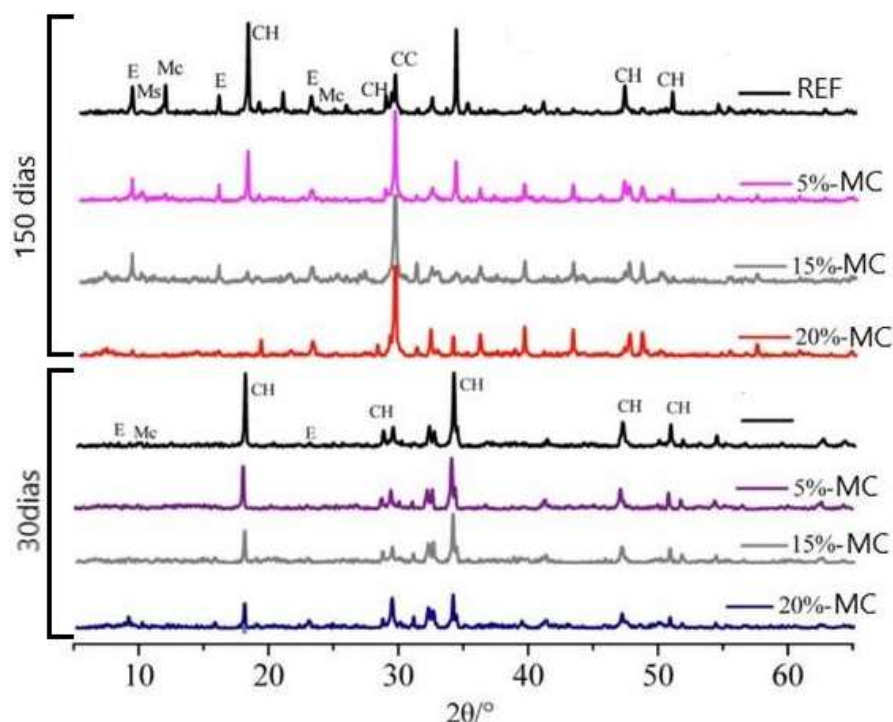


Fonte: Adaptado de Jo *et al.*, (2019).

Hou *et al.*, (2019) observaram o comportamento de pastas de cimento com incorporação de teores separados de 3% de nanossilica e 10% de sílica ativa e período inicial de cura em água pelos intervalos de 7 e 28 dias seguidos por 180 dias de imersão em sulfatos. Os autores verificaram que a amostra com SA e cura inicial de 28 dias apresentou uma redução significativa no montante de etringita após o ataque por sulfatos em relação às amostras com cura inicial de 7 dias. O comportamento foi atribuído à melhor hidratação dos produtos, que consumiram maior quantidade de alumina e atrasaram a formação de produtos como etringita.

Hu e He (2020) estudaram pastas com incorporação de 5%,15% e 20% de metacaulim em ciclos de imersão em sulfato de sódio e secagem a 60°C. Foi relatada a presença de picos de etringita e gipsita aos 30 dias de exposição, em contrapartida, os picos de hidróxido de cálcio (CH) se mostravam aparentes nessa idade. A intensidade desses picos foi reduzida a partir da incorporação de teores mais elevados de metacaulim, conforme Figura 13. Para as pastas com incorporação de 20% de MC, foram observados menores teores de portlandita, indicando que a maior atividade pozolânica foi observada nessa amostra em questão.

Figura 13 - Difratogramas de pastas com incorporação de metacaulim aos 30 e 150 dias de exposição em ciclos



Fonte: Adaptado de Hu e He (2020).

Após o período de 150 dias de exposição, as amostras de referência e com teores de 5% e 15% de metacaulim apresentaram picos de etringita com elevada intensidade. Pastas com

incorporação de 20% apresentaram deterioração e picos de etringita insignificantes, revelando que elevados teores de incorporação podem ser uma solução para impulsionar a resistência à sulfatos.

## **2.5 INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA, SÍLICA ATIVA E METACAULIM NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS APÓS O ENVELHECIMENTO EM SOLUÇÃO DE SULFATOS**

A incorporação de adições minerais em materiais cimentícios, seja por substituição ou adição, tem-se mostrado uma forma cada vez mais promissora de promover o refinamento da matriz de materiais cimentícios, melhorando suas propriedades físicas e mecânicas.

Segundo Hu e He (2020), torna-se necessário o desenvolvimento de estudos referentes à complicada influência do metacaulim frente um ataque por sulfato, devido sua extensa atividade pozolânica que contribui para promover o grau de hidratação, e também quanto à sua elevada quantidade de alumina que contribui quanto à formação de etringita.

De forma a contribuir com o conhecimento científico acerca da atividade combinada entre metacaulim, sílica ativa e nanossílica, neste tópico serão abordados alguns comportamentos mecânicos relacionados à resistência, porosidade e variação de massa, exemplificando as alterações proporcionadas pela adição singular e combinada dessas adições minerais.

### **2.5.1 Variação de resistência à compressão de materiais cimentícios com nanossílica, sílica ativa e metacaulim**

A redução da resistência à compressão pode não ser observada nas primeiras idades, demonstrando o efeito benéfico dos íons sulfatos no desenvolvimento da microestrutura (GUO *et al.*, 2019), e isso possivelmente ocorre devido à formação de produtos expansivos que não são deteriorantes o suficientes para danificar o material nas primeiras idades, mas contribuem para uma densificação da microestrutura, e também, por outro aspecto, o sulfato de sódio auxilia na hidratação do cimento (DEMIR; GÜZELKÜCÜK; SEVİM, 2018). Entretanto, autores identificaram a deterioração da matriz cimentícia por decorrência da formação excessiva desses produtos de expansão, que possibilitam a fissuração, lascamento e desintegração do material.

Na resistência à compressão foram abordados autores que estudaram a variação na resistência à compressão em argamassas com incorporação de diferentes teores de nanossílica (NS), sílica ativa (SA) e metacaulim (MC), de forma combinada ou não, frente à ação de agentes agressivos. Na Tabela 1, pode-se visualizar alguns autores que seguiram essa forma de análise, o ano de publicação da pesquisa, e quais as adições estudadas por eles. Pode-se observar

também, que a abordagem já vem sendo especulada há mais de três décadas, entretanto, essa preocupação com a deterioração por agentes agressivos em materiais cimentícios, como ataque por sulfato de sódio, sulfato de magnésio, ácido sulfúrico, dentre outros, e a mitigação destes através da incorporação das adições em questão, se tornou mais intensa somente na última década.

Tabela 1 - Relação de autores que abordaram variação de resistência à compressão em pastas e argamassas com diferentes adições minerais frente à ação de agentes agressivos em geral como sulfatos, cloretos e ácidos

Ano	Autor(es)	Material		
		NS	SA	MC
2020	Huang et al.	X		
2020	Wu, Huang e Liu	X	X	
2020	Lv et al.		X	
2020	Gopalakrishnan e Jeyalakshmi	X		X
2019	Guo et al.	X	X	
2019	Jo et al.		X	
2019	Onuaguluchi e Banthia		X	
2019	Ortega et al.	X		
2019	Arreola et al			X
2018	Yang, Che e Leng		X	
2018	Ghafoori, Batilov e Najimi	X	X	
2018	Ghafoori et al.	X	X	
2017	Benli, Karataş e Gurses		X	
2017	Wang et al.		X	
2017	Tanyildizi H.		X	
2011	Aye e Oguchi		X	
2010	Khater H.M.			X
2008	Lee, Park e Ann		X	
2007	Al-Dulaijan S.U.		X	
2003	Moon, Lee e Kim		X	
1998	Khatib e Wild			X
1994	Alamoudi et al.		X	

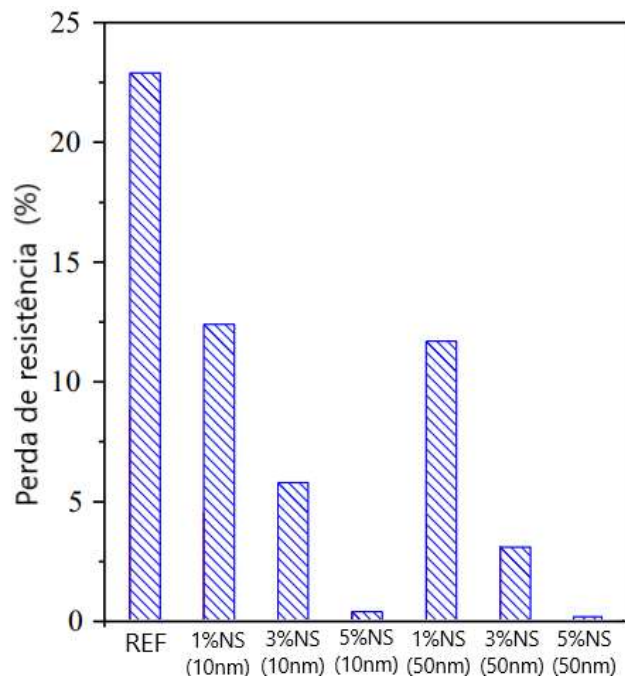
Fonte: O autor.

Como forma de priorizar o estudo referente à deterioração de materiais cimentícios resultante do ataque por solução de sulfato de sódio, os autores abordados e mencionados na sequência estudaram o comportamento de compósitos de cimento Portland frente um ataque por solução de sulfato de sódio com concentração de 5%. Alterações quanto à concentração de íons de sulfato, ou quanto ao tipo de sulfato serão mencionados e enfatizados especificamente.

- **Misturas Binárias**

Huang et al. (2020) analisaram a incorporação de teores de 1%, 3% e 5% de dois tipos de nanossílica em argamassas de cimento Portland, frente ao ataque por sulfatos. O primeiro tipo com dimensões de 10nm e o segundo com dimensões de 50nm. Após a imersão na solução de sulfato de sódio a 5% por um período de 365 dias, foi observada a redução de 12,5%, 6,5% e 0,5% na resistência à compressão, para os teores de 1%, 3% e 5% respectivamente, referentes à NS com 10nm. Já para a NS de 50nm, observou-se a redução de 12%, 3% e 0,3% para os teores de 1%, 3% e 5% de NS, respectivamente, conforme Figura 14.

Figura 14 - Queda percentual de resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Huang et al (2020)



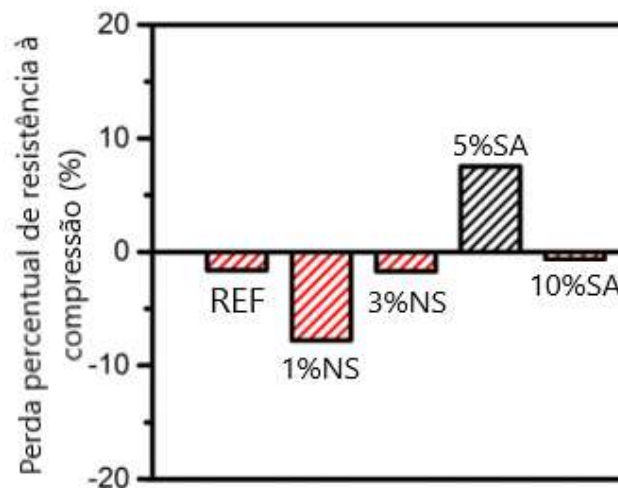
Fonte: Adaptado de Huang et al. (2020).

Quando em comparação com a referência, que apresentou redução de 23% na resistência à compressão, torna-se visível a expressa mitigação dos danos na argamassa em estudo através da incorporação de nanopartículas de sílica, sobretudo na faixa de 5% de NS. Os autores Huang et al. (2020) atribuem tal comportamento ao refinamento dos poros e redução da interconectividade entre eles, proporcionado pela nanossílica, restringindo a penetração de íons sulfatos e reduzindo a deterioração ocasionada pelo ataque.

Na pesquisa desenvolvida por Guo et al. (2019), a redução percentual na resistência à compressão em argamassas, aos 180 dias de exposição a sulfatos apresentou valores

superiores para misturas com NS, em que os teores de incorporação de 1% e 3% de NS apresentaram redução de 8% e 2%, respectivamente, e a referência apresentou redução percentual de 2%, conforme a Figura 15. Os autores atribuíram esse comportamento à possibilidade do ataque por sulfatos e os produtos de deterioração isolarem a partícula de NS e evitarem a sua hidratação e decorrente atividade pozolânica característica da partícula quando em contato com CH. Para as argamassas com 5% e 10% de sílica ativa elaboradas pelos autores e expostas a sulfatos, foi observada uma redução na resistência à compressão de 8% para o teor de 5%SA e o acréscimo de 1% para o teor de 10%SA.

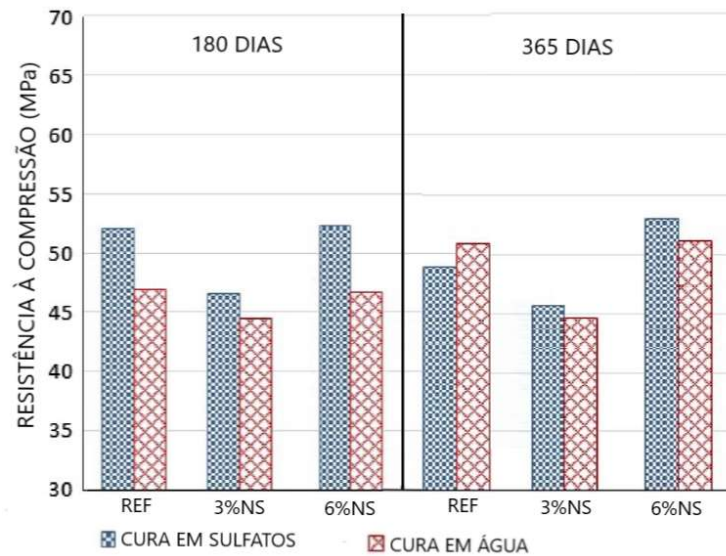
Figura 15 - Relação de redução da resistência à compressão de amostras com incorporação de NS e SA expostas à solução de sulfatos a 5% por 180 dias.



Fonte: Adaptado de Guo et al. (2019).

Ghafoori et al. (2018) estudaram a incorporação de diferentes teores de nanossílica em compósitos cimentícios frente ao ataque por sulfato de sódio em solução a 5%. Observaram que durante o período de exposição a sulfatos de 180 a 360 dias, os compósitos com incorporação de 3% e 6% de NS, apresentaram decréscimo de 2% e acréscimo de 1% na resistência à compressão, respectivamente, enquanto que a referência apresentou decréscimo de 6% em sua resistência durante esse intervalo. Ainda, como exposto na Figura 16, todas as amostras imersas em água, apresentaram acréscimos em suas resistências, no período de 180 a 365 dias.

Figura 16 - Resistência à compressão de argamassas do estudo de Ghafoori et al. (2018).

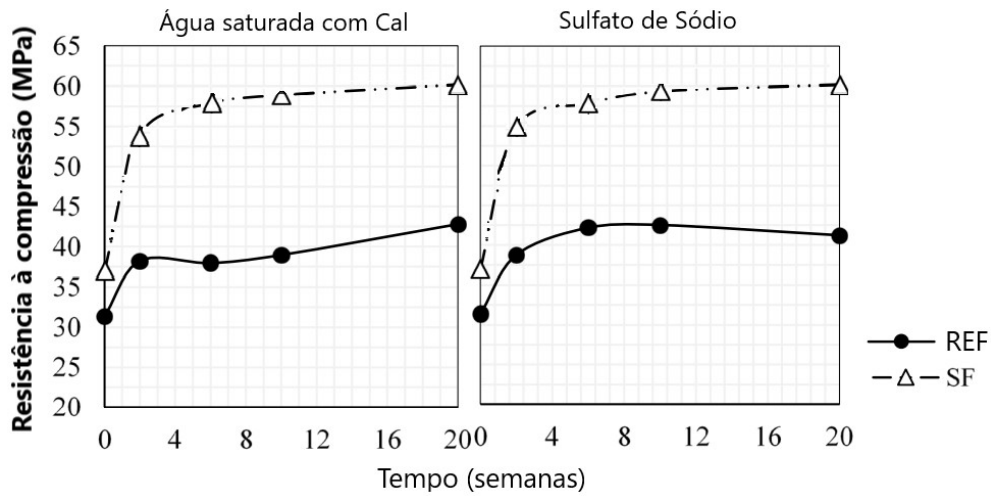


Fonte: Adaptado de Ghafoori et al. (2018).

Há pesquisas que atribuem esse ganho de resistência à compressão de argamassas expostas a meios agressivos, ao efeito fíler e refinamento da microestrutura desencadeados pelas reações com o sulfato de sódio, que geram compostos expansivos como etringita (GAO *et al.*, 2010). Entretanto, após um período mais extenso de exposição a sulfatos, quando ocorre a escassez do espaço disponível para preenchimento por parte destes compostos expansivos, as tensões desencadeadas pelo aumento destes compostos pode ocasionar a formação de fissuras que reverterão esse ganho inicial de resistência (GHAFOORI, Nader *et al.*, 2018).

Souza, Medeiros e Hoppe Filho (2020) estudaram o comportamento de misturas com incorporação de 10% de sílica ativa, frente à ação de solução de sulfato com concentração de 10%. Observaram que amostras imersas em água apresentam um comportamento de ganho de resistência de acordo com o tempo, tanto para amostras de referência quanto amostras com SA. Entretanto, amostras de referência apresentaram decréscimo na resistência a partir do intervalo entre a 6ª e 10ª semana, onde se deu início às microfissuras, que desencadearam a redução na resistência. Os autores apontaram o melhor desempenho de misturas com incorporação de SA, onde até a idade de 20 semanas não foi observado deterioração em termos de resistência, conforme apresentado na Figura 17.

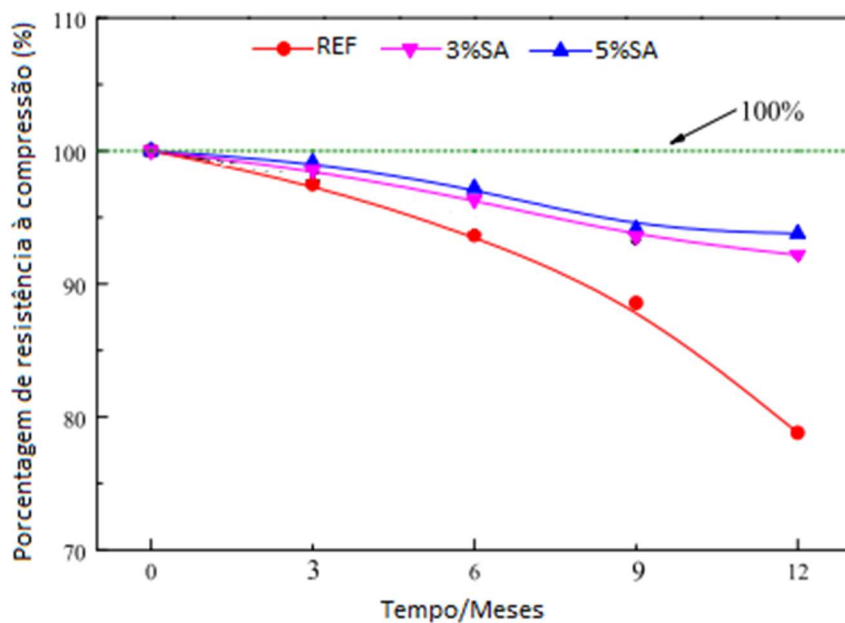
Figura 17 - Variação de resistência à compressão de argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa após exposição a sulfato de sódio



Fonte: Adaptado de Souza, Medeiros e Hoppe Filho (2020).

Lv et al. (2020) observaram que argamassas com incorporação de 3% e 5% de sílica ativa proporcionaram valores promissores para ensaios de resistência à compressão após contato com sulfato de sódio a 5%, quando em comparação com a referência.

Figura 18 - Desempenho da resistência à compressão da pesquisa de Lv et al. (2020) após cura inicial de 28 dias em água

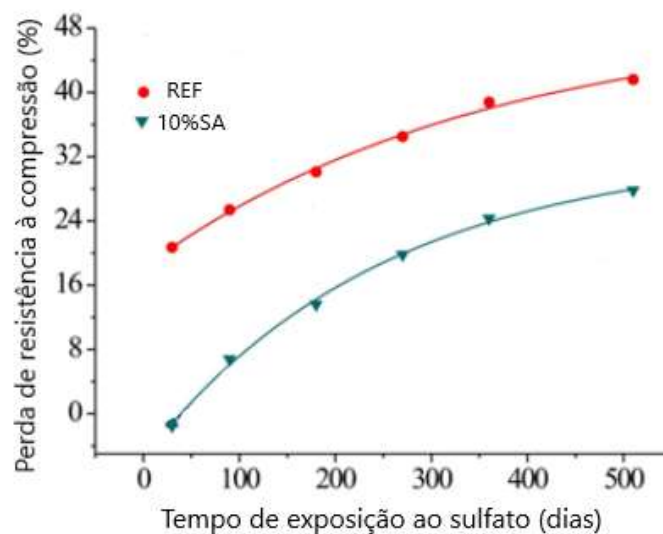


Fonte: Adaptado de Lv. et al. (2020).

Como exposto na Figura 18, os autores notaram que as misturas com 3% e 5% da adição apresentaram valores de resistência de aproximadamente 93,7% e 94,8% após um período de 365 dias de exposição em relação às suas respectivas resistências iniciais aos 28 dias, enquanto a referência reduziu para 78% do valor inicial, após ocorrer a exposição. Lv. et al. (2020) atribuíram esse comportamento à reduzida disponibilidade de CaO (óxido de cálcio) que proporciona formação de teores reduzidos de etringita e gipsita.

Jo et al. (2019) estudaram argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa, frente ao ataque por sulfatos em solução de 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e observaram que as argamassas com adição apresentaram comportamento mais resistente à ação desses agentes agressivos. As argamassas de referência e com sílica ativa apresentaram decréscimo de 41,6%, e 27,8% na resistência à compressão após 500 dias de imersão, conforme Figura 19, expondo um papel fundamental da sílica ativa como um mitigador de danos por agentes agressivos. Os autores atribuem esse comportamento à pozolanicidade da sílica ativa que auxilia no consumo de hidróxido de cálcio para formação de CSH secundário, reduzindo a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reação com sulfatos e decorrente formação de etringita e gipsita.

Figura 19 - Redução da resistência à compressão de argamassas de referência e com sílica ativa da pesquisa de Jo et al. (2019)



Fonte: Adaptado de Jo et al. (2019).

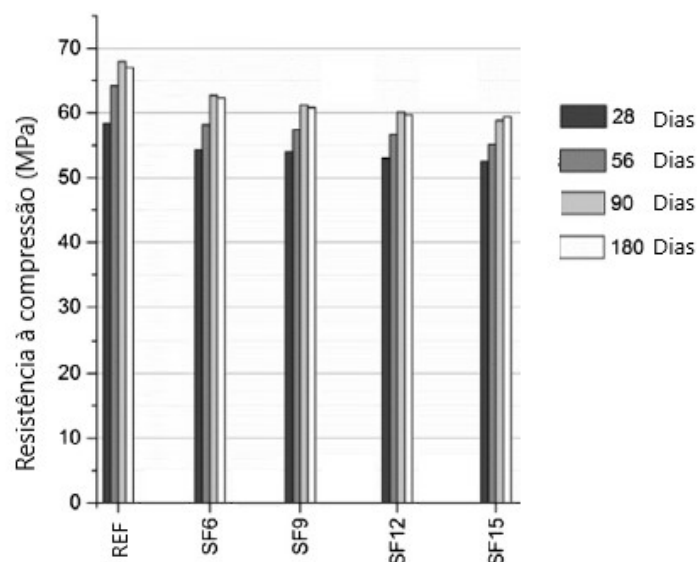
Onuaguluchi e Banthia (2019) analisaram argamassas com incorporação de 10% de sílica ativa sob a ação de sulfato de sódio a 5% pelo período de 730 dias. Após esse tempo de exposição, foram observados aumentos nas resistências em relação à resistência inicial aos 28 dias de cura, sendo obtidos os valores de 26% e 27% de acréscimo para 0% de SA e 10% de SA, respectivamente. Segundo os autores, esse período de exposição foi suficiente para atacar

apenas a camada externa da argamassa, dessa forma, esse ganho de resistência continuaria apenas até o momento que os íons de sódio danificassem a matriz dos corpos de prova, anulando a hidratação contínua e a decorrente formação de cristais na amostra. A incorporação de sílica ativa melhorou a resistência dos corpos de prova aos sulfatos e os autores atribuíram isso ao baixo teor de hidróxido de cálcio nas matrizes e à redução da difusão de íons na amostra.

Ghafoori et al. (2018) estudaram a incorporação de diferentes teores de sílica ativa em compósitos cimentícios frente ao ataque por sulfato de sódio em solução a 5%. Observaram que durante o período de exposição a sulfatos de 180 a 360 dias, os compósitos com incorporação de 3% e 6% de SA, apresentaram acréscimo de 9% e 12% na resistência à compressão, respectivamente, enquanto que a referência apresentou decréscimo de 7% em sua resistência aos 365 dias, ambos considerando a cura em sulfatos, como exposto na Figura 16.

Benli, Karataş e Gurses (2017) observaram o comportamento de argamassas com incorporação de teores de 6%, 9%, 12% e 15% de sílica ativa frente à ação de sulfato de magnésio a 10%. Para os teores de 6%, 9% e 12%, houve um constante acréscimo na resistência à compressão até a idade de 90 dias, e posteriormente foi observado um decréscimo, como observado na Figura 20, entretanto, para o teor de 15% de incorporação de SA foi observada a continuidade do comportamento de acréscimo, demonstrando assim, segundos os autores, uma excelente resistência à sulfatos.

Figura 20 - Resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Benli, Karatas e Gurses (2017) frente ao ataque por sulfato de magnésio.



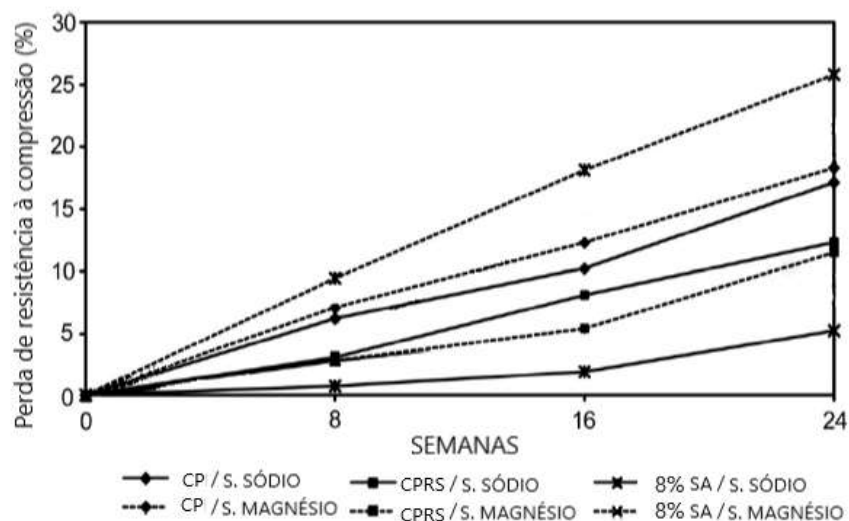
Fonte: Adaptado de Benli, Karatas e Gurses (2017).

Aye e Oguchi (2011) estudaram argamassas com cimento Portland comum (CP), argamassas de cimento resistente a sulfatos (CPRS), e argamassas com cimento Portland comum em paralelo com a incorporação de 8% de sílica ativa (8%SA). As misturas foram expostas a ataque por sulfato de magnésio a 10% e sulfato de sódio a 10% por 24 semanas. Como exposto na Figura 21, a argamassa com incorporação de 8% de SA foi a mistura que apresentou a maior resistência a sulfatos de sódio, com um valor de 6% na perda de resistência, na idade de 24 semanas, enquanto a amostra com 8% de SA, sob a ação de sulfatos de magnésio, foi a que apresentou a mais elevada deterioração, com uma perda de resistência de 26%.

Ainda nesta pesquisa, as argamassas elaboradas com cimento Portland comum apresentaram perda de resistência à compressão na faixa de 17,5%, para ambos os tipos de sulfatos, já para argamassas elaborada com cimento Portland resistente à sulfatos a perda de resistência se posiciona na faixa de 12%, explicitando a mitigação proporcionada por partículas desta composição.

Os autores Aye e Oguchi (2011) atribuem essa elevada resistência à sulfato de sódio quanto a argamassa com 8% de SA à redução de hidróxido de cálcio e  $C_3A$  (maior responsável pela formação de etringita), e desse modo, com redução da presença de compostos deletérios como gipsita e etringita. Ainda, atribuem a redução excessiva na resistência das argamassas com SA sob sulfato de magnésio na idade de 24 semanas, ao fato de que essa redução de hidróxido de cálcio favorece o ataque dos íons sulfatos em direção ao gel C-S-H (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003), e como resultado disso, ocorre a aceleração da decomposição do C-S-H e decorrente decomposição do composto.

Figura 21 - Perda de resistência à compressão das argamassas da pesquisa de Aye e Oguchi (2011).



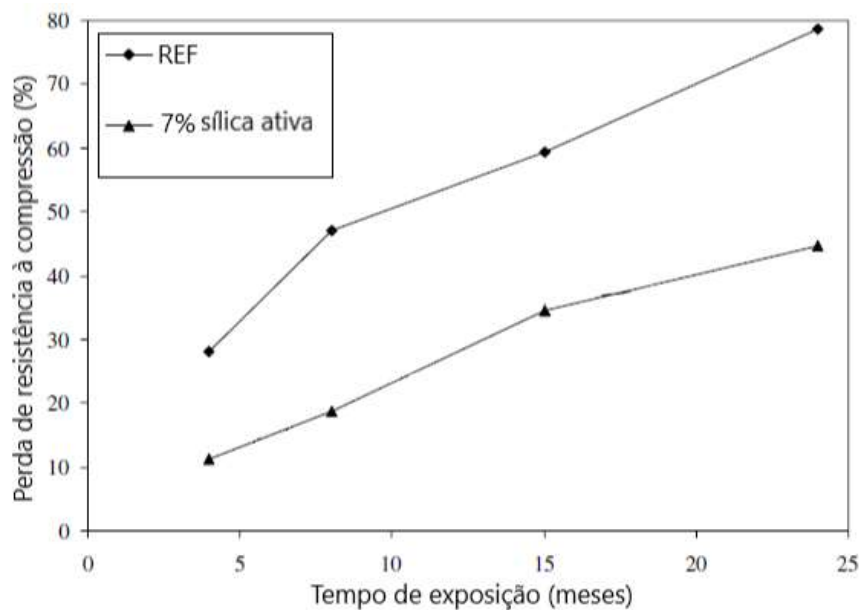
Fonte: Adaptado de Aye e Oguchi (2011).

Em ambientes com presença de sulfato de sódio, a expansão e fissuração ocorre devido à formação de etringita e gipsita, caracterizados como mecanismos iniciais de deterioração de materiais cimentícios. Nos casos de ambientes com sulfato de magnésio, a deterioração e decorrente perda de resistência ocorre a partir da descalcificação do gel C-S-H (AYE; OGUCHI, 2011b).

Lee, Park e Ann (2008) estudaram argamassas com incorporação de 10% a 15% de SA e variadas relações água/cim, sob a ação de sulfato de sódio a 5%. Observaram que a incorporação de sílica ativa corrobora com reduzidos valores de perda de resistência à compressão após imersão em sulfatos. Misturas com incorporação de SA de 10% e relação água/cim de 0,35 apresentaram valores de perda de resistência à compressão de 9% e 10% aos 360 e 510 dias, respectivamente, enquanto a referência apresentou redução de 18% e 38% para as resistências nas idades de 360 e 510 dias de exposição, respectivamente.

Al-Dulaijan (2007) analisou argamassas com incorporação de 7% de sílica ativa, frente a ação de sulfato de magnésio a 4% de concentração durante um período de 24 meses. Observou-se que para uma idade de 12 meses de exposição, a amostra com presença de sílica ativa apresentou redução na resistência à compressão de 35% e a referência, uma redução de 60%. Para a idade final de 24 meses a redução da resistência da mistura com SA foi de 45% e para a referência houve uma redução de 78%, como exposto na Figura 22. De acordo com os autores, essa visível diferença entre os valores indica maiores resistências à exposição severa a sulfatos a partir da incorporação de SA.

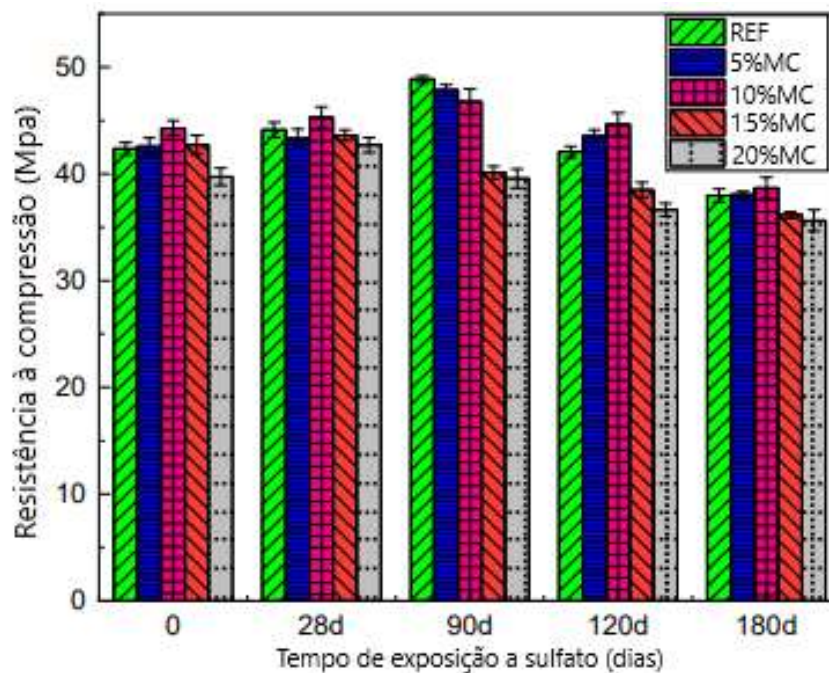
Figura 22 - Perda de resistência à compressão de argamassas do estudo de Al-Dulaijan(2007).



Fonte: Adaptado de Al-Dulaijan (2007).

Dong *et al.* (2022) expuseram amostras de argamassas com incorporação de teores de metacaulim fixados em 5%, 10%, 15% e 20% sob a ação de solução de sulfato de sódio. Observaram que a argamassa que apresentou melhor resistência ao sulfato de sódio foi aquela com 10% de metacaulim, pois apresentou a menor variação de resistência ao decorrer do tempo, e a resistência mais elevada na idade mais avançada de exposição. Segundo os autores, esse fenômeno de variação positiva de resistência à compressão após exposição à sulfatos, sobretudo até os 90 dias, se deve ao fato de haver grande disponibilidade de sulfatos que reagem inicialmente com os produtos de hidratação, resultando em expansão e formação de etringita e gipsita que promove o preenchimento da estrutura interna, contribuindo para melhores resistências. Entretanto, com o decorrer da reação, o estresse causado pela expansão volumétrica gera tensões que causam microfissuras e reduzem a resistência das amostras como demonstrado na Figura 23.

Figura 23 - Variação de resistência das argamassas de Dong et al. (2022) durante ataque por sulfato de sódio

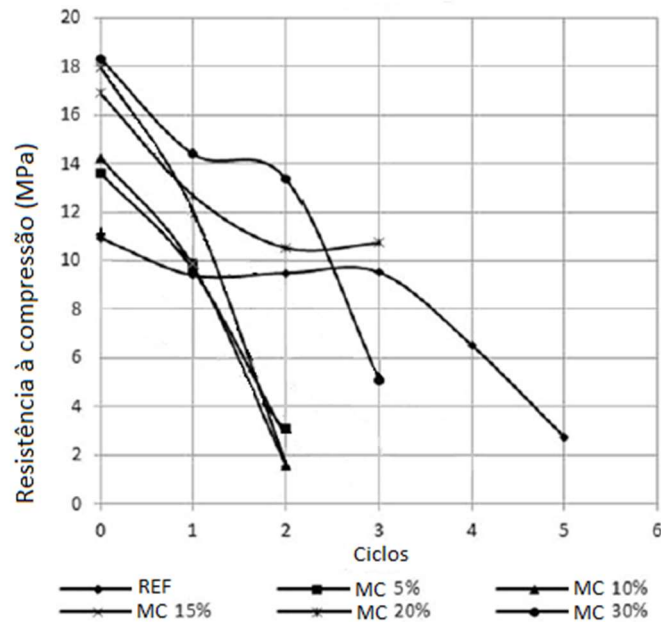


Fonte: Adaptado de Dong et al. (2022).

Arreola Sanchez et al. (2019) analisaram a incorporação de teores de 5%, 10%, 15%, 20% e 30% de metacaulim em argamassas de cimento Portland, frente à ação de ciclos de imersão em solução de sulfato de sódio, seguindo os parâmetros impostos pela ASTM C88 (2013). Os autores observaram que dentre os variados teores de incorporação, aquele que apresentou melhor comportamento foi a argamassa com 20% de MC, que demonstrou perda de resistência

inferior ao teor de 30%, ambos chegaram apenas até o 3 ciclo de ataque por sulfatos, seguidos pela sua deterioração, caracterizada pelo colapso da amostra. Em contrapartida, a argamassa de referência atingiu até o quinto ciclo de exposição a sulfatos, como exposto na Figura 24. Segundo os autores, o teor ótimo de incorporação de metacaulim gira em torno de 10-20% para melhorar o material em termos de durabilidade.

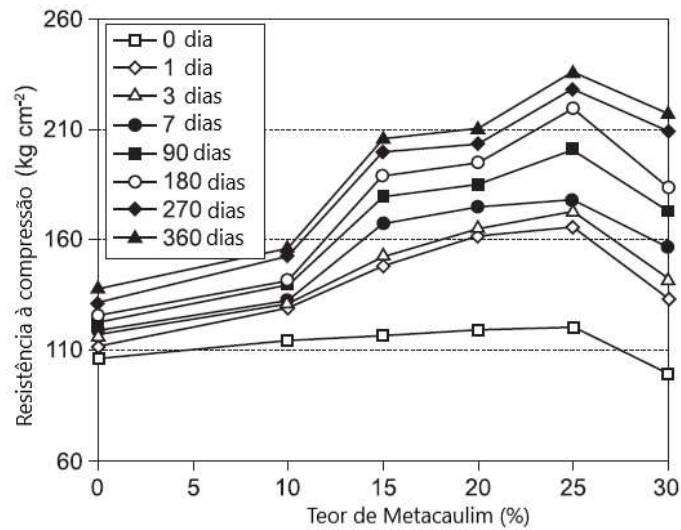
Figura 24 - Resistência à compressão de argamassas com MC de Arreola Sanchez et al. (2019).



Fonte: Adaptado de Arreola Sanchez et al. (2019).

Khater (2010) estudou argamassas com incorporação de metacaulim nos teores de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% sob a ação de solução de sulfato de magnésio com concentração de 5%. A análise envolveu um período de cura inicial em água de 28 dias, seguido pela imersão de 360 dias em sulfato, e como pode-se observar na Figura 24, as argamassas com incorporação de MC não apresentaram decréscimo na sua resistência à compressão após a imersão em solução de sulfato de magnésio durante todo o período de 360 dias de exposição, indicando promissora resistência à ação de sulfatos a partir da incorporação de MC.

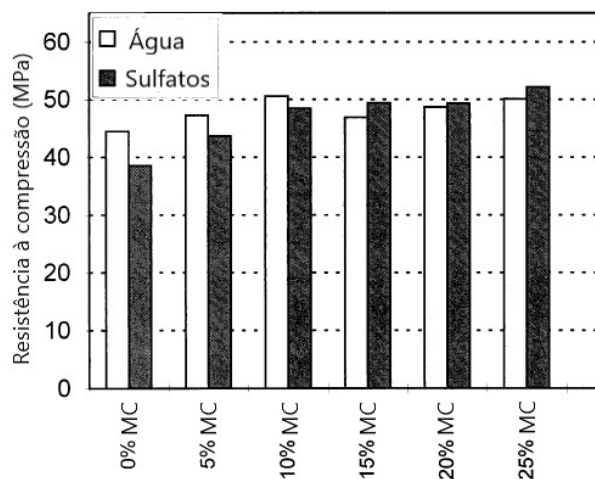
Figura 25 - Desempenho mecânico das argamassas com MC da pesquisa de Khater (2010).



Fonte: Adaptado de Khater (2010).

Khatib e Wild (1998) estudaram argamassas com incorporação de metacaulim nos teores de 5% a 25%, sob a ação de sulfato de sódio pelo período de 520 dias, como exposto na Figura 26. Observaram que para os teores de 5% e 10% de MC, os valores de resistência à compressão reduziram em 9% e 4%, respectivamente. Para os teores de 15%, 20% e 25% de MC foram observados acréscimos de 2%, 0,5% e 4% respectivamente. Para a referência, foi observado decréscimo de 15%, demonstrando que as misturas com presença de metacaulim apresentam resistência ao ataque por sulfatos, sobretudo para misturas com teores de 15% a 25%. Os autores atribuíram esse decréscimo na resistência, à microfissuração induzida pela etringita expansiva formada pelas reações desencadeadas pelo sulfato.

Figura 26 - Resistência à compressão de argamassas da pesquisa de Khatib e Wild (1998) após exposição por 520 dias a sulfato de sódio



Fonte: Adaptado de Khatib e Wild (1998).

- **Argamassas ternárias**

Gopalakrishnan e Jeyalakshmi (2020) se propuseram a analisar a combinação ternária de cimento Portland com incorporação por substituição de 5% de nanossílica e 50% de metacaulim em argamassas. Os autores observaram o ganho de resistência das amostras, sobretudo até o intervalo de 90 dias, mesmo sob a ação de sulfatos. Após esses 90 dias, tanto as amostras de referência, quanto com os teores de NS e MC, passaram a apresentar redução nos valores de resistência à compressão, enquanto as amostras com NS e MC, e de referência, que foram imersas em água apresentaram ganho de resistência até o final do período de pesquisa, sem apresentar decréscimos.

Normalmente, a primeira fase do ataque por sulfatos ocorre a partir do contato entre argamassas de cimento e soluções sulfatadas, ocorrendo a difusão de íons sulfatos nos primeiros minutos, possibilitando a lixiviação de potássio e hidróxido de cálcio para a solução. Na segunda fase ocorre na camada superficial a combinação entre monossulfatos e íons sulfatos, dando origem à etringita fina. Na parte interior da argamassa, aluminatos tricálcicos que não sofreram hidratação, e aluminatos cálcicos hidratados reagem com os íons de sulfatos internos formando novamente a etringita fina, que combinada com o CSH pode causar pequenas fissuras superficiais, mas sem que haja mudanças na resistência ou massa (GOPALAKRISHNAN; JEYALAKSHMI, 2020b).

Na terceira fase, a partir do movimento adentro dos íons sulfatos, ocorre a combinação destes com aluminas, gerando assim quantidades de etringita primária, tendo em vista que extensos cristais dessa etringita ocupam as fissuras geradas inicialmente pela etringita fina, caracterizando assim uma segunda recristalização, de caráter não expansivo. Assim como mais fissuras surgem na superfície, o ataque por sulfatos tende a acelerar, e a matriz cimentícia passa a sofrer danos e perder resistência. O ataque que ocorre a partir da superfície para a parte interna resulta em uma maior rigidez interna, causando assim a expansão e a rotação da camada externa e ocasionando elevada perda de massa e resistência. Com a constante entrada de íons sulfatos na matriz, os aluminatos são primeiramente transformados em etringita, e a partir disso se inicia a quarta e última fase, onde os íons sulfatos reagem com íons de cálcio e a água, gerando o gesso (GOPALAKRISHNAN; JEYALAKSHMI, 2020b).

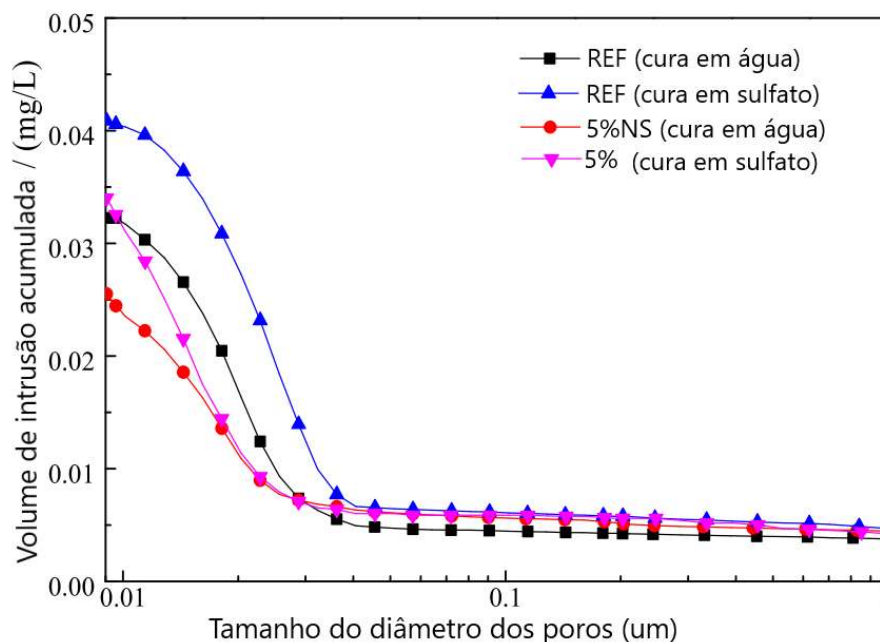
## 2.5.2 Porosidade de compósitos binários com nanossílica, sílica ativa e metacaulim

### 2.5.2.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

A porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) é uma técnica utilizada para investigação detalhada da porosidade e da distribuição dos poros de amostras hidratadas (LV *et al.*, 2020). De acordo com Wu *et al.*, (2001), os poros de argamassas endurecidas podem ser classificados em três tipos, sendo o primeiro deles os “poros inofensivos” (<20nm), “poros levemente nocivos” (20-50nm), e “poros nocivos” (50-200nm).

Os autores Lv *et al.*, (2020) estudaram a resistência de argamassas a sulfatos após incorporação de 5% de nanossílica na mistura. Observaram que o ataque por sulfato de sódio aumentou a porosidade total das amostras conforme a Figura 27, e que as faixas de intervalo de porosidade da amostra de referência foram visivelmente superiores à mistura com NS. A distribuição de faixa de poros inferiores a 50nm foi a que mais variou durante o período de exposição.

Figura 27 - Volume de intrusão acumulada do ensaio de PIM em argamassas com NS da pesquisa de Lv *et al.* após 12 meses de exposição a solução de sulfato de sódio (2020)



Fonte: Lv *et al.*, (2020).

Hou *et al.*, (2019) utilizaram a técnica de PIM para estudar a atuação do sulfato de sódio em pastas com incorporação de sílica ativa e nanossílica, separadamente, após exposição a sulfato por 180 dias. Ao comparar as amostras que foram expostas a sulfato com as que permaneceram imersas em água saturada com cal, observou-se que a amostra com 1% de NS

foi a que apresentou a menor variação de porosidade, sendo apenas 36,63% enquanto a amostra de controle apresentou variação de 45,35%. As amostras com 3% de NS, 5% de SA e 10% de SA apresentaram variação de porosidade de 47,26%, 107,11% e 113,43% respectivamente, conforme Figura 28. Os pesquisadores atribuíram a redução na alteração de porosidade das amostras com NS frente o ataque por sulfatos ao fato de haver reduzida quantidade de gipsita e etringita devido o consumo de hidróxido de cálcio promovido pela atividade pozolânica da nanossílica.

Figura 28 - Valores de porosidade das amostras de pastas da pesquisa de Hou et al. (2019)

	REF	1%NS	3%NS	5%SA	10%SA	
Porosidade (%)	Água	12.59	11.33	9.50	9.99	10.13
	Sulfato	18.30	15.48	13.99	20.69	21.62
Mudança de porosidade (%)		45.35	36.63	47.26	107.11	113.43

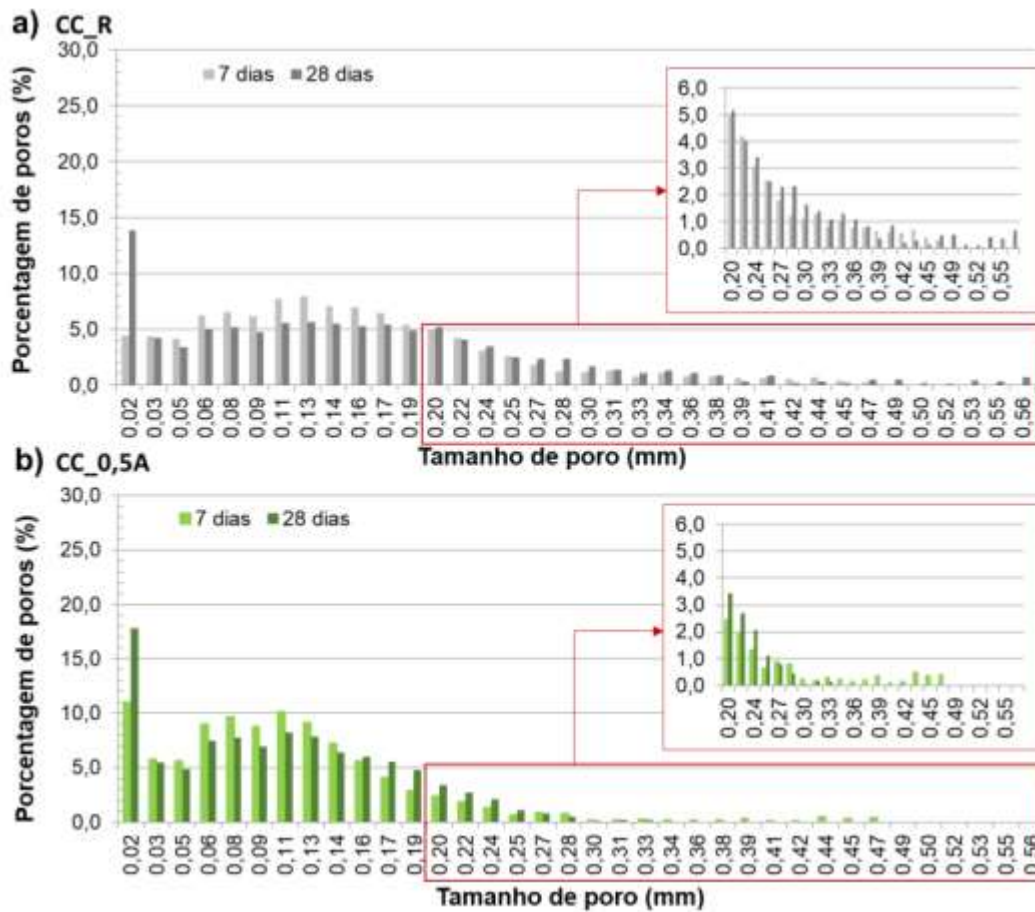
Fonte: Hou et al., (2019).

### 2.5.2.2 Microtomografia Computadorizada de Raios-X ( $\mu$ -CT)

Quanto ao ensaio de Microtomografia Computadorizada de Raios-X foram encontrados reduzidas pesquisas que se voltassem para a análise de amostras após o ataque por sulfatos, sobretudo sulfato de sódio. Dessa forma, foram elencados alguns autores que abordaram a técnica em suas pesquisas em materiais cimentícios, sem especificamente a exposição a agentes agressivos.

Nogueira (2019) utilizou a técnica de  $\mu$ -CT com resolução espacial de 7  $\mu$ m para determinação da porosidade total e percentual de poros em argamassas com incorporação por substituição de teores de 0,5% de nanossílica da empresa Hongwunewmaterial – HWNANO. Observou que a argamassa com teor de 0,5% de NS apresentou redução de 21,3% nos resultados de porosidade total em relação à referência. O autor ainda plotou a distribuição de poros das amostras, conforme Figura 29, e verificou que aquelas que continham NS apresentaram menores porcentagens de poros com dimensões maiores, em relação à referência, devido ao refinamento da microestrutura, possivelmente proporcionado pela formação de compostos resistentes, dentre eles o silicato de cálcio hidratado (CSH), que atua de forma a preencher os poros e reduzir seus respectivos diâmetros. Amostras com 0,5% de NS praticamente não apresentaram porcentagens de tamanhos de poros maiores que 0,28mm, informação que possibilitou diferenciá-las das demais amostras analisadas.

Figura 29 - Percentual de poros aos 7 e 28 dias de idade das amostras de (a) Referência e (b) 0,5% de NS da pesquisa de Nogueira (2019)

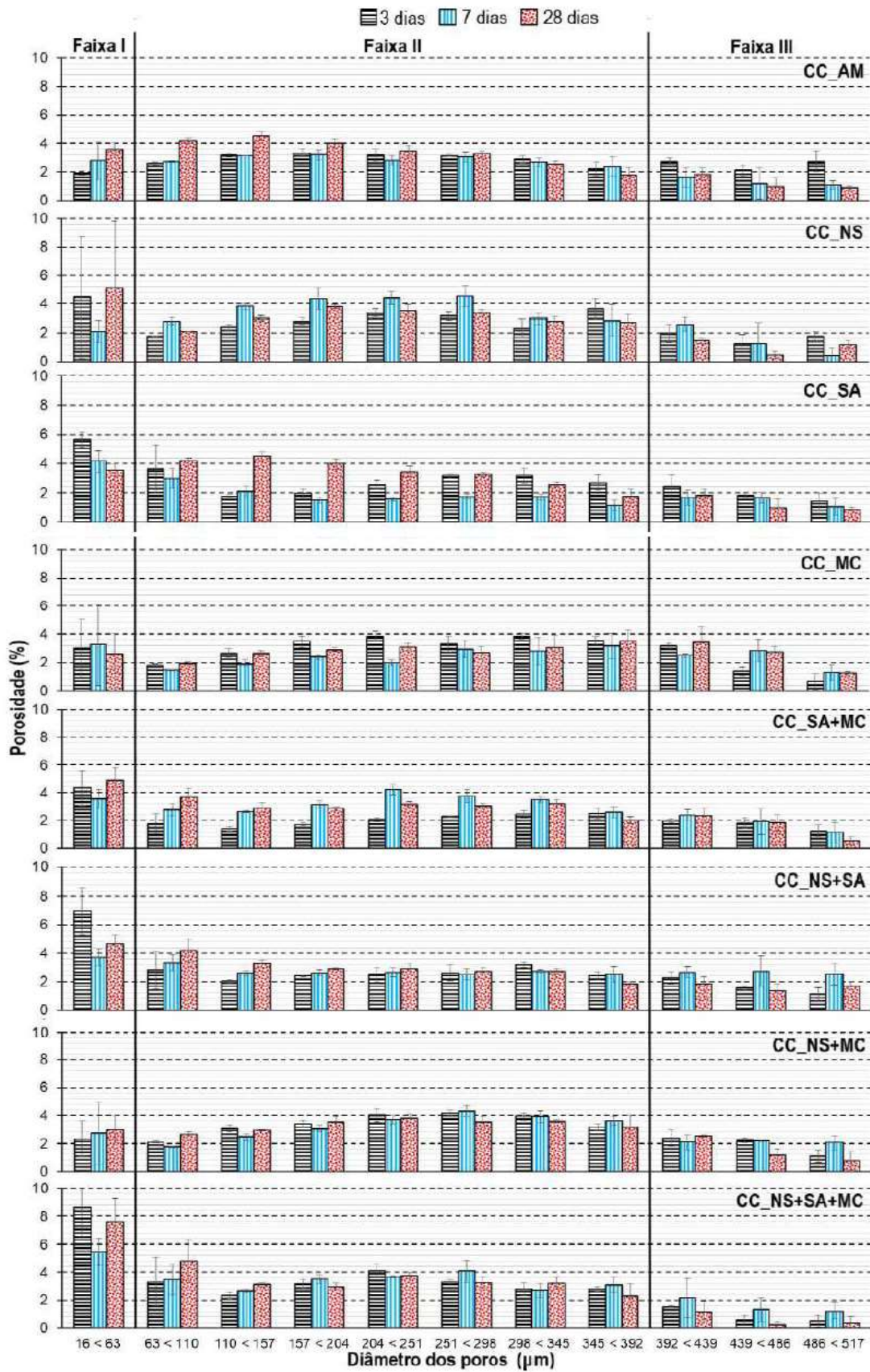


Fonte: Nogueira (2019).

Baldon (2021) fez uso da análise por  $\mu$ -CT, utilizando uma resolução espacial de 8  $\mu$ m, para amostras de argamassa cimentícia com incorporação de nanossílica (NS), sílica ativa (SA) e metacaulim (MC) de forma individual e combinada (binários, ternários e quaternários), e ainda a amostra de referência (CC\_AM). O autor elaborou um gráfico de forma a facilitar a análise dos resultados, conforme a Figura 30, onde houve a divisão do diâmetro de poros em três faixas, sendo a Faixa I com poros de diâmetros de 16  $\mu$ m a 63  $\mu$ m, a Faixa II de 63  $\mu$ m a 392  $\mu$ m e a Faixa III de 392  $\mu$ m a 517  $\mu$ m.

O autor observou que a incorporação de NS e SA nas misturas binárias desencadeou um aumento na quantidade de poros da faixa I e redução de poros da faixa III, diminuindo o tamanho de poros e refinando a microestrutura, efeito que não foi observado na mistura com MC. Já o compósito quaternário com NS, SA e MC apresentou a maior redução de poros da faixa III e maior teor de poros da faixa I.

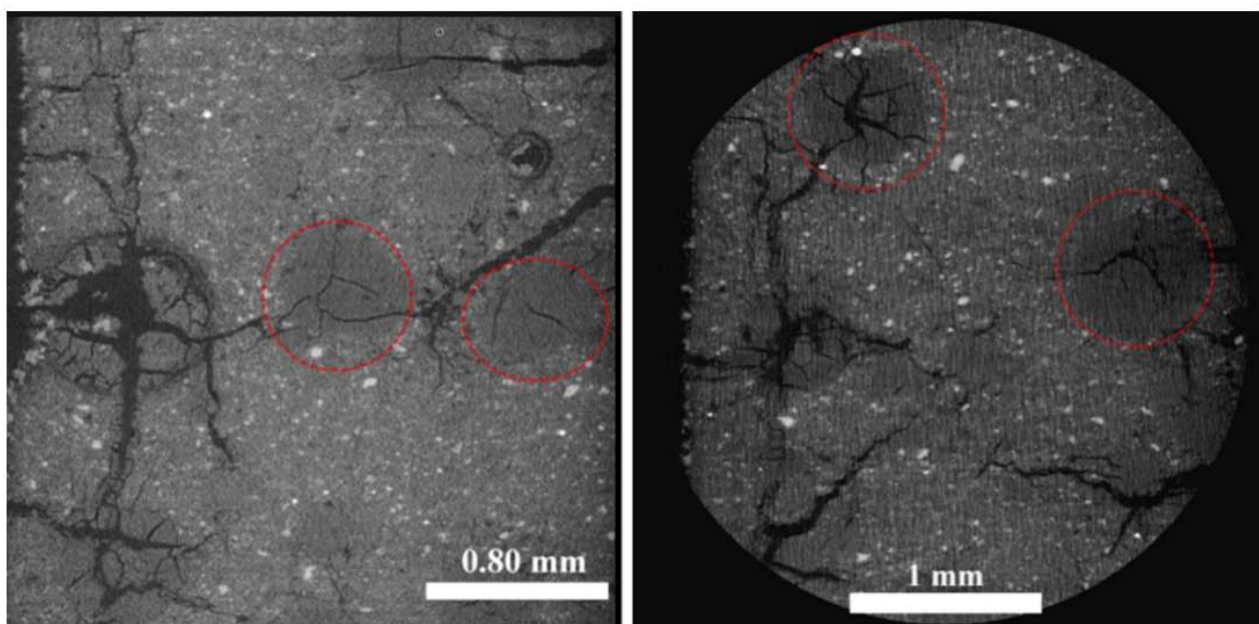
Figura 30 - Percentual por faixa de poros dos compostos binários, ternários e quaternários da pesquisa de Baldon (2021)



Fonte: Baldon (2021).

Guo *et al.*, (2019) utilizaram a microtomografia computadorizada de Raios-X ( $\mu$ CT) com o objetivo de determinar se ocorrem aglomerações de sílica ativa em pastas com incorporação de SA. Os dados foram coletados de amostras após período de imersão em solução de sulfato de sódio por 180 dias e possibilitaram aos autores determinar que esses aglomerados se caracterizam como pontos de fragilidade onde as fissuras se originam conforme a Figura 31, sugerindo que esse fenômeno possibilite a redução das taxas de pozolanicidade e resulte em redução de resistência à compressão.

Figura 31 - Imagens de Microtomografia -  $\mu$ CT de pontos de aglomeração de sílica ativa em pastas de cimento



Fonte: Adaptado de Guo *et al.*, (2019).

Suma, Santhanam e Rahul (2020) estudaram a influência das dimensões de corpos de prova na deterioração devido ataque por sulfatos. As amostras foram expostas à solução de sulfato de sódio com concentração de 5%. A resolução de imagens utilizada pelos autores foram na faixa de 17-23  $\mu$ m, e para cada amostra, a profundidade de deterioração a partir do ataque por sulfatos foi determinada a partir do programa Matlab, e os diferentes passos para a determinação da profundidade de deterioração foram os seguintes:

1. Primeiramente a região de interesse (ROI) foi selecionada a partir da determinação de uma área específica da amostra de interesse, após o intervalo de exposição a sulfatos;
2. A imagem em tons de cinza da região de interesse foi binarizada a partir da implementação do algoritmo descrito por Wong *et al.* (2006). OS poros são

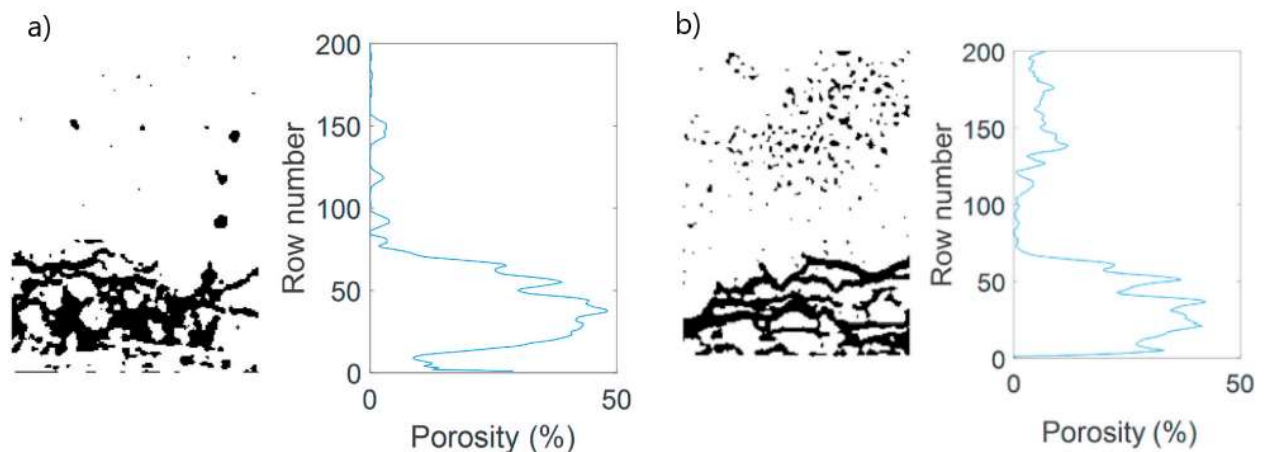
atribuídos ao valor 0 e marcados com a cor preta enquanto as fases sólidas são atribuídas o valor de 1 e indicadas com a cor branca na binarização;

3. Por fim, de forma a determinar a profundidade de deterioração, a distribuição de porosidade em linha foi determinada através da utilização da matriz de imagem binarizada. Para isso, foi determinado o número de poros em cada linha de 150x200.

Para os autores, a profundidade de deterioração é a profundidade até a qual ocorre o aumento da porosidade superficial decorrente da lixiviação de hidróxido de cálcio e até onde a rede de microfissuras são observadas. Segundo eles, o desenvolvimento de microfissuras tem principalmente duas causas, em que a primeira é a pressão de cristalização exercida pelo ataque por sulfatos e a outra é determinada pela restrição à expansão, que pode ser devido aos agregados presentes dentro da zona de agressão ou devido ao núcleo espesso inalterado.

Ainda, os autores apresentaram os perfis de distribuição de poros a partir da técnica utilizada, e concluíram a partir dos resultados, que a profundidade de deterioração foi mais elevada para amostras de 40x40x160 na idade de exposição de 518 dias, assim como exposto na Figura 32, devido o maior grau de impedimento das forças de expansão originados do núcleo inalterado espesso da amostra.

Figura 32 - Distribuição de poros das amostras de a) 40x40x160 e b) 20x20x160 da pesquisa de Suma et al. (2020) após imersão em sulfato de sódio por 518 dias



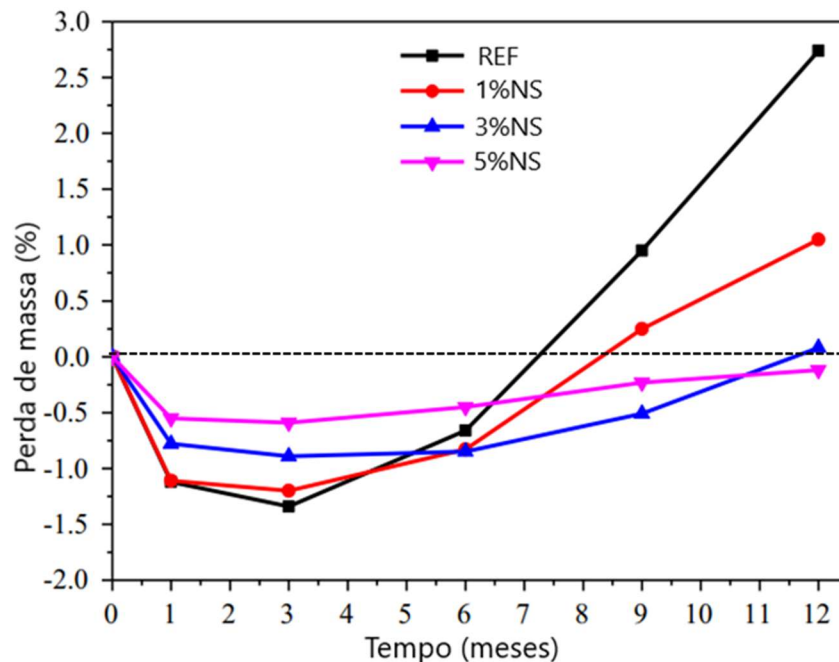
Fonte: Adaptado de Suma, Santhanam e Rahul (2020).

### 2.5.3 Variação de massa em compósitos binários com nanossílica, sílica ativa e metacaulim

- **Argamassas binárias**

Huang *et al.*, (2020) analisaram a variação de massa em argamassas com incorporação por substituição, de 1%, 3% e 5% de nanossílica com dimensões de 10nm, todos em exposição à solução de sulfato de sódio. Os autores verificaram, conforme a Figura 33, que durante o estágio inicial de aproximadamente 6 meses não foi observada perda de massa em nenhuma das argamassas expostas à solução. Sequencialmente, a perda de massa passou a ser detectada nas argamassas de referência e com 1% de NS, indicando que a superfície das amostras passou a sofrer lascamentos e que a massa desses fragmentos era superior à massa absorvida pela solução, ou seja, o lascamento era superior à lixiviação.

Figura 33 - Gráfico de perda de massa de argamassas com nanossílica da pesquisa de Huang *et al.* (2020)

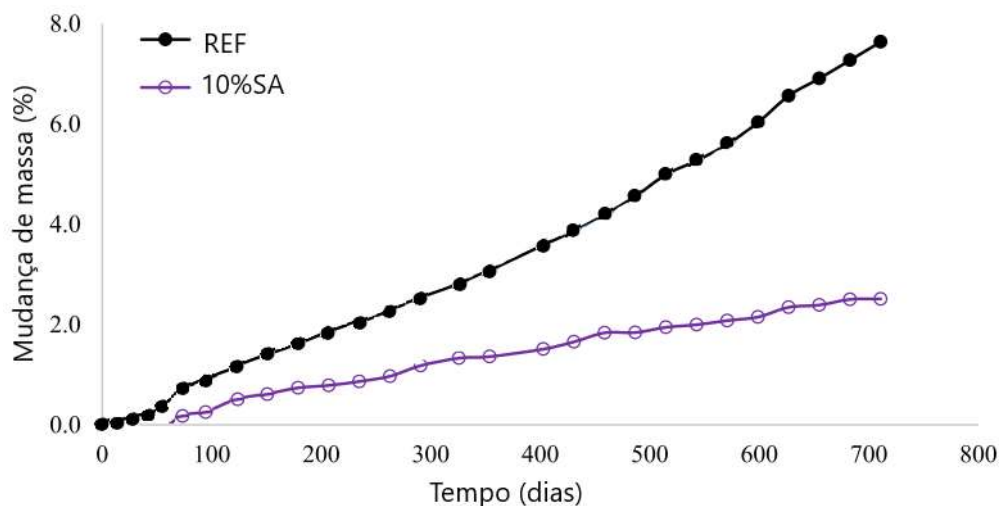


Fonte: Adaptado de Huang *et al.*, (2020).

Segundo os autores, o aumento na incorporação de nanossílica na mistura contribuiu para redução na perda de massa e consequentemente em maior resistência a sulfatos. Os valores de perda de massa foram de 2,74%, 1,05%, 0,08%, para a amostra de referência, 1% de NS e 3% de NS, respectivamente, enquanto que para a incorporação de 5% de NS foi observado singelo ganho de massa, aos 12 meses de exposição.

Onuaguluchi e Banthia (2019) analisaram argamassas com incorporação de sílica ativa em 10% sob a ação de sulfato de sódio a 5%. Conforme a Figura 34, foi observado que a massa dos compósitos normalmente cresce com o tempo, e que o ganho de massa da amostra com sílica ativa foi de apenas 2,4% aproximadamente, enquanto a referência atingiu valor próximo a 8% de acréscimo. Segundo os autores, quanto maior a presença de fissuras e microfissuras na matriz ocorrem de forma mais acentuada a penetração de sulfatos, reagindo com partículas não hidratadas de cimento, hidróxido de cálcio e aluminato tricálcico para a decorrente formação de hidratos adicionais e precipitados, que invariavelmente contribuem para o acréscimo nos valores de massa.

Figura 34 - Variação de massa das argamassas com incorporação de SA da pesquisa de Onuaguluchi e Banthia (2019)



Fonte: Adaptado de Onuaguluchi e Banthia (2019).

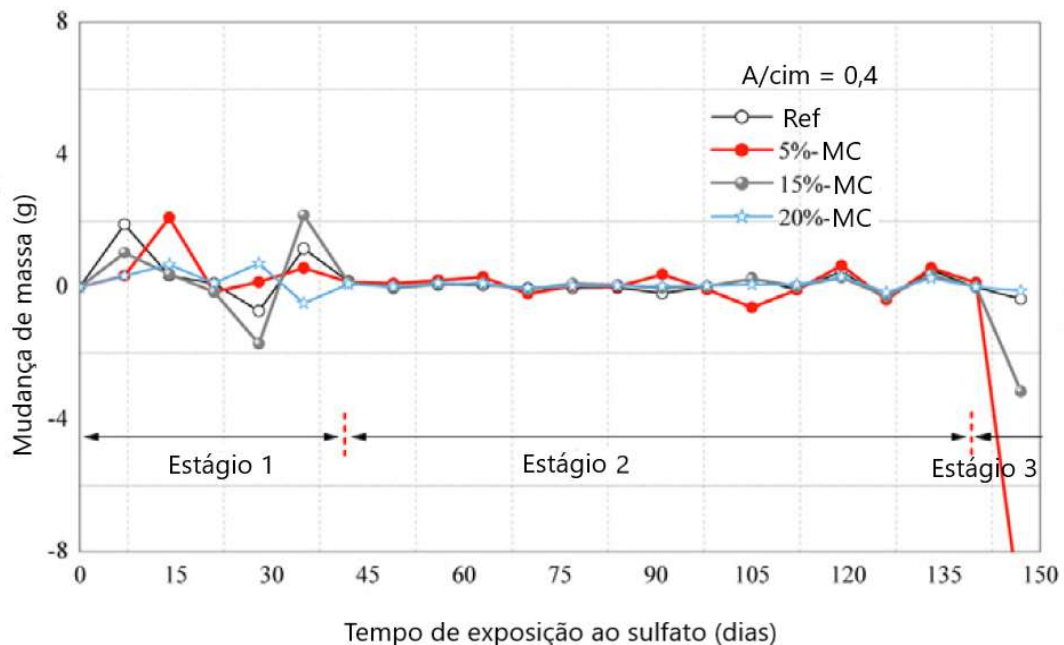
Banar et al. (2022) estudaram concreto com incorporação de 8% de sílica ativa, e observaram aos 150 dias de idade, um acréscimo na variação de massa de aproximadamente 0,47% em relação à referência. Os autores atribuíram esse comportamento à formação de etringita e gipsita, decorrente de reações entre o hidróxido de cálcio,  $C_3A$  e  $C_4AF$  com os íons da solução de sulfato de sódio, que inicialmente atuam de forma a preencher os poros, e posteriormente pela geração de tensões internas decorrentes do aumento de tais produtos de deterioração.

A resistência a sulfatos de argamassas com incorporação de 8% de sílica ativa foi estudada por Aye e Oguchi (2011), os autores imergiram as amostras em solução de sulfato de sódio com concentração de 10% em massa e verificaram a perda de massa decorrente do ataque. Observaram que aos 720 dias de exposição à solução, as amostras com SA

apresentaram perda de massa de aproximadamente 0,72%, enquanto a referência apresentou perda de 0,85%. Segundo os autores, mesmo com o melhor desempenho da amostra com sílica ativa demonstrando maior resistência à sulfatos, o ensaio de perda de massa não é recomendado para verificação de resistência a sulfato de sódio, pela baixa variação de valores.

Hu e He (2020) estudaram o comportamento de pastas de cimento com incorporação de 5%, 15% e 20% de metacaulim durante exposição à solução de sulfatos a 5%, envolvendo ciclos de imersão e secagem a 60°C. Observaram que o material apresentou três estágios de comportamento durante todo o período de exposição. No primeiro estágio ocorre uma flutuação acima da massa inicial, no segundo estágio observa-se um equilíbrio nas leituras de massa, sem perdas ou ganhos significativos, e no terceiro estágio tem-se um comportamento drástico do material, com deterioração e redução significativa de massa, conforme exposto na Figura 35.

Figura 35 - Perda de massa em pastas de cimento expostas a sulfato de sódio da pesquisa de Hu e He (2020)



Fonte: Adaptado de Hu e He (2020).

Segundo os autores, produtos expansivos como etringita são gerados durante o estágio inicial, de forma a absorver a água presente na microestrutura do material, contribuindo para o ganho de massa observado no primeiro estágio. A extensão do segundo estágio é caracterizada por determinar a resistência a sulfatos das amostras analisadas, e segundo os dados da pesquisa, a duração do período de equilíbrio aumenta de acordo com o decréscimo da relação a/cim, sendo observado nessa etapa que a pasta com 20% de metacaulim apresentou o melhor comportamento quanto ao estágio 2. No terceiro estágio do ataque por sulfatos, os autores

observaram que as pastas suscetíveis ao agente agressivo foram aquelas que mais sofreram danos, apresentando maiores valores de perda de massa, fissuração e lascamentos aparentes.

De forma sucinta, Hu e He (2020) definem 20% ou mais de metacaulim como teores de sucesso quanto à resistência ao ataque por sulfato, tendo como premissa que os teores de 10% e 15% não apresentaram resultados tão satisfatórios quanto o teor de 20%.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para a elaboração dos materiais cimentícios e os métodos que foram empregados para realização de ensaios visando a caracterização física e química dos materiais, as propriedades e características macro e microestruturais, bem como o procedimento de preparação das misturas. Salienta-se que este trabalho caracteriza-se como uma sequência das pesquisas de Nogueira (2019) e Baldon (2021), visando o aprofundamento de um estudo de refinamento do fator de escala de matrizes cimentícias, onde os materiais utilizados foram os mesmos utilizados por ambos os autores em suas pesquisas.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para elaboração das argamassas foram os seguintes:

- Cimento Portland CP V-ARI (CP);
- Metacaulim (MC);
- Sílica Ativa (SA);
- Nanossílica (NS);
- Areia quartzosa média lavada de rio;
- Água potável;
- Aditivo superplastificante a base de Policarboxilato (SP).

##### 3.1.1 Cimento

O tipo de cimento definido para confecção dos materiais cimentícios foi o cimento Portland CP V-ARI, por ser um produto disponível no mercado que possui a menor parcela de adições minerais. Características físicas e químicas desse cimento podem ser observadas na Tabela 2, Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 2 – Resistência à compressão do cimento CP V-ARI utilizado e as exigências da ABNT NBR 16697/2018.

Idades	Resistência à compressão (MPa)			
	24 horas	3 dias	7 dias	28 dias
ABNT NBR 5733	≥ 14	≥ 24	≥ 34	-
CP V-ARI	28	43	48	58

Fonte: O fabricante.

Tabela 3 - Propriedades físico químicas do cimento CP-V ARI

Propriedade	Valor
Estado físico	Sólido
Forma	Pó
Cor	Cinza
Odor	Característico
Ph	13
Massa específica aparente	1,2g/cm <sup>3</sup>
Densidade	2,99g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em ácido clorídrico	99%
Solubilidade em água	1,5g/l

Fonte: O fabricante.

Tabela 4 - Composição química do cimento Portland CP V-ARI.

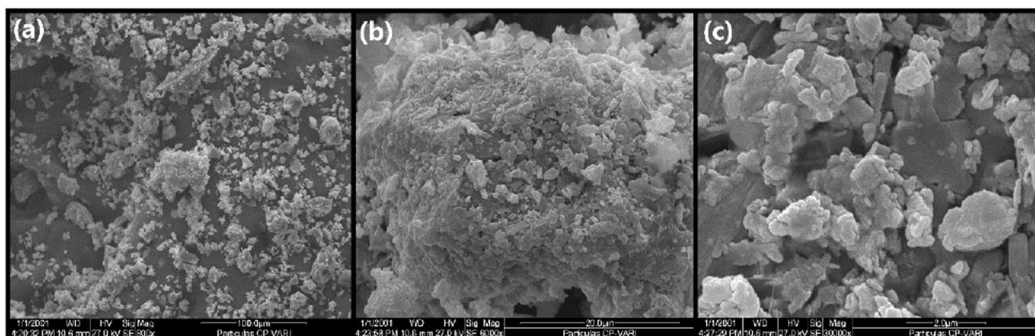
Substância	Concentração (% em massa)
Silicato tricálcico	20 - 70
Silicato dicálcico	10 - 60
Ferro-aluminato de cálcio	5 - 15
Sulfato de cálcio	2 - 8
Aluminato tricálcico	1 - 15
Carbonato de cálcio	0 - 25
Óxido de magnésio (livre)	0 - 6
Óxido de cálcio (livre)	0 - 2

Fonte: O fabricante.

### 3.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Baldon (2021) realizou ensaios de MEV visando uma melhor caracterização dessas partículas de cimento utilizadas, como exposto na Figura 36.

Figura 36 - Cimento CP V-ARI utilizado neste trabalho com aumento de (a) 800x, (b) 6000x e (c) 30000 x.



Fonte: Baldon (2021).

### 3.1.2 Nanossílica

As nanopartículas de sílica utilizadas foram fornecidas pela empresa chinesa Hongwunewmaterial – HWNANO em estado de pó, e suas características estão expostas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica utilizadas na elaboração dos materiais cimentícios.

Característica da amostra	Valores
Cor	Branca
Área da superfície	150 - 250 m <sup>2</sup> /g
Densidade aparente	3,696 g/cm <sup>3</sup>
Tamanho das partículas	20 - 30 nm
Pureza de SiO <sub>2</sub>	99,8%
Óxidos	≤ 0,2%
Cloretos	< 0,1%
Álcalis	-
Água livre	<3%

Fonte: Empresa Hongwunewmaterial - HWNANO.

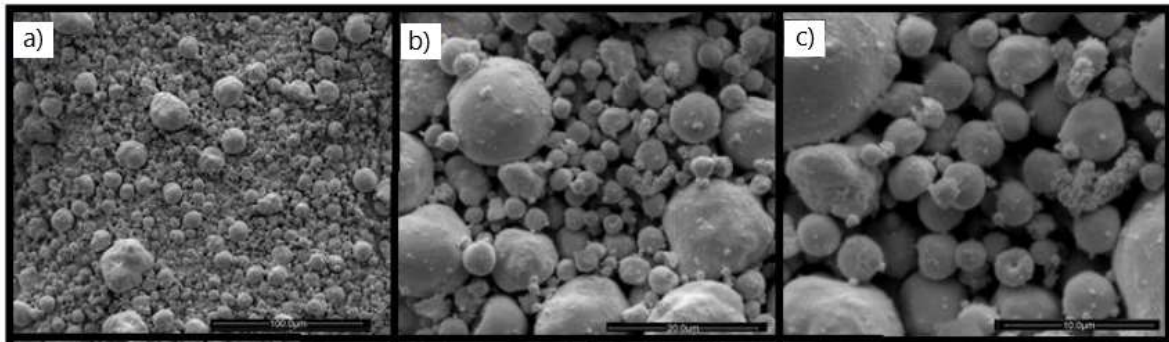
#### 3.1.2.1 Caracterização das Nanopartículas de sílica

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento acerca da nanopartícula utilizada em sua pesquisa, Nogueira (2019) realizou ensaios de caracterização física e química no material.

Por meio do ensaio de adsorção de gás nitrogênio (BET) foi obtida uma área superficial de 314,5m<sup>2</sup>/g para as nanopartículas de sílica analisadas, indicando valor maior do que aquele nominal fornecido pelo fabricante.

Foram realizados ensaios no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), onde as partículas seguiram em estufa por 24 horas e, posteriormente, foram cobertas por uma película de ouro para obtenção das imagens. Nesse ensaio foram observados os grumos de nanossílica, e somente a partir da resolução de 1000x que se observou a partícula como uma unidade, conforme exposto na Figura 37.

Figura 37 – Microtomografia das nanopartículas de sílica utilizadas na pesquisa de Nogueira (2019) com aumento de (a) 1000X , (b) 2000X e (c) 10000X



Fonte: Nogueira (2019).

O autor também realizou o ensaio de Difração de Raios X (DRX) e observou que as partículas são predominantemente amorfas, apontando para a questão de que o material pode ser potencialmente pozolânico no processo de hidratação do cimento.

Através dos resultados do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (EDX), foi observada a elevada pureza do material, conforme exposto na Figura 38, com valores bastante próximos daqueles nominais fornecidos pelo fabricante.

Figura 38 - Dados de Espectrometria das nanopartículas de sílica da pesquisa de Nogueira (2019)

Quantitativo Resultante					
Analítico	Resultado	Std.Dev.	Proc. - Calc.	Linha	Int.(cps/uA)
Si	99.703 %	[ 1.303]	Quan-FP	SiKa	0.5228
Ca	0.297 %	[ 0.030]	Quan-FP	CaKa	0.0161

Fonte: Nogueira (2019).

Ainda, foi determinado o teor de hidróxido fixado por meio do Método de Chapelle Modificado seguindo os procedimentos da NBR 15895/2010, cujo resultado é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico, possibilitando que seja determinado o valor de reatividade pozolânica das partículas. Foram obtidos os valores de  $1809,5 \pm 14,6$  mg de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$  como teor de fixação de hidróxido de cálcio para as nanopartículas de sílica, indicando elevada reatividade pozolânica, uma vez que a literatura (QUARCIONI et al. 2015; RÉGO et al. 2015) define como teor mínimo de fixação para que o material apresente reatividade pozolânica, o valor de 436 mg  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ , o que equivale a 330 mg de  $\text{CaO}/\text{g}$ .

### 3.1.3 Sílica ativa

As partículas de sílica ativa utilizadas para elaboração dos materiais cimentícios desta pesquisa possuem a composição química disposta na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química da sílica ativa da empresa ELKEM.

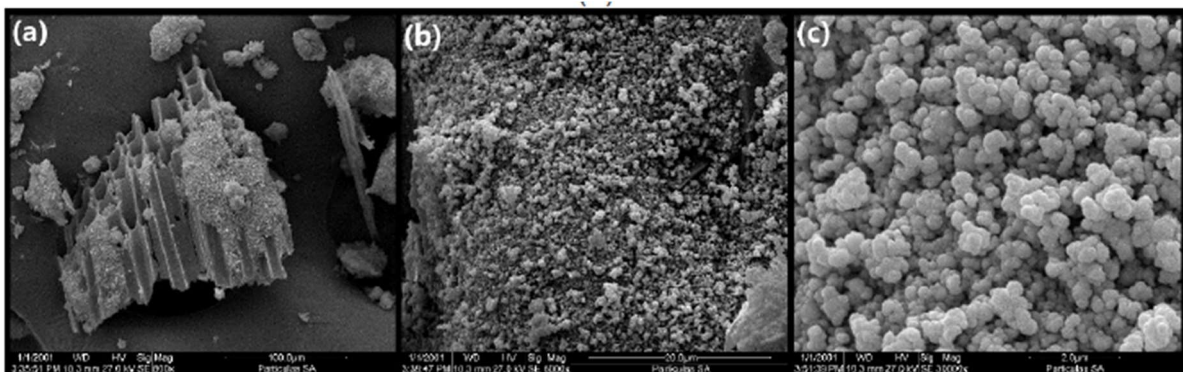
Compostos Químicos	Concentração em massa (%)
SiO <sub>2</sub>	95,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
CaO	0,4
MgO	0,5
K <sub>2</sub> O	1
Na <sub>2</sub> O	0,4
Outros	1,9

Fonte: O fabricante.

#### 3.1.3.1 Caracterização das partículas de sílica ativa

Objetivando um melhor conhecimento acerca das características das partículas de sílica ativa utilizadas na elaboração dos materiais cimentícios, Baldon (2021) realizou ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV para melhor entendimento das características das partículas conforme a Figura 39.

Figura 39 – Sílica ativa utilizada neste trabalho com aumento de (a) 800X, (b) 6000X e (c) 30000X.



Fonte: Baldon (2021).

### 3.1.4 Metacaulim

O metacaulim empregado na elaboração dos materiais cimentícios dessa pesquisa possui as características químicas e físicas apresentadas na Tabela 7.

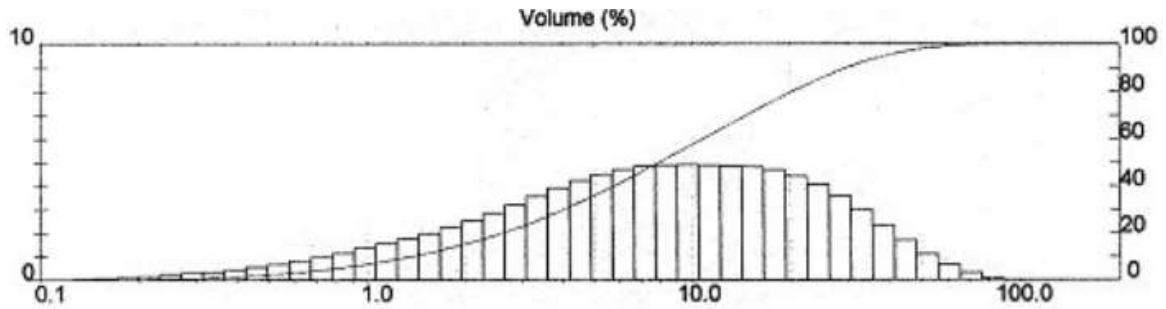
Tabela 7 - Características físico químicas fornecidas pelo fabricante

Propriedades	Valores típicos	Valores limites (NBR 15.894)
SiO <sub>2</sub>	57%	44% a 65%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34%	32% a 46%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO <sub>3</sub>	< 0,1%	< 0,1%
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,1%	< 0,5%
Eq. Alcalino Na <sub>2</sub> O	< 1,5%	< 1,5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%	-
TiO <sub>2</sub>	1,5%	-
Umidade	0,5%	< 2%
Perda ao fogo	3%	< 4%
Resíduo #325	6%	< 10%
Desempenho com cimento (7 dias)	115%	> 105%
Atividade pozolânica Chappelle	880mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g	> 705mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g
Área Específica - BET	230.000 cm <sup>2</sup> /g	150.000 cm <sup>2</sup> /g
Massa específica	2,56 Kg/dm <sup>3</sup>	-

Fonte: O fabricante.

Helene e Medeiros (2004) também realizaram estudos de caracterização nas partículas de MC do fabricante em questão (caracterização utilizada pelo fabricante) e apresentaram a respectiva curva de distribuição granulométrica, conforme exposto na Figura 40. A partir desses ensaios de caracterização, puderam determinar o diâmetro médio da partícula como 12,4µm, e segundo os autores, a finura do material é superior aos clínqueres moídos de cimento Portland comum.

Figura 40 - Distribuição granulométrica das partículas de MC

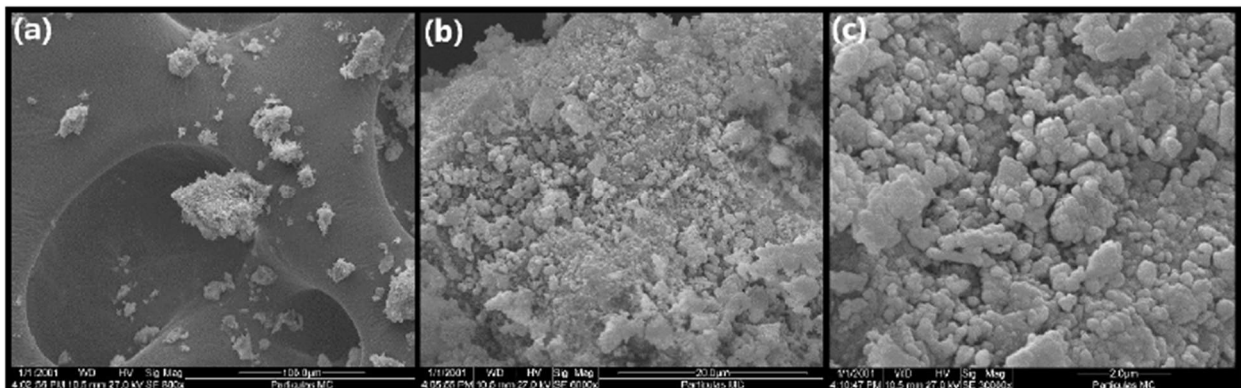


Fonte: Helene e Medeiros (2004).

### 3.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de metacaulim

Objetivando um melhor conhecimento das partículas de metacaulim utilizadas na elaboração dos compósitos de sua pesquisa, Baldon (2021) realizou ensaios de MEV e apresentou as imagens expostas na Figura 41.

Figura 41 - Partículas de Metacaulim HP Ultra - com aumento de (a) 800x, (b) 6000x e (c) 30000x.



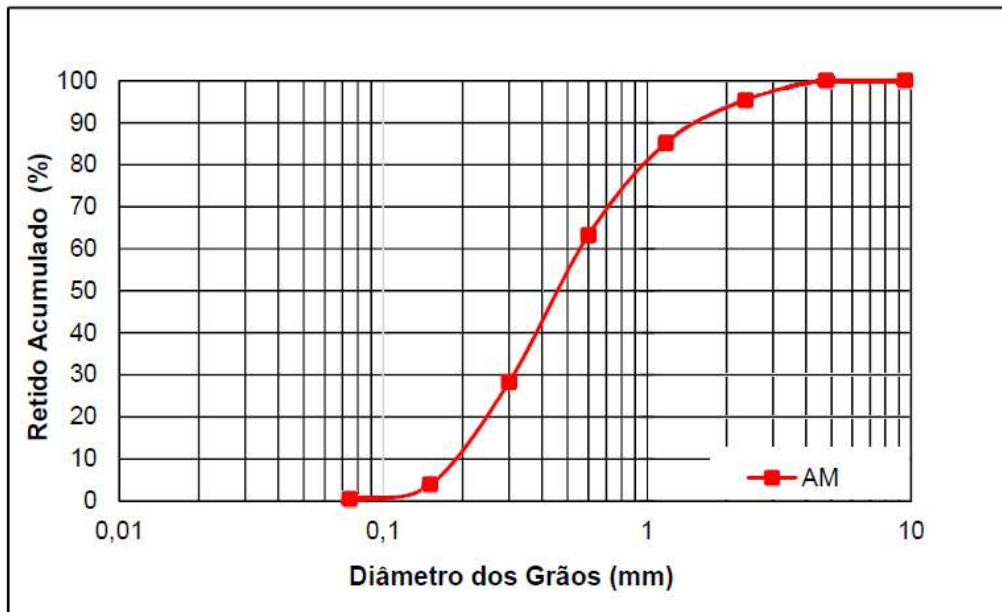
Fonte: Baldon (2021).

### 3.1.5 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado na elaboração dos materiais cimentícios foi areia média quartzosa lavada de rio disponível no Laboratório de materiais de construção da Universidade Estadual de Londrina – LABMAT/UEL.

A curva granulométrica da areia utilizada por está disposta na Figura 42, e foi elaborada de acordo com a NBR NM 248/2003 (ensaio de composição granulométrica da areia).

Figura 42 - Curva granulométrica da areia utilizada por Baldon (2021)



Fonte: Adaptado de Baldon (2021).

Baldon (2021), através de ensaios normatizados pela NBR NM 9776/1987 (Agregados-Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman) e pela NBR NM 30/2001 (Agregado miúdo – determinação da absorção de água), chegou aos valores de massa específica de  $2,64\text{g/cm}^3$  e absorção de água de 0,35%.

### 3.1.6 Aditivo Superplastificante

Para conceder trabalhabilidade e reduzir a água de amassamento das misturas, foi utilizado um superplastificante à base de policarboxilato, do tipo II (P e SP), seguindo a classificação da ABNT NBR 11768/2019. O aditivo utilizado foi o CQ FLOW 1850LE. As especificações fornecidas pelo fabricante encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Especificações do aditivo Superplastificante Policarboxílico

Características	Valores
Base química	Éter Policarboxílico
Aspecto	Líquido Amarelo
pH	4,5 - 6,5
Densidade	1,06 - 1,08 $\text{g/cm}^3$

Fonte: O fabricante.

### 3.1.7 Água

A água utilizada na elaboração das misturas foi água potável da Companhia de Saneamento do Paraná – Sanepar, cuja análise e caracterização é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise e caracterização da água potável utilizada

	<b>Média dos últimos 30 Resultados</b>	<b>Mínimo / Máximo Permitido (Legislação)</b>	<b>Unidade</b>	<b>Data de análise</b>
Cor	2,5	15	uH-Un.Cor	25/02/2022
Fluoretos	0,8	0,6 a 1,1	mg/L F	22/02/2022
Turbidez	0,48	5	NTU	25/02/2022
pH	7,02	N/D	---	25/02/2022
Cloro Residual	1,02	0,2 a 0,5	mg/L Cl	03/03/2022
Alumínio	0,027	0,2	mg/L Al	14/02/2022
Ferro	0,006	0,3	mg/L Fe	14/02/2022
Manganês	0,002	0,1	mg/L Mn	14/02/2022
Microcistinas	-	1	ug/L	
Coliformes Totais	0	(0) Ausente	NMP/100mL	25/02/2022
Escherichia Coli	0	(0) Ausente	NMP/100mL	25/02/2022

Fonte: Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

### 3.1.8 Sulfato de Sódio

O sulfato de sódio utilizado para elaboração das soluções de sulfato para imersão dos corpos de prova estava em pó e disposto em sacos de 25kg. Na Tabela 10 e Tabela 11 estão apresentadas as características e a composição química do sulfato de sódio.

Tabela 10 - Características do Sulfato de Sódio anidro

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Estado físico	Sólido
Forma	Cristalina
Cor	Branco
Odor	Inodoro
pH	7,0 - 10,5 (10% em H <sub>2</sub> O, 20°C)
Densidade	2,70 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em água	200g/l (20°C)

Fonte: O fabricante.

Tabela 11 - Composição química do sulfato de sódio utilizado

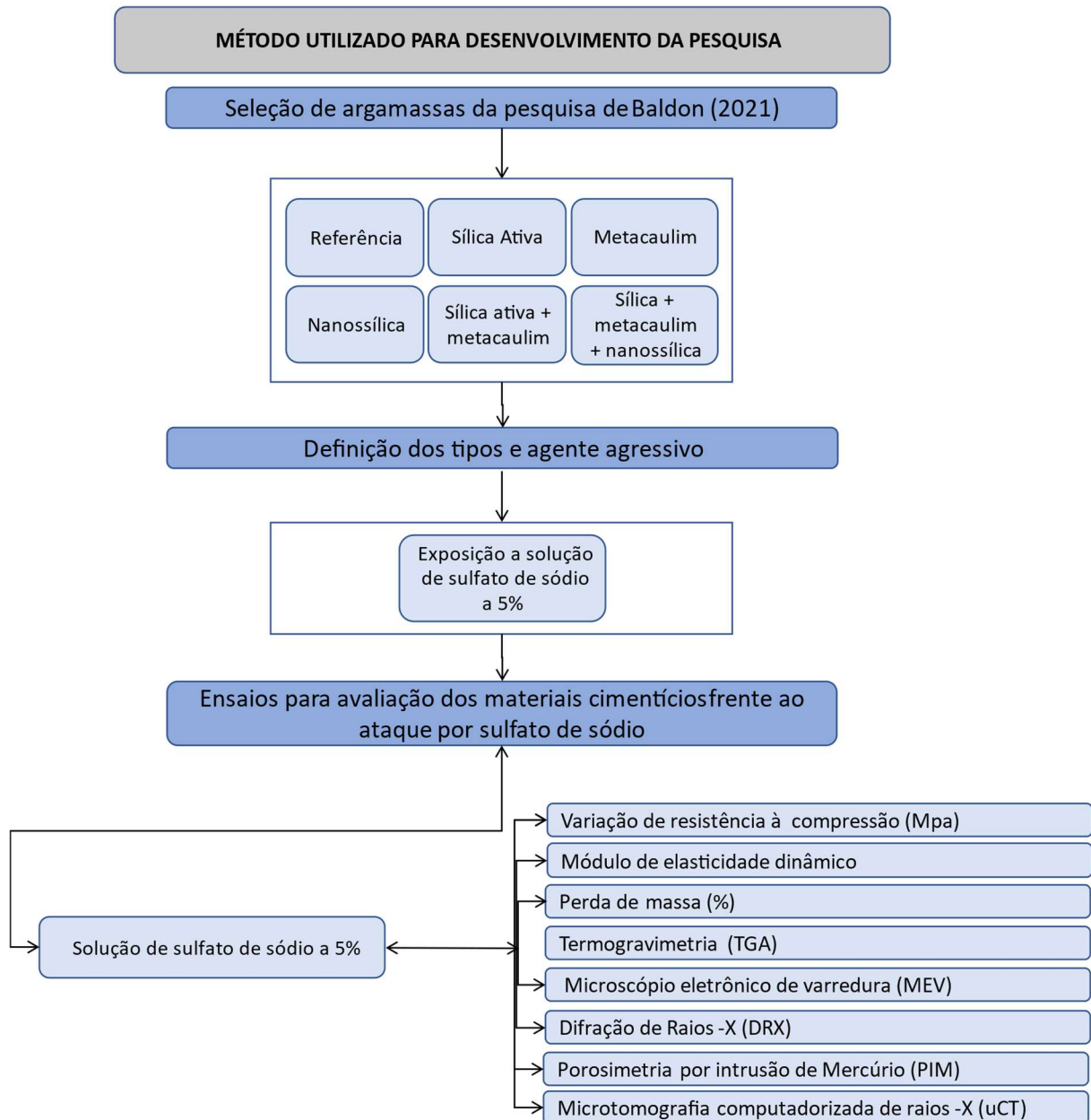
Nome Químico	Concentração	Fórmula
Sulfato de Sódio	99,20% máximo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ferro	0,0005% máximo	Fe
Cálcio	0,025% máximo	Ca
Magnésio	0,025% máximo	Mg
Umidade a 105°C	0,50% máximo	-

Fonte: O fabricante.

### 3.2 MÉTODOS

A presente pesquisa se desenvolve a partir da análise das argamassas mais promissoras desenvolvidas por Baldon (2021), frente a ensaios de durabilidade, visando estudar a influência da incorporação de nanossílica, sílica ativa e metacaulim sob a ação de agentes agressivos. De forma simplificada, o fluxograma da Figura 43 demonstra as etapas definidas para desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 43 - Fluxograma do método utilizado para desenvolvimento da pesquisa



Fonte: O autor.

### 3.2.1 Proporção de mistura de argamassas

Na Universidade Estadual de Londrina, mais especificamente no grupo de pós-graduação em Engenharia Civil, tem-se a presença de um grupo de pesquisa em atividade, com foco voltado para o aprimoramento de compósitos cimentícios a partir da utilização de nanomateriais. Dentre as pesquisas de Nogueira (2019), Lazari (2019) e Baldon (2021), esta última teve como foco apresentar um melhor empacotamento de partículas a partir de simulações computacionais. Seguindo o processo de aprimoramento, a presente pesquisa se caracteriza por dar

continuidade à pesquisa de Baldon (2021) a partir da seleção de algumas argamassas do autor e sucessiva exposição a solução de sulfato de sódio, de forma a promover o estudo da durabilidade desses materiais e verificação da real eficácia e resistência a ataque por sulfatos.

Baldon (2021) analisou as características físicas e químicas dos materiais para que se fizesse possível a utilização de simulações computacionais com as características intrínsecas aos materiais. Inicialmente, o autor realizou simulações envolvendo apenas areia e cimento, buscando definir a dosagem e tipo de areia que melhor se aproximasse da curva de compacidade do método de Andreassen Modificado. Ainda, na sequência, o autor ensaiou as amostras quanto a verificação da resistência à compressão, absorção de água e índice de vazios após saturação e fervura, para validação dos dados, definindo assim o compósito cimentício de referência.

Após a definição dos valores relacionados ao traço e ao tipo de areia utilizada para a amostra de referência, foram realizadas simulações que direcionassem quais os teores de substituição de cimento por partículas de nanossílica, sílica ativa e metacaulim, de forma unitária, seriam considerados satisfatórios para aproximar a curva de empacotamento dos compósitos binários do método utilizado, empregando intervalos de 0,5% para simulação.

Sequencialmente, Baldon (2021) prosseguiu com o método de simulação computacional para identificação dos teores de incorporação de NS, SA e MC que mais se aproximasse da curva de compacidade pretendida, entretanto nessa etapa foram unidos os teores de NS e SA, NS e MC, SA e MC, formando compósitos ternários, seguindo com o processo de simulação com intervalos de incorporação de 0,5% para cada adição.

Como última etapa de simulação, o autor estipulou o mesmo intervalo de incorporação das adições na simulação da curva de empacotamento, entretanto, nesta fase foram utilizadas as três adições de forma simultânea, possibilitando assim a definição da curva de compacidade de um compósito quaternário com NS, SA e MC.

Desta forma, após a realização dos estudos, o traço definido com curva mais próxima do método de Andreassen determinado inicialmente, foi de 1:2 (cimento:areia) em massa, com utilização de areia média com granulometria contínua. Já os teores de incorporação definidos por simulação e utilizados por Baldon (2021), foram de 8% de incorporação em substituição à massa de cimento para as partículas de sílica ativa e metacaulim, separadamente. Para as nanopartículas de sílica, o teor incorporado, também em substituição à massa de cimento foi de 0,5%. O teor de nanossílica utilizado não foi aquele obtido através de simulações computacionais, mas determinado com base em trabalhos desenvolvidos pela literatura e também com base em recursos disponíveis na instituição de pesquisa.

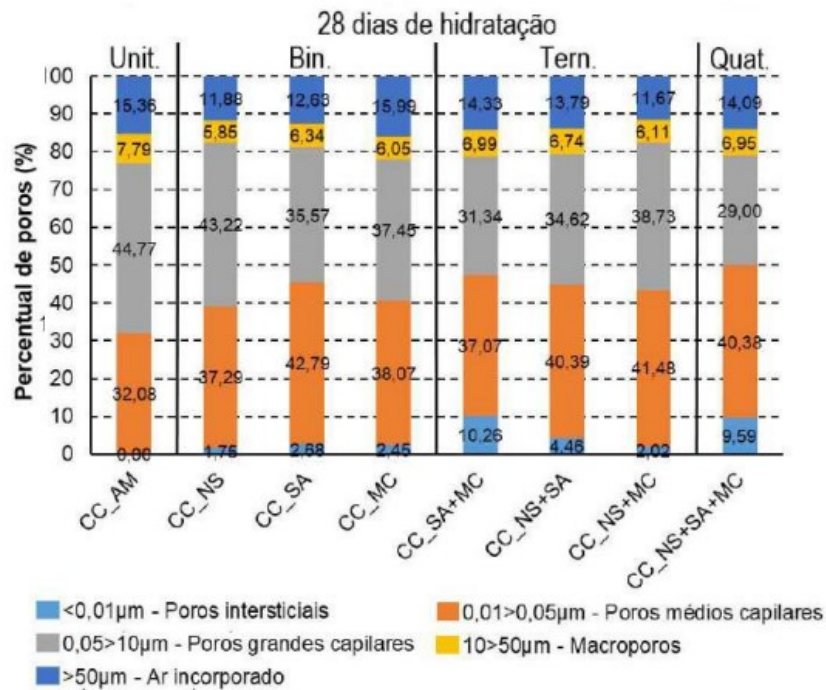
### 3.2.2 Critérios para Seleção das Argamassas do Estudo

Com o intuito de estudar a durabilidade de algumas argamassas da pesquisa de Baldon (2021), foram utilizados os seguintes critérios de seleção;

- Argamassa de referência, objetivando a comparação vertical com as matrizes cimentícias binárias, ternárias e quaternárias;
- Argamassas binárias (CC\_NS, CC\_SA e CC\_MC), com o intuito de observar o comportamento dos diferentes materiais de forma isolada, sob a ação de agentes externos;
- Argamassa com incorporação de SA e MC (CC\_SA+MC), por contar com materiais que se caracterizam pela maior disponibilidade no mercado da construção civil, e ainda, por apresentar perfil de porosidade com melhor distribuição de poros dentre os compósitos ternários estudados por Baldon (2021) (Figura 44).
- Seleção do compósito quaternário, por apresentar os melhores resultados mecânicos, perfil de porosidade com melhores distribuições dentre as amostras estudadas, conforme Figura 44, e ainda por ser a inovação abordada no estudo de Baldon (2021).

Cabe destacar que melhores características em um perfil de porosidade, materiais que apresentam menor volume de poros na faixa de 0,05-10 microns. De acordo Mehta e Monteiro (2014), as argamassas com os menores volumes de poros na faixa de 0,05-10 microns, denominados de "Large Capillary Pores", são os mais prejudiciais para a microestrutura do material, assim, quanto menor o percentual de poros nesse intervalo pode-se inferir que o material apresenta melhor resistência à penetração de agentes externos.

Figura 44 - Perfil de porosidade por faixa de poros por PIM dos compósitos de Baldon (2021)



Fonte: Baldon (2021).

Dessa forma, foram selecionadas as argamassas que seriam submetidas aos diferentes ensaios de durabilidade, conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Nomenclatura dos compósitos da pesquisa de Baldon (2021) selecionados para posterior estudo de durabilidade

Nomenclatura de Baldon (2021)	Significado	Composição
CC_AM	Referência - Compósito unitário com areia média. Traço 1:2	Cimento:areia
CC_NS	Compósito binário com NS	Cimento:areia:NS
CC_SA	Compósito binário com SA	Cimento:areia:SA
CC_MC	Compósito binário com MC	Cimento:areia:MC
CC_SA+MC	Compósito ternário com SA e MC	Cimento:areia:SA:MC
CC_NS+SA+MC	Compósito quaternário com NS, SA e MC	Cimento:areia:NS:SA:MC

Fonte: O próprio autor.

### 3.2.3 Preparo dos corpos de prova

Para a confecção dos corpos de prova foi utilizado os seguintes parâmetros fixados e utilizados por Baldon (2021):

- Traço de 1:2 (cimento:areia), obtido a partir de simulações e ensaios;
- Relação água/cimentícios de 0,35 por proporcionar a hidratação de todos os materiais finos da mistura;
- Teor de aditivo fixado em 0,4% em relação à massa do aglomerante (cimento+adições), de modo a elevar o índice de consistência da mistura, melhorando a trabalhabilidade.

### 3.2.4 Quantitativo dos materiais utilizados na elaboração dos corpos de prova

O quantitativo proporcional e o quantitativo final dos materiais utilizados durante a pesquisa dos materiais elaborados se encontram na Tabela 13 e Tabela 14 respectivamente.

Tabela 13 - Quantitativo proporcional dos materiais para produção de 1m<sup>3</sup> de argamassa

Argamassa	Cimento (Kg/m <sup>3</sup> )	NS (Kg/m <sup>3</sup> )	MC (Kg/m <sup>3</sup> )	SA (Kg/m <sup>3</sup> )	Areia Média (Kg/m <sup>3</sup> )	Água (L/m <sup>3</sup> )	SPP (Kg/m <sup>3</sup> )
<b>CC_AM</b>	693,10	-	-	-	1386,20	242,60	2,80
<b>CC_MC</b>	637,66	-	55,45	-	1386,20	242,60	2,80
<b>CC_SA</b>	637,66	-	-	55,45	1386,20	242,60	2,80
<b>CC_NS</b>	689,63	3,47	-	-	1386,20	242,60	2,80
<b>CC_SA+MC</b>	582,20	-	55,45	55,45	1386,20	242,60	2,80
<b>CC_NS+SA+MC</b>	564,53	3,47	55,45	55,45	1386,20	242,60	2,80

Fonte: O autor.

Tabela 14 - Quantitativo total dos materiais utilizados durante a pesquisa

Argamassa	Cimentícios (Kg)	NS (Kg)	MC (Kg)	SA (Kg)	Cimento (Kg)	Areia Média (Kg)	Água (L)	SPP (kg)
<b>CC_AM</b>	14,06	-	-	-	14,06	28,11	4,92	0,06
<b>CC_MC</b>	14,06	-	1,12	-	12,93	28,11	4,92	0,06
<b>CC_SA</b>	14,06	-	-	1,12	12,93	28,11	4,92	0,06
<b>CC_NS</b>	14,06	0,07	-	-	13,99	28,11	4,92	0,06
<b>CC_SA+MC</b>	14,06	-	1,12	1,12	11,81	28,11	4,92	0,06
<b>CC_NS+SA+MC</b>	14,06	0,07	1,12	1,12	11,74	28,11	4,92	0,06
<b>Total Consumo</b>	<b>84,33</b>	<b>0,14</b>	<b>3,37</b>	<b>3,37</b>	<b>77,45</b>	<b>168,67</b>	<b>29,52</b>	<b>0,34</b>

Fonte: O autor.

### 3.2.5 Procedimentos de mistura e moldagem dos corpos de prova

Os materiais cimentícios confeccionados para esta pesquisa foram preparados em um misturador planetário que se encontra sob as definições da NBR 7215/2019.

O método de mistura adotado foi o utilizado por Nogueira (2016) em sua pesquisa. Este consistiu em verter toda a água na cuba do misturador, na sequência adicionando todo o cimento e ligando aparelho por um minuto em velocidade baixa. Na sequência foi colocado a areia de maneira uniforme de modo que o restante do agregado durasse um minuto enquanto o aparelho permanecia em velocidade baixa. Posteriormente, adicionou-se o aditivo e posicionou-se o misturador em velocidade alta por mais um minuto, sem que o aparelho fosse desligado. Na sequência a mistura ficou em repouso com um pano úmido sobre sua superfície por um minuto, a fim de não perder água para o ambiente. E por fim, o misturador foi ligado em velocidade alta durante mais um minuto e 30 segundos.

O procedimento de mistura durou ao todo 5 minutos e meio. Os materiais cimentícios com incorporação de NS, SA e MC tiveram as partículas em pó misturadas junto à massa de cimento seca antes de se iniciar o procedimento no misturador, aparelho que está demonstrado na Figura 45.

Figura 45 - Misturador planetário utilizado para confecção das misturas de argamassa



Fonte: O autor.

Após a finalização do procedimento de mistura, as argamassas foram moldadas em corpos de prova cilíndricos de 50x100mm conforme ABNT NBR 7215/2019, a partir do adensamento em 4 camadas de espessuras equivalentes e aplicação de 30 golpes em cada camada. Na sequência os cp's foram direcionados para a câmara úmida pelo período de 24 horas com a

sobreposição de uma placa de vidro sobre sua superfície superior, seguidos pela desforma de todas as unidades, que foram identificadas e imersas em água saturada com cal pelo período de 28 dias.

Os corpos de prova direcionados para a realização de ensaios de microanálises como DRX, MEV,  $\mu$ -CT, PIM e TGA, que necessitaram de cp's com dimensões reduzidas, foram extraídos a partir da parte interna de amostras cilíndricas de 50x100mm, com a utilização de uma serra circular com disco de videa em alta rotação, logo após o período inicial de 28 dias de cura em água saturada com cal.

### **3.2.6** Método de exposição das argamassas a sulfato de sódio

A definição do agente agressivo a ser utilizado nos ensaios de durabilidade foram considerados com base no montante de pesquisas abordadas e também em ensaios realizados nas pesquisas iniciais desenvolvidas pelos pesquisadores Nogueira (2019) e Baldon (2021), cujos trabalhos são a base para o desenvolvimento deste.

#### **3.2.6.1** Ataque por sulfato de sódio

Visando aprofundar o conhecimento acerca da influência da incorporação das adições minerais estudadas em relação à durabilidade, optou-se por utilizar métodos voltados a exposição por sulfatos, tendo em vista que é uma das formas de análise mais recorrentes quando se diz respeito à durabilidade frente a agentes agressivos.

- Período de exposição a agentes agressivos

Os materiais cimentícios foram moldados nos corpos de prova e após 24h foram desmoldados, permanecendo até os 28 dias em cura tradicional, ou seja imersos em água. Após esse período de 28 dias, as amostras de cada tipo de mistura foram divididas em 2 grupos, denominados A e S (água e sulfatos) até a respectiva data de utilização para cada tipo de ensaio planejado, conforme exposto na Figura 47.

- Preparação e substituição das soluções de sulfato

A solução de sulfato mais utilizada na literatura pesquisada e também em normas nacionais e internacionais é a solução de sulfato de sódio com concentração de 5% em massa.

Dessa forma, a preparação das soluções foi elaborada a partir da pesagem em massa de sulfato de sódio anidro em relação ao volume de água utilizado para imersão dos corpos de prova.

Com o intuito de se basear nas prescrições da ASTM C1012, que também serve de base para muitas pesquisas (AHMAD; CHEN; SHAH, 2020; GHAFoori, N; BatiLOV; NAJIMI, 2020b; GUO *et al.*, 2019; JO, B W *et al.*, 2019b), foram utilizados os critérios de razão entre volume de argamassas em imersão e volume de água na proporção de 1:4, ou seja, a cada corpo de prova cilíndrico de 50x100mm que equivale a 196ml eram utilizados 784ml de solução.

Como a concentração de sulfato de sódio foi fixado em relação ao volume de água, utilizou-se a proporção de 5% em massa em relação à massa total de água. Dessa forma, a cada corpo de prova em imersão (196ml), que representava o volume de solução de 784ml, e ainda considerando a massa específica da água de  $1\text{g/cm}^3$ , tem-se que para cada corpo de prova foi considerada a massa de 39,2g de sulfato de sódio anidro a cada solução preparada.

A substituição das soluções foram realizadas a cada 7 dias durante as 4 primeiras semanas e mensalmente a partir da quarta semana. Dessa forma, a quantificação de sulfato de sódio e de solução preparada foram as apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Quantificação do volume de solução elaborado e do montante de sulfato de sódio anidro utilizado

Argamassa (n° de cp's)	Período de exposição (dias)												
	0	7	14	21	28	56	90	120	150	180	210	270	360
CCS_REF	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
CCS_NS	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
CCS_SA	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
CCS_MC	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
CCS_SA+MC	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
CCS_NS+SA+MC	42	42	42	42	36	36	30	30	21	15	15	15	9
Quantitativo de materiais													
Total cp's *	252	252	252	252	216	216	180	180	126	90	90	90	54
Solução (litros) **	197,6	197,6	197,6	197,6	169,3	169,3	141,1	141,1	98,8	70,6	70,6	70,6	42,3
Sulfato (kg) ***	9,9	9,9	9,9	9,9	8,5	8,5	7,1	7,1	4,9	3,5	3,5	3,5	2,1
Total solução (litros)	1764,0												
Total sulfato (kg)	88,2												

\* Cada corpo de prova foi estimado com o volume de 196ml.

\*\* O montante de solução é resultado da proporção de 4 vezes o volume dos cp's imersos.

\*\*\* O montante de sulfato é resultado da multiplicação de 5% pelo volume de solução.

Fonte: O autor.

As soluções foram preparadas um dia antes de serem utilizadas, e armazenadas na temperatura de  $23 \pm 2,0$  °C. O recipiente que serviu como local de imersão dos corpos de prova na solução de sulfatos foi um recipiente hermético e resistente à corrosão, constituído de

plástico. Foram utilizadas caixas de plástico com capacidade de 50 litros, com tampas e filme plástico para torná-lo o mais hermético possível.

### 3.2.7 Nomenclatura dos materiais cimentícios estudados

A nomenclatura dos materiais cimentícios estudados neste trabalho é subdividida em dois grupos, aqueles com sufixo “\_A”, que remetem aos corpos de prova submetidos à cura em água ao longo de todo o período de ensaio, e aqueles com sufixo “\_S”, que se referem aos corpos de prova que foram submetidos à exposição à solução de sulfato de sódio durante o desenvolver dos testes e ensaios. De forma simplificada, na Tabela 16 estão apresentadas a nomenclatura e respectiva composição e o tipo de cura ao qual as amostras foram submetidas.

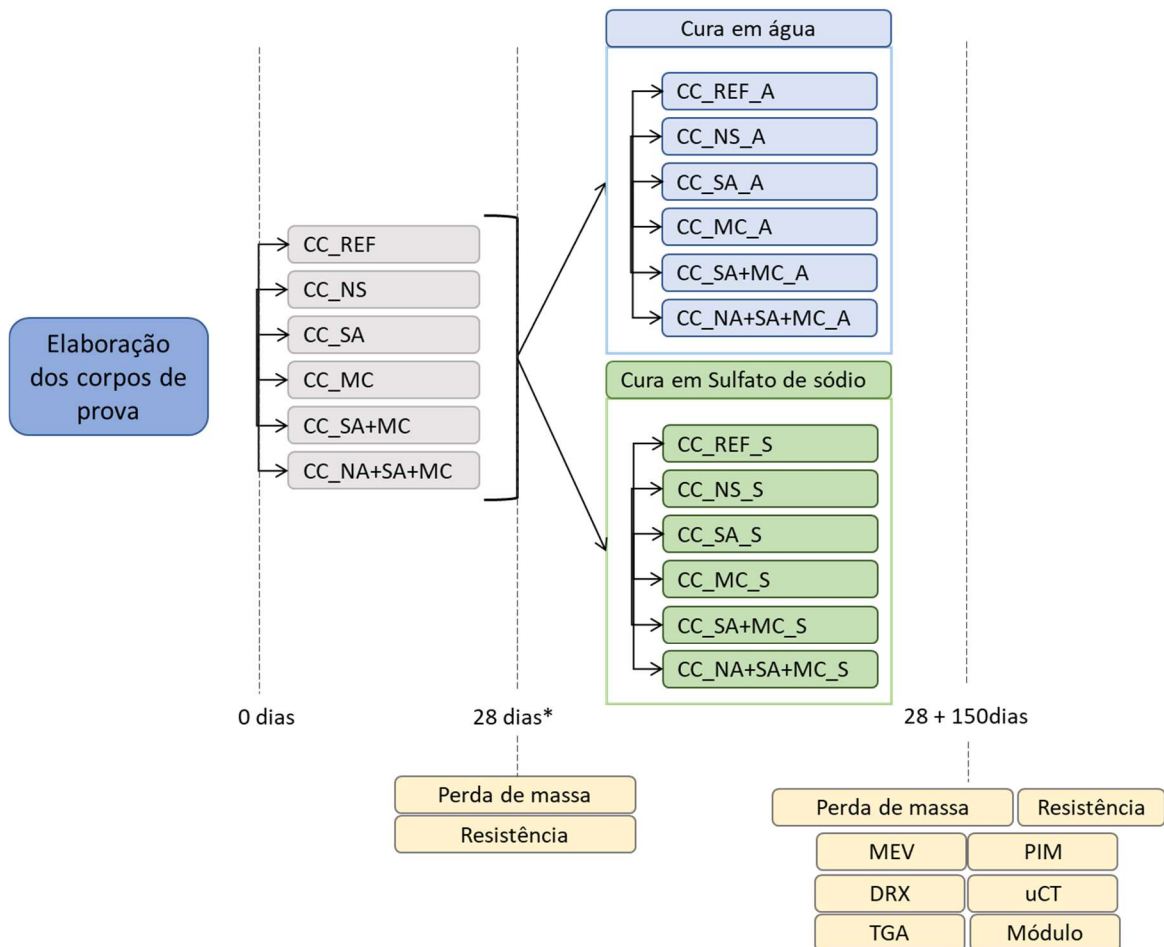
Tabela 16 - Nomenclatura das amostras elaboradas para testes de durabilidade

Nomenclatura	Composição	Tipo de Cura
CC_REF_A	Cimento:areia	Água
CC_NS_A	Cimento:areia:NS	
CC_SA_A	Cimento:areia:SA	
CC_MC_A	Cimento:areia:MC	
CC_SA+MC_A	Cimento:areia:SA:MC	
CC_NS+SA+MC_A	Cimento:areia:NS:SA:MC	
CC_REF_S	Cimento:areia	Solução de sulfato de sódio
CC_NS_S	Cimento:areia:NS	
CC_SA_S	Cimento:areia:SA	
CC_MC_S	Cimento:areia:MC	
CC_SA+MC_S	Cimento:areia:SA:MC	
CC_NS+SA+MC_S	Cimento:areia:NS:SA:MC	

Fonte: O próprio autor.

Tendo em vista que as amostras iniciais ficam em imersão na água por 28 dias, para depois serem divididas em dois grupo, temos que a nomenclatura dos materiais cimentícios antes dos 28 dias iniciais de cura seguirão um padrão básico, sem a presença de sufixos ou prefixos que remetam ao tipo de cura. Dessa forma, quando referir-se aos materiais cimentícios referentes ao ensaio de Miranda (1995), os materiais cimentícios apresentarão a nomenclatura inicial, conforme Figura 46.

Figura 46 - Nomenclatura utilizada de acordo com a idade e os ensaios realizados



\*Os 28 dias iniciais de cura passam a ser a idade 0 para ensaios referentes ao ataque por sulfatos.

Fonte: O autor.

### 3.2.7.1 Testes e ensaios realizados

De forma primária, foram realizados ensaios em estado fresco, de modo a caracterizar as propriedades de consistência e densidade de massa da mistura em fresco. Os ensaios realizados no estado fresco estão na Tabela 17.

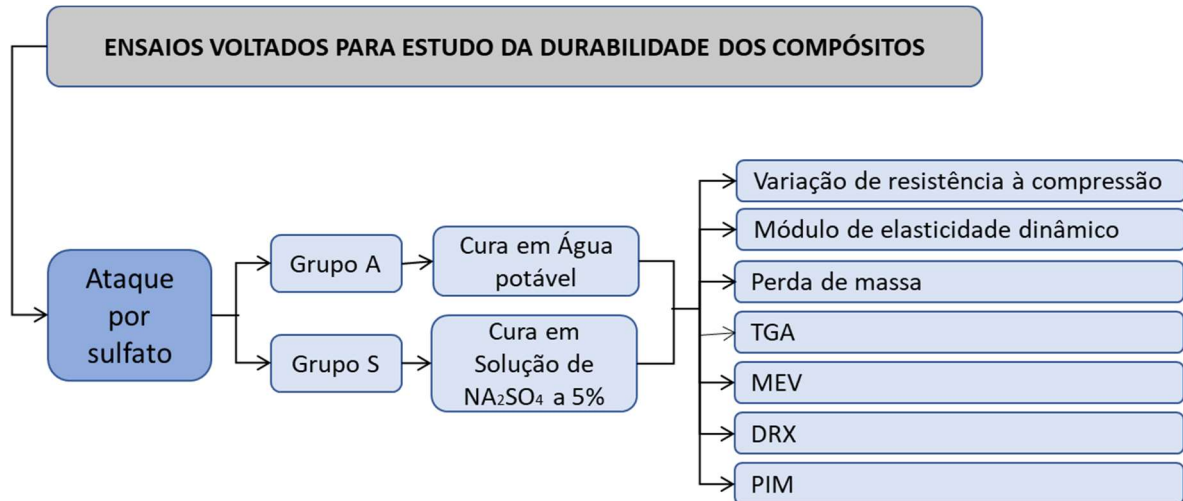
Tabela 17 - Ensaio realizados em estado fresco

Ensaio	Norma
Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do Índice de consistência	NBR 13276/2016
Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.	NBR 13278/2005

Fonte: O autor.

Visando ter um maior conhecimento acerca do comportamento desses materiais em termos de durabilidade, os mesmos foram expostos a solução de sulfato de sódio, com ensaios de caracterização física e química após exposição à solução de sulfato de sódio com concentração de 5%, conforme exposto na Figura 47 e Tabela 18.

Figura 47 - Fluxograma dos ensaios realizados durante a pesquisa



Fonte: O autor.

Tabela 18 - Ensaio realizados para estudo de durabilidade, normas e planejamento experimental

Ensaio	Dimensão dos CP's (mm)	Tipo de Cura	Nº de Cps por idade	Idades analisadas (dias)*	Norma
Resistência à compressão*	50x100	Água	5	0, 28, 360	NBR 7215/2019
		Sulfato de sódio	5	0, 28, 360	
Módulo de elasticidade Dinâmico*	50x100	Água	5	0, 28, 360	NBR 15630/2009
		Sulfato de sódio	5	0, 28, 360	
Variação de massa*	50x100	Água	4	0, 14, 28, 56, 90, 120, 150, 180	
		Sulfato de sódio	4	0, 14, 28, 56, 90, 120, 150, 180	
Microtomografia computadorizada de raios X*	10x10x50	Água	1	150	-
		Sulfato de sódio	1	150	
Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)*	10x10x10	Água	1	150	-
		Sulfato de sódio	1	150	
Difração de Raios X (DRX)*	3g em pó (<90 µm)	Água	1	150	-
		Sulfato de sódio	1	150	
Termogravimetria (TGA)*	3g em pó (<90 µm)	Água	1	150	-
		Sulfato de sódio	1	150	
Microscópio Eletrônico por varredura (MEV) + Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)*	10x10x10	Água	1	150	-
		Sulfato de sódio	1	150	

\*Corpos de prova (cp's) curados por 28 dias em água antes de serem expostos a sulfato de sódio.

\*Idade de 150 dias definida de acordo com a disponibilidade inicial de cronograma de pesquisa, e também de acordo com dados de pesquisas científicas encontrados que trabalharam com esse período.

Fonte: O autor.

### 3.2.8 Planejamento Experimental dos ensaios pós ataque por sulfatos

Os ensaios realizados para a mistura de referência, misturas binárias, ternária e quaternária foram as mesmas, e serão apresentados neste capítulo. A nomenclatura de cada compósito também foi alterada em relação à pesquisa de Baldon (2021), tendo em vista que cada grupo de argamassas se subdividiram em dois, exposição à água e a sulfatos.

De modo a estudar o comportamento dos materiais cimentícios com adições minerais, foram realizados ensaios abordando a macroestrutura e microestrutura, objetivando correlacionar os dados obtidos com as possíveis alterações decorrentes de reações entre os íons sulfatos e os produtos da matriz cimentícia. Para todos os ensaios foram realizadas duas baterias de testes, tendo em vista que foram submetidos à análise as argamassas do grupo A, que passaram todo o período de exposição imersos em água, e também do grupo S, que foram expostos à solução de sulfato de sódio por todo o intervalo de pesquisa.

A idade de 150 dias para realização de todos os ensaios de microanálises foi determinada levando em consideração autores como Banar et al. (2022) e Hu e He (2020), e ainda, considerando o reduzido intervalo de tempo para elaboração e envelhecimento das amostras.

- Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi desenvolvido com base na norma ABNT NBR 7215/2019. Os ensaios de ruptura foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL-3000, com capacidade máxima de 30000Kgf (Figura 48). Ainda, como os corpos de prova utilizados na compressão não foram retificados, fez-se uso de neoprene para melhor distribuição de cargas.

As idades de ruptura se iniciaram quando as argamassas atingiram a idade de 28 dias de cura em água. Dessa forma, as rupturas foram realizadas na idade de 28+0 para os 6 tipos de argamassas, tendo em vista que foi a partir desse ponto que houve a divisão entre os grupos A e S, ou seja, o ponto zero para início das comparações.

As datas subsequentes de ruptura à compressão se aplicaram a todos os grupos e tipos de materiais cimentícios, sendo 6 tipos do grupo A e 6 tipos do Grupo S. Essas datas de coleta de dados foram após os intervalos 28 e 360 dias.

Figura 48 - Prensa hidráulica do laboratório de materiais - LABMAT



Fonte: O autor.

- Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico foi realizado com base na NBR 15630/2009 a partir do equipamento ultrassônico Pundit Lab da marca PROCEQ. Foram coletados dados de velocidade de onda ultrassônica, em m/s, que passa pelo corpo de prova através de transdutores posicionados em faces opostas do corpo de prova de argamassa e tais valores foram aplicados em equações presentes na norma brasileira, possibilitando que o módulo dinâmico fosse estimado.

Os corpos de prova ensaiados foram as mesmas unidades submetidas à ruptura por compressão. Na Figura 49 tem-se o equipamento de ultrassom em funcionamento.

Figura 49 - Aparelho de ultrassom utilizado no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico



Fonte: O autor.

- Variação de massa

O ensaio de verificação da variação de massa foi realizado a partir da pesagem dos corpos de prova cilíndricos de 50x100mm em uma balança com precisão de  $\pm 0,1g$  em datas de exposição fixadas. As datas de coleta de leituras foram nas idades de 0, 14, 28, 56, 90, 120, 150, 180 dias, todas com período de contagem se iniciando após os 28 dias iniciais.

Em cada dia de coleta os corpos de prova eram retirados da solução de sulfato (grupo S) e da água (grupo A), deixados em temperatura ambiente por 10 minutos para secagem superficial tendo suas massas aferidas. Foi estabelecida uma ordem de retirada e de pesagem das amostras, de modo a garantir a secagem superficial semelhante para todas as unidades, tendo como base o tipo de argamassa e a ordem de numeração associada, seguindo sempre o mesmo processo.

Durante o ataque por sulfatos, essas aferições foram realizadas regularmente em cada corpo de prova. Sequencialmente, esses valores foram utilizados para determinar a real variação de massa, conforme exposto por Huang et al. (2020), através da equação (1), onde  $ML_N$  é o percentual de variação de massa (%),  $m_0$  é a massa inicial do corpo de prova antes da submersão em água e  $m_n$  é a massa após determinado período de exposição.

$$ML_N = \frac{(m_0 - m_n)}{m_0} \times 100\%$$

- Preparação de amostras para ensaios de microanálises

As amostras utilizadas para realização de ensaios de Microtomografia computadorizada de Raios X ( $\mu$ -CT), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TGA) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) inicialmente foram preparadas de forma semelhante.

Os corpos de prova utilizados para ensaios de microanálises foram preparados através da retirada de amostras de 10x10x50mm da parte interna de corpos de prova cilíndricos de 50x100mm. A extração ocorreu com o auxílio de uma serra circular com disco de videa, em alta rotação, quando a amostra completou os 28 dias iniciais de cura em água. Na sequência estas amostras prismáticas foram expostas à solução de sulfatos e à água (grupos S e A).

Quando atingiram a idade de 150 dias de exposição foi realizada a secagem das amostras em estufa por aproximadamente 24h a  $(65\pm 5)$  °C até a constância de massa e encaminhadas para as próximas etapas de ensaio.

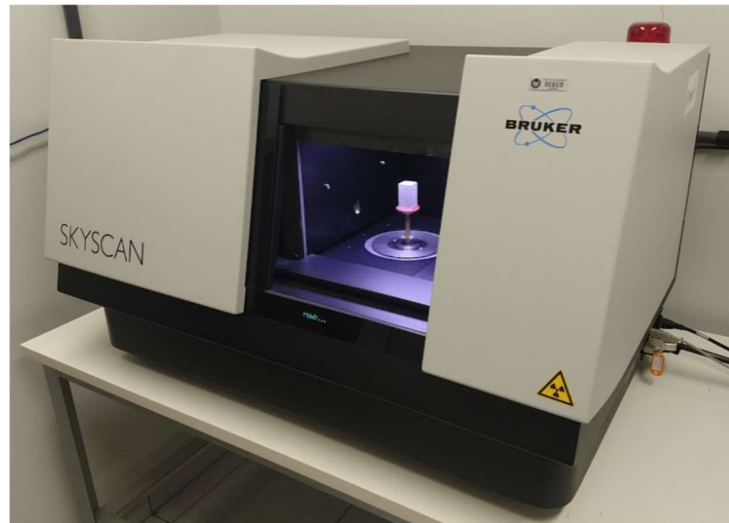
Para os ensaios de Termogravimetria (TGA) e Difração de Raios X (DRX) as amostras secas foram reservadas até atingir a temperatura ambiente e pulverizadas por meio de gral e pistilo até que as partículas passassem na peneira 90 microns.

Para os ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram enviadas para análise amostras de 10x10x10mm retiradas das região central das amostras prismáticas de 10x10x50mm. Para o ensaio de Microtomografia computadorizada de Raios X ( $\mu$ -CT), foi enviada a amostra inteira de 10x10x50mm, sem nenhuma alteração ou moagem.

- Microtomografia computadorizada de Raios X ( $\mu$ -CT)

Um dos ensaios realizados a fim de obter a porosidade total e distribuição de poros foi o ensaio de microtomografia computadorizada de Raios X. O ensaio foi realizado aos 150 dias no Laboratório de Análises Técnicas de raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina. O equipamento utilizado foi um microtomógrafo computadorizado de raios X da marca Bruker e modelo Skyscan 1173, como disposto na Figura 50. Foi utilizada a resolução de 12  $\mu$ m.

Figura 50 - Equipamento Microtomógrafo utilizado para realização de leituras (Skyscan 1173)



Fonte: O autor.

- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foi realizado pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada do departamento de física da Universidade Estadual de Londrina, no equipamento Porosímetro Micromeritics Autopore IV, disposto na Figura 51. As análises foram realizadas quando as amostras atingiram a idade de 150 dias em exposição.

Figura 51 - Porosímetro Micromeritics Autopore IV



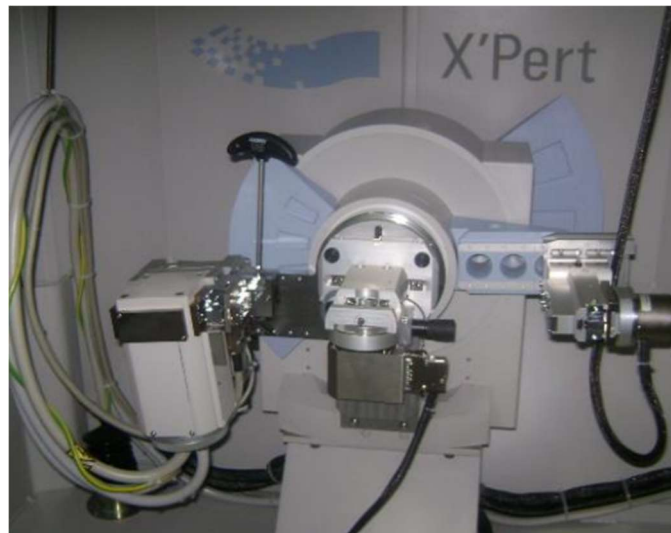
Fonte: O autor.

- Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de Difração de Raios-X (DRX) foi realizado no Laboratório de Análises Técnicas de Raios-X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina quando as amostras atingiram a idade de 150 dias de idade em exposição. O procedimento foi conduzido através do equipamento da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD. As configurações utilizadas para desenvolvimento do ensaio foram:

- Bragg-Brentano;
- Raios X do  $\text{CuK}\alpha$ , ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ );
- Potência de 40 KV e 30 mA;
- Fendas divergentes fixas de 1, 1/4 e 1/8 de grau, fendas "soller" de 0,04 rad nos feixes incidente e difratado;
- Monocromador de grafite e detector de ionização de Xenônio;
- Passo angular de  $0,05^\circ$  com tempo de contagem de 5s, num intervalo de ângulo de 10 a  $120^\circ$  em  $2\theta$ ;
- A análise das amostras foi realizada sob rotação de 0,5Rev/s.

Figura 52 - Equipamento de Difração de Raios-X (PANalytical modelo X'Pert PRO MPD)



Fonte: O autor.

- Termogravimetria (TGA)

Os ensaios e análises de Termogravimetria (TGA) foram realizados aos 150 dias de imersão no equipamento TGA 50 da marca Shimadzu, que está disponível no laboratório de Espectroscopia - ESPEC da Universidade Estadual de Londrina. O equipamento geriu as amostras em uma faixa de temperatura até 900°C com uma taxa de elevação de temperatura de 20°C/min. A faixa máxima de 900°C foi determinada visando a contenção de gastos da universidade com o equipamento.

- Microscópio
- Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise morfológica dos materiais cimentícios foi realizada na idade de 150 dias de exposição a sulfatos e água no Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 200 com EDS acoplado, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina.

As amostras utilizadas para o ensaio de MEV+EDS foram de dimensões de 10x10x10mm, e com o objetivo de captar imagens das regiões em que o espectro foi gerado, aplicou-se uma fina camada de ouro para otimizar a qualidade da imagem.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises acerca dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário referente às propriedades da macro e microestrutura, obtidos a partir de ensaios que possibilitaram a verificação de diferentes aspectos de durabilidade.

### 4.1 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

As leituras obtidas a partir dos ensaios de densidade de massa e índice de consistência são apresentados na Tabela 19. A partir dos resultados obtidos, observa-se a correlação com os dados da pesquisa de Baldon (2021). Deve-se levar em consideração que o autor fixou a relação a/cim em 0,35 e teor de aditivo em 0,4% em relação a massa de cimento.

Tabela 19 - Resultados dos compósitos em fresco

Compósito	Densidade de massa (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de consistência (mm)	Baldon (2021)	
			Densidade de massa (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de consistência (mm)
CC_REF	2,34	252	2,13	242
CC_MC	2,30	228	2,15	228
CC_SA	2,29	223	2,12	228
CC_NS	2,33	257	2,13	263
CC_SA+MC	2,27	212	2,12	218
CC_NS+SA+MC	2,28	230	2,14	238

Fonte: O autor.

Nos compósitos binários observou-se a proximidade entre os valores de consistência para o CC\_MC e CC\_SA, enquanto o CC\_NS apresentou valor superior, possivelmente devido a trabalhabilidade proporcionada pelos finos adicionados à mistura.

Os compósitos ternários e quaternários CC\_SA+MC e CC\_SA+MC+NS respectivamente, apresentaram valores de densidade de massa semelhantes, porém ambos inferiores aos valores do compósito de referência.

## **4.2 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO**

Os compósitos foram avaliados em estado endurecido, e para isso esse grupo de análise foi dividido em termos de macroestrutura e microestrutura, visando encontrar dados e desenvolver análises que corroborem de forma paralela para identificação das fases morfológicas, composição química e comportamento mecânico.

### **4.2.1 Resultados da Macroestrutura**

A macroestrutura foi avaliada para os compósitos unitário, binários, ternário e quaternário por meio de ensaios de resistência à compressão, perda de massa, módulo de elasticidade dinâmico, absorção de água e índice de vazios (todos estes após ataque por sulfato de sódio).

#### **4.2.1.1 Variação de resistência à compressão decorrente do ataque por sulfato**

O ensaio de resistência à compressão foi realizado para as idades de 0, 28 e 180 dias, levando em consideração que a idade de 0 dias é referente ao tempo de 28 dias de cura inicial em água. Como os grupos foram divididos em dois sistemas de cura após os 28 dias iniciais, tem-se dois grupos de exposição, o primeiro deles em água e o segundo em sulfato de sódio. Os resultados são apresentados na Tabela 20. De modo a facilitar a compreensão dos dados apresentados na Tabela 20, foram elaborados o Gráfico 1 e o Gráfico 2 com o intuito de demonstrar a variação percentual na resistência à compressão de argamassas imersas em água e em sulfato pelo período de 28 dias.

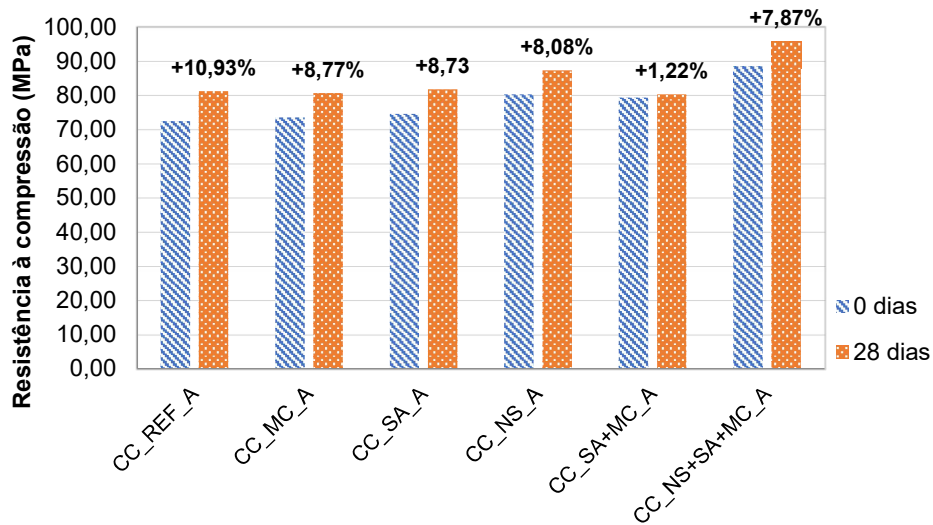
Por meio do Gráfico 1, pode-se visualizar que as amostras imersas em água durante o período de exposição apresentaram acréscimo na resistência à compressão, em sua totalidade, conforme o esperado. A amostra que apresentou menor acréscimo na resistência foi o compósito ternário CC\_SA+MC\_A, com apenas 1,22% de variação percentual positiva em MPa.

Tabela 20 - Resistência à compressão média dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário expostos a água e a sulfato de sódio

Idade	Cura	Mistura	Compósito	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máx. (%)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Variação de Resistência (%)
0 dias	Água	Unit	CC_REF	72,40	6,18%	2,43	3,36	-
			CC_MC	73,57	6,99%	3,10	4,21	-
		Bin	CC_SA	74,54	1,69%	0,81	1,08	-
			CC_NS	80,30	3,84%	2,22	2,77	-
		Tern	CC_SA+MC	79,34	5,27%	2,37	2,98	-
		Quat	CC_NS+SA+MC	88,29	3,00%	1,95	2,21	-
28 dias	Água	Unit	CC_REF_A	81,28	4,83%	2,40	2,95	10,93%
			CC_MC_A	80,65	4,13%	2,22	2,76	8,77%
		Bin	CC_SA_A	81,67	6,75%	3,11	3,81	8,73%
			CC_NS_A	87,37	4,46%	2,44	2,80	8,08%
		Tern	CC_SA+MC_A	80,32	2,57%	1,43	1,78	1,22%
		Quat	CC_NS+SA+MC_A	95,83	3,43%	2,37	2,47	7,87%
	Sulfato	Unit	CC_REF_S	75,80	4,42%	2,16	2,84	4,49%
			CC_MC_S	69,25	6,39%	2,16	3,12	-6,24%
		Bin	CC_SA_S	73,97	3,40%	1,63	2,20	-0,77%
			CC_NS_S	86,36	3,00%	1,97	2,28	7,02%
		Tern	CC_SA+MC_S	85,20	4,00%	2,44	2,86	6,88%
		Quat	CC_NS+SA+MC_S	90,55	0,75%	0,53	0,58	2,50%
360 dias	Água	Unit	CC_REF_A	91,13	3,66%	1,40	1,54	20,56%
			CC_MC_A	86,25	4,06%	3,29	3,82	14,70%
		Bin	CC_SA_A	76,97	2,43%	5,07	6,58	3,16%
			CC_NS_A	94,10	4,80%	2,72	2,89	14,66%
		Tern	CC_SA+MC_A	76,35	3,14%	0,77	0,99	-3,92
		Quat	CC_NS+SA+MC_A	95,68	4,98%	6,55	6,84	7,73%
	Sulfatos	Unit	CC_REF_S	89,69	4,26%	2,84	3,16	19,28%
			CC_MC_S	69,82	6,10%	2,58	3,70	-5,38%
		Bin	CC_SA_S	70,46	3,96%	2,78	3,95	-5,80%
			CC_NS_S	84,92	3,51%	4,30	5,06	5,44%
		Tern	CC_SA+MC_S	77,72	4,07%	1,81	2,33	-2,08%
		Quat	CC_NS+SA+MC_S	95,87	4,41%	6,05	6,31	7,91%

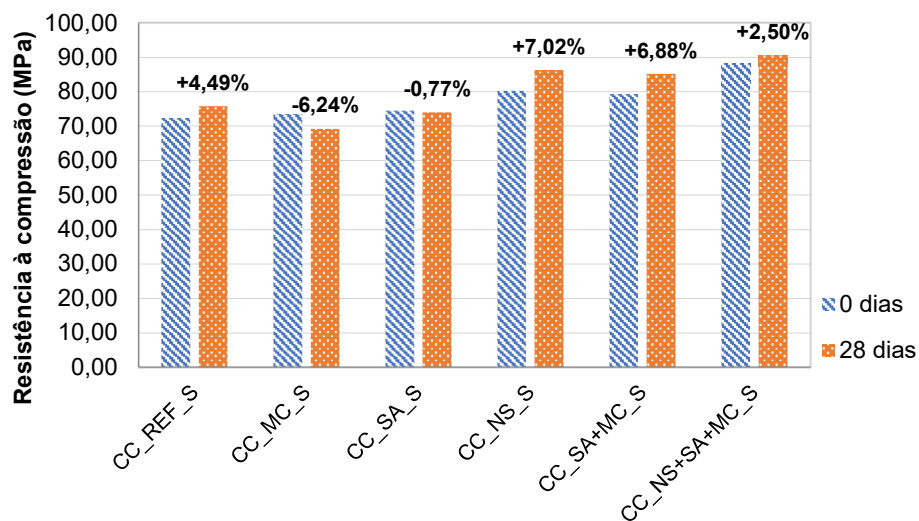
Fonte: O autor.

Gráfico 1 - Resistência à compressão de argamassas imersas em água pelo período de exposição de 28 dias e respectiva variação percentual de resistência



Fonte: O autor.

Gráfico 2 - Resistência à compressão de argamassas imersas em sulfato de sódio pelo período de exposição de 28 dias e a variação percentual de resistência



Fonte: O autor.

Já para o conjunto de amostras expostas a sulfato de sódio pelo período de 28 dias, foi observado comportamento diferente dos corpos de prova imersos em água pelo mesmo intervalo decorrido. De acordo com o Gráfico 2, a variação na resistência à compressão para essas amostras foram positivas apenas para quatro argamassas, sendo que o CC\_MC\_S e o CC\_SA\_S apresentaram decréscimo de 6,24% e 0,77% em relação à idade inicial,

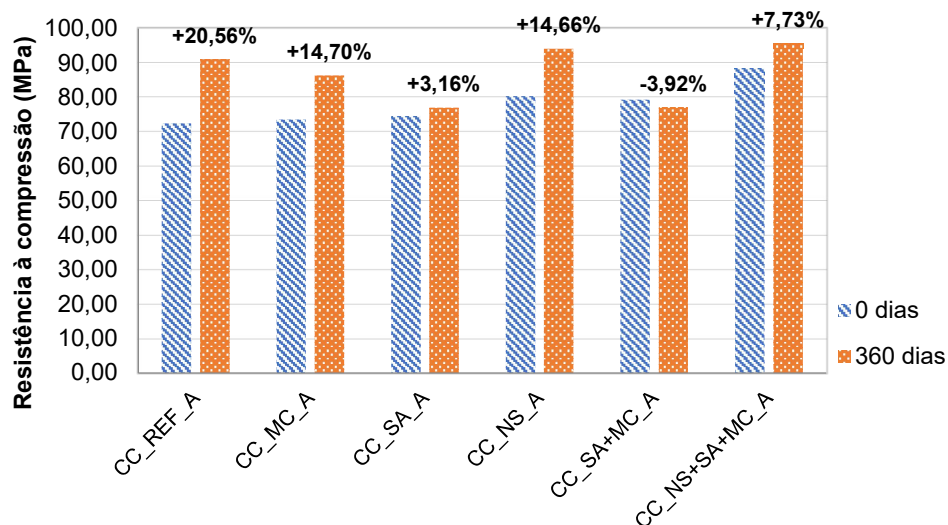
respectivamente. O comportamento mencionado pode ser identificado em pesquisas da literatura como Benli, Karatas e Gurses (2017), Jo et al. (2019) e Lv. et al. (2020), que estudaram amostras com SA e Dong et al. (2022) e Khater (2010), que observaram esse decréscimo na resistência em compósitos com metacaulim.

Em paralelo, o Gráfico 4 possibilita a compreensão do comportamento entre os grupos de amostras imersas em água e em sulfatos, após o período de 28 dias. De forma sucinta, a grande maioria dos compósitos expostos a sulfatos apresentaram variação percentual inferior às amostras imersas em água, algumas até com valores negativos, indicando que houve variação percentual negativa em relação à idade inicial de 0 dias, enquanto que a única amostra que apresentou comportamento discordante, foi a amostra ternária (CC\_SA+MC\_S), que exibiu acréscimo de 6,88% após o período de 28 dias imersos em sulfato de sódio.

O comportamento em questão pode ser atribuído ao possível preenchimento dos poros com produtos expansivos como etringita secundária, que durante o período inicial de ataque por sulfatos, tende a elevar a resistência do material, assim como observa, em o por Benli, Karatas e Gurses (2017) em argamassas com sílica ativa sob ataque por sulfatos.

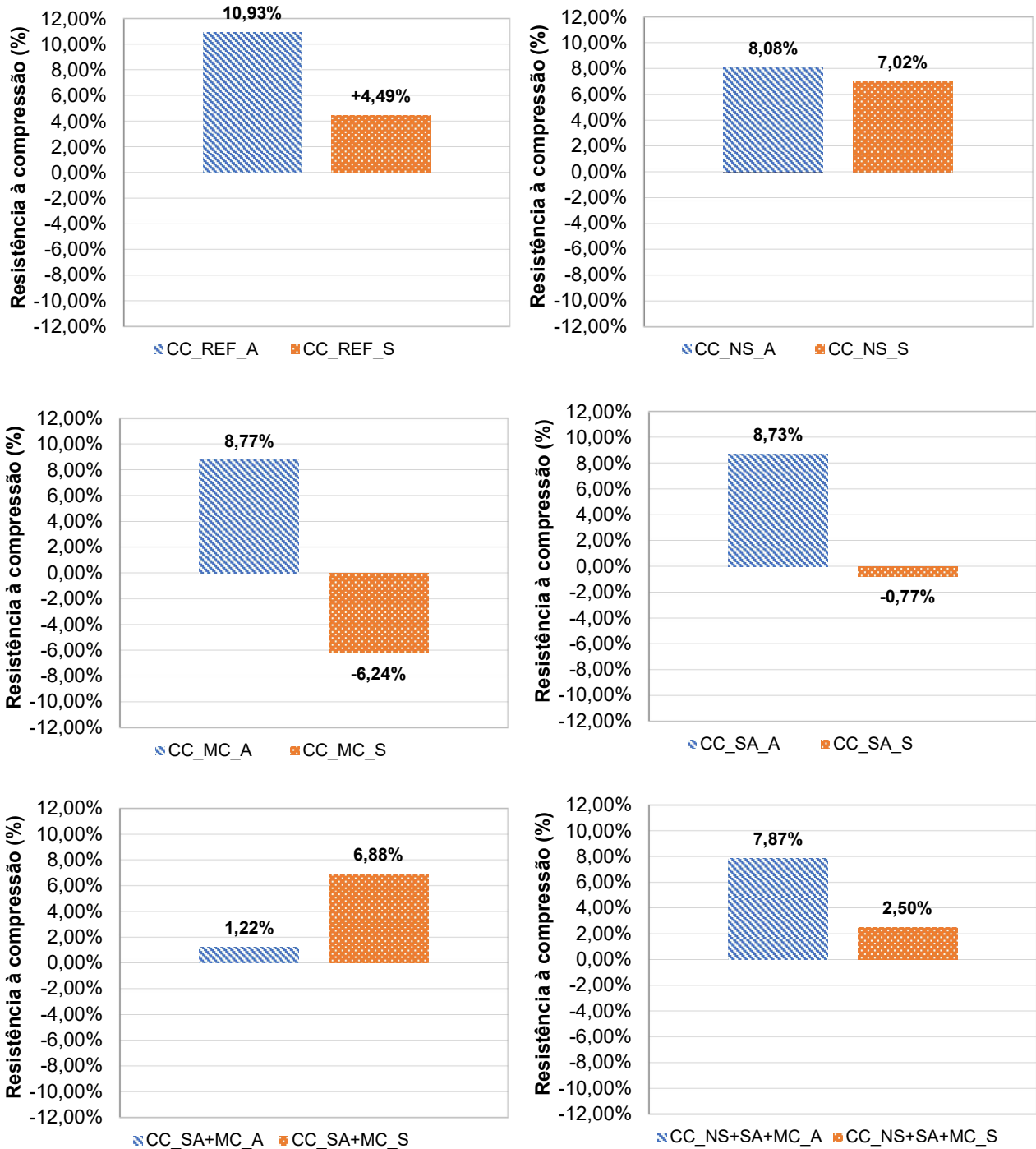
Após o período de exposição de 360 dias, foi observado o comportamento voltado para o acréscimo na resistência à compressão das argamassas imersas em água saturada com cal, sobretudo para as amostras de referência, com incorporação de metacaulim e nanossílica, que apresentaram ganho de 20,56%, 14,70% e 14,66% em comparação com a idade inicial de 28 dias.

Gráfico 3 - Resistência à compressão de argamassas imersas em água pelo período de exposição de 360 dias e respectiva variação percentual de resistência



Fonte: O autor.

Gráfico 4 - Variação percentual de amostras de argamassas expostas a sulfatos e a água após 28 dias  
(n=5)



Fonte: O autor.

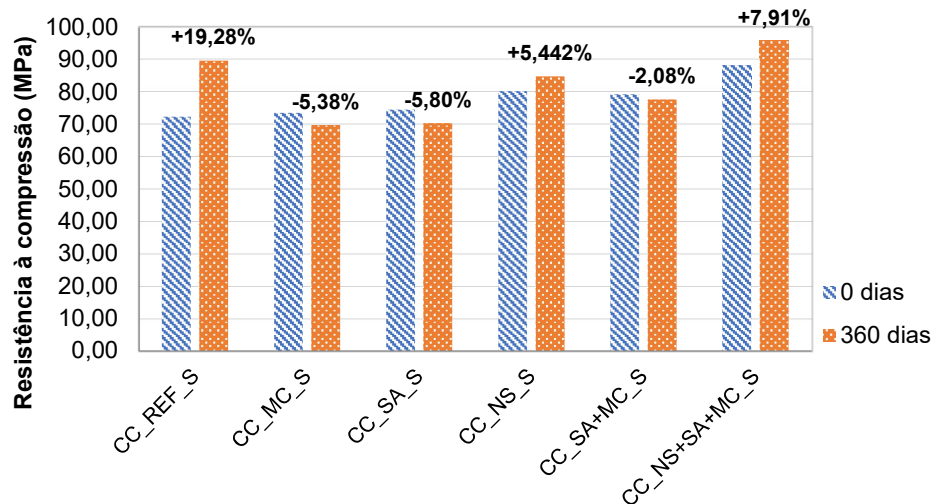
Como observado no Gráfico 3, esse comportamento pode ser atribuído à formação de produtos de hidratação de forma mais lenta na amostra de referência, devido baixa pozolanicidade e na amostra com metacaulim, tal comportamento pode ser atribuído à

pozolanicidade em idades mais avançadas, formando compostos resistentes de silicato de cálcio hidratado sob longos períodos. Para a amostra com incorporação de 0,5% de nanossílica, podemos atribuir esse acréscimo de 14,66% à elevada pozolanicidade proporcionada pelo nanomaterial, cuja superfície específica elevada possibilita a elevada reatividade para reação com o hidróxido de cálcio abundante presente na matriz.

No Gráfico 5 observamos o decréscimo na resistência à compressão de algumas argamassas expostas a ataque por sulfatos como CC\_SA\_S, CC\_MC\_S e CC\_SA+MC\_S, com reduções percentuais de 5,38%, 5,80% e 2,08%, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído ao possível início do decréscimo na curva de resistência, tendo em vista que os produtos de deterioração talvez tenham iniciado sua degradação interna, reduzindo a resistência à compressão.

O acréscimo de 19,28% da amostra de referência exposta a sulfatos, pode ser atribuído ao preenchimento dos poros por produtos de deterioração como etringita e gipsita, que inicialmente elevam a resistência do material por preenchimento dos poros resultante da expansão desses produtos, entretanto esse comportamento é sucedido pela redução progressiva na resistência à compressão, assim como observado por Benli, Karatas e Gurses (2017).

Gráfico 5 - Resistência à compressão de argamassas imersas em sulfato de sódio pelo período de exposição de 360 dias e respectiva variação percentual de resistência

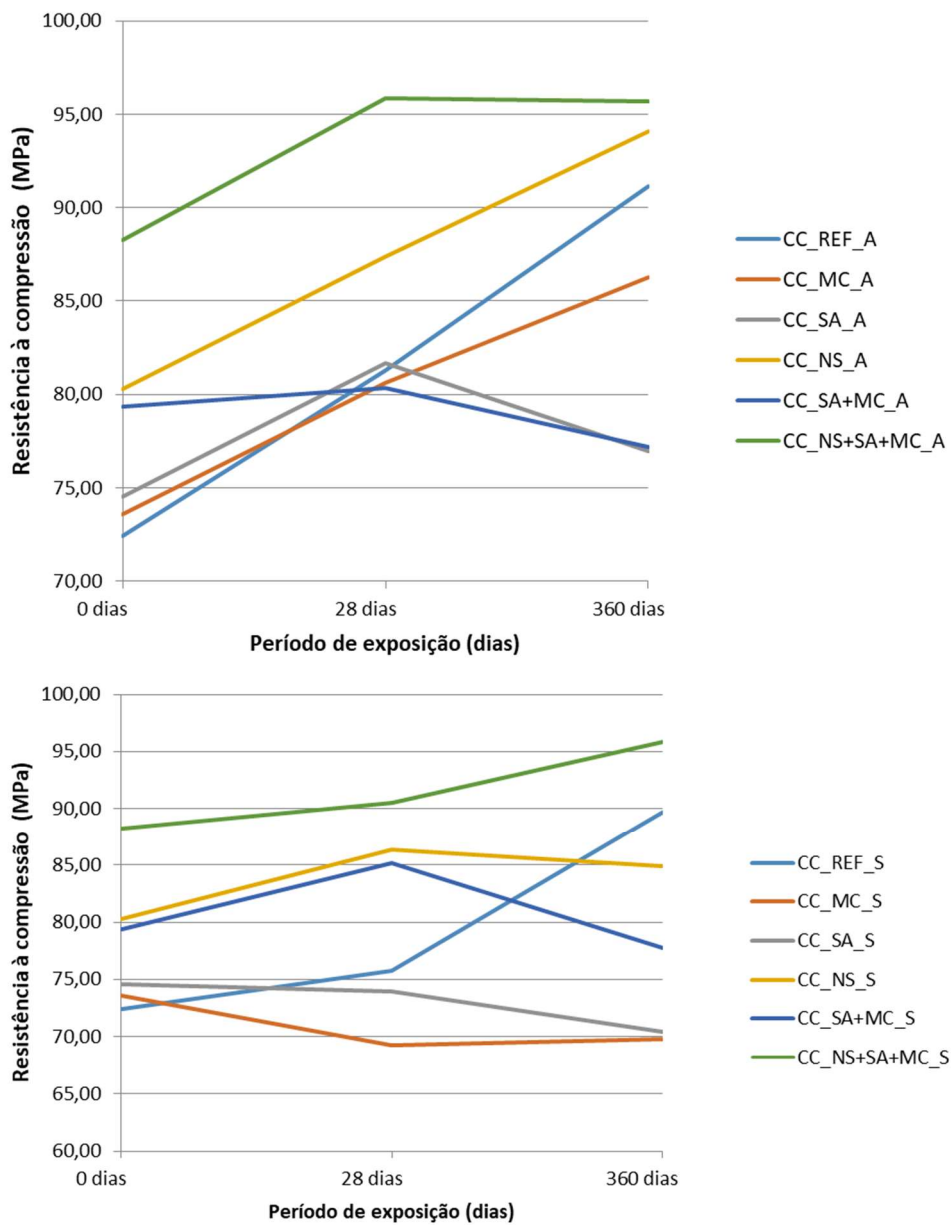


Fonte: O autor.

No Gráfico 6 podemos observar de forma clara o comportamento dos dois grupos de amostras sob exposição a água e sulfatos. É possível verificar o comportamento semelhante da argamassa quaternária, com valor final de resistência semelhante para ambas as exposições, demonstrando pouca interferência dos íons sulfatos na sua matriz. Tal comportamento pode ser

atribuído à reduzida presença de hidróxido de cálcio presente na matriz para reação com os íons sulfatos e elevada impermeabilidade proporcionada pelo preenchimento dos poros.

Gráfico 6 - Curva de resistência à compressão das argamassas sob exposição às diferentes soluções



Fonte: O autor.

#### 4.2.1.2 Variação de massa

O ensaio de variação de massa foi desenvolvido a partir de leituras de massa aos 0, 14, 28, 56, 90, 120, 150 e 180 dias, conforme exposto na Tabela 21.

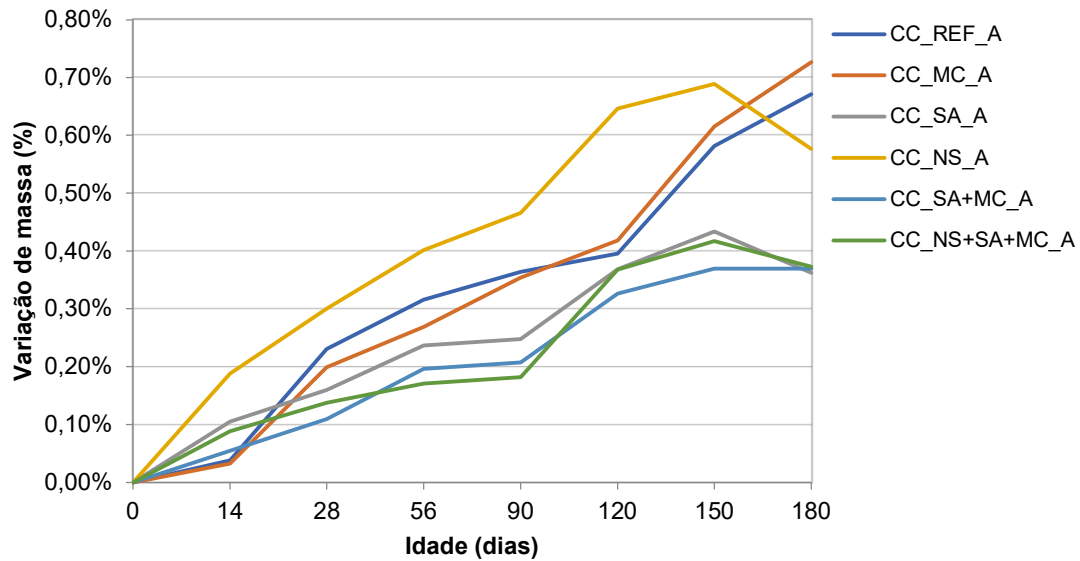
Tabela 21 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário sob as duas formas de exposição – água e sulfato

Compósito	Dias							
	0	14	28	56	90	120	150	180
<b>CC_REF_A</b>	0,00%	0,04%	0,23%	0,32%	0,36%	0,40%	0,58%	0,67%
<b>CC_MC_A</b>	0,00%	0,03%	0,20%	0,27%	0,35%	0,42%	0,62%	0,73%
<b>CC_SA_A</b>	0,00%	0,10%	0,16%	0,24%	0,25%	0,37%	0,43%	0,36%
<b>CC_NS_A</b>	0,00%	0,19%	0,30%	0,40%	0,47%	0,65%	0,69%	0,58%
<b>CC_SA+MC_A</b>	0,00%	0,05%	0,11%	0,20%	0,21%	0,33%	0,37%	0,37%
<b>CC_SA+MC+NS_A</b>	0,00%	0,09%	0,14%	0,17%	0,18%	0,37%	0,42%	0,37%
<b>CC_REF_S</b>	0,00%	0,18%	0,30%	0,42%	0,45%	0,57%	0,61%	0,66%
<b>CC_MC_S</b>	0,00%	0,18%	0,32%	0,43%	0,44%	0,52%	0,54%	0,60%
<b>CC_SA_S</b>	0,00%	0,22%	0,31%	0,40%	0,38%	0,43%	0,45%	0,51%
<b>CC_NS_S</b>	0,00%	0,19%	0,32%	0,45%	0,47%	0,54%	0,58%	0,65%
<b>CC_SA+MC_S</b>	0,00%	0,15%	0,27%	0,35%	0,36%	0,38%	0,37%	0,39%
<b>CC_SA+MC+NS_S</b>	0,00%	0,14%	0,24%	0,31%	0,32%	0,37%	0,35%	0,38%

Fonte: O autor.

De forma a simplificar a compreensão dos dados obtidos a partir das leituras de massa, foram desenvolvidos o Gráfico 7 e o Gráfico 8.

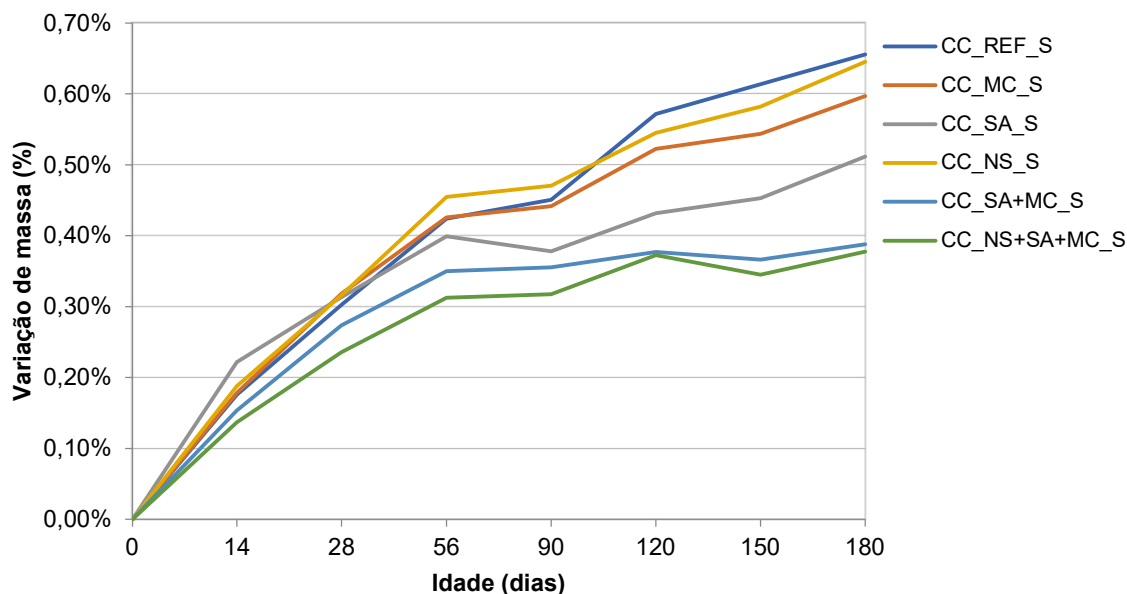
Gráfico 7 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário imersos em água



Fonte: O autor.

A partir do Gráfico 7, que exemplifica a variação percentual de massa para as amostras imersas em água durante o período de pesquisa, temos que o compósito CC\_NS\_A, com incorporação de nanossílica, foi o que apresentou maior ganho percentual, aumentando sua massa inicial em 0,47% ao atingir a idade de 90 dias de imersão em água. De forma inversa, o compósito quaternário (CC\_NS+SA+MC\_A) foi o que apresentou menor variação percentual de massa em relação ao valor inicial, com apenas 0,18% de acréscimo aos 90 dias.

Gráfico 8 - Variação de massa dos compósitos unitário, binários, ternário e quaternário imersos em sulfato de sódio



Fonte: O autor.

Ao observar o Gráfico 8, que apresenta os dados de variação percentual dos compósitos expostos à solução de sulfato ao decorrer do tempo, temos que os valores percentuais são superiores, em sua totalidade, quando comparados ao grupo de argamassas sob imersão em água.

De forma a comparar com os dados do grupo imerso em água, para a idade de 90 dias de exposição a sulfatos, temos que as variações percentuais de massa giraram em torno do intervalo de 0,32% a 0,45% percentuais positivos aos 90 dias. A argamassa que apresentou maior variação percentual foi a referência (CC\_REF\_S), com acréscimo de 0,45% em relação ao valor inicial. Já o compósito que apresentou menor variação percentual aos 90 dias foi o quaternário (CC\_NS+SA+MC), com acréscimo de 0,32%.

O comportamento observado relacionado ao acréscimo percentual de massa para compósitos expostos a solução de sulfato de sódio foi observado por Onuaguluchi e Banthia (2019) e também por Banar et al. (2022), que estudaram concreto com incorporação de 8% de sílica ativa, e observaram aos 150 dias de idade, um acréscimo na variação de massa de aproximadamente 0,47% em relação à referência. Os autores atribuíram esse comportamento à formação de etringita e gipsita, decorrente de reações entre o hidróxido de cálcio,  $C_3A$  e  $C_4AF$  com os íons da solução de sulfato de sódio.

Para a idade de 180 dias sob imersão em sulfatos, foram observados acréscimos percentuais de aproximadamente 0,38% para os compósitos ternário e quaternário (CC\_SA+MC\_S e CC\_NS+SA+MC\_S), sendo esse valor o menor dentre as amostras expostas

ao sulfato, e indicando um comportamento semelhante das amostras sob a mesma situação de exposição. Já as amostras de referência e binária com nanossílica (CC\_REF\_S e CC\_NS\_S, respectivamente) apresentaram os maiores ganhos percentuais em massa, com acréscimos de aproximadamente 0,65%, indicando comportamento semelhante sob a mesma situação de exposição.

#### 4.2.1.3 Módulo de Elasticidade Dinâmico

O ensaio de módulo de elasticidade dinâmico foi realizado em paralelo com o ensaio de resistência à compressão, sendo utilizados os mesmos corpos de prova para ambos os procedimentos. Dessa forma, as idades ensaiadas foram 0, 28, 360 dias, e os dados obtidos estão presentes na Tabela 22.

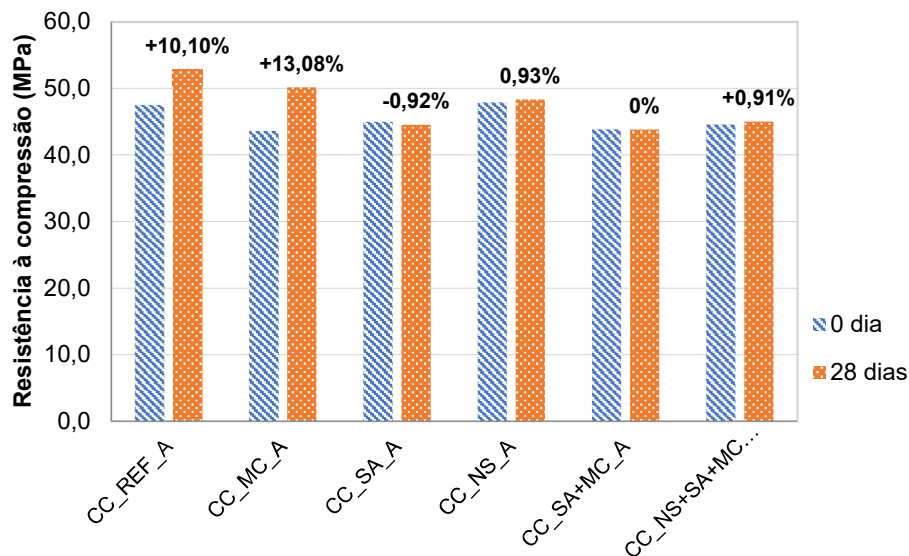
Tabela 22 - Média dos Módulos de Elasticidade Dinâmico das argamassas de referência, binárias, ternária e quaternária (GPa)

Compósitos	Módulo (GPa)			Variação 28d (%)	Variação 360d (%)
	0 dia	28 dias	360 dias		
CC_REF_A	47,5	52,9	51,3	10,10%	7,36%
CC_MC_A	43,6	50,2	48,7	13,08%	10,50%
CC_SA_A	45,0	44,6	47,1	-0,92%	4,61%
CC_NS_A	47,9	48,4	50,3	0,93%	4,68%
CC_SA+MC_A	43,8	43,8	45,9	0,00%	4,47%
CC_NS+SA+MC_A	44,6	45,0	46,3	0,91%	3,68%
CC_REF_S	-	48,0	50,3	1,01%	5,58%
CC_MC_S	-	45,6	47,8	4,42%	8,81%
CC_SA_S	-	44,6	46,7	-0,92%	3,77%
CC_NS_S	-	47,5	51,2	-0,95%	6,48%
CC_SA+MC_S	-	43,8	48,1	-0,06%	8,89%
CC_NS+SA+MC_S	-	43,8	46,7	-1,81%	4,59%

Fonte: O autor.

De forma a facilitar a compreensão dos dados apresentados, foi elaborado o Gráfico 9 e o Gráfico 10, com as médias de módulo dinâmico e percentuais de variação.

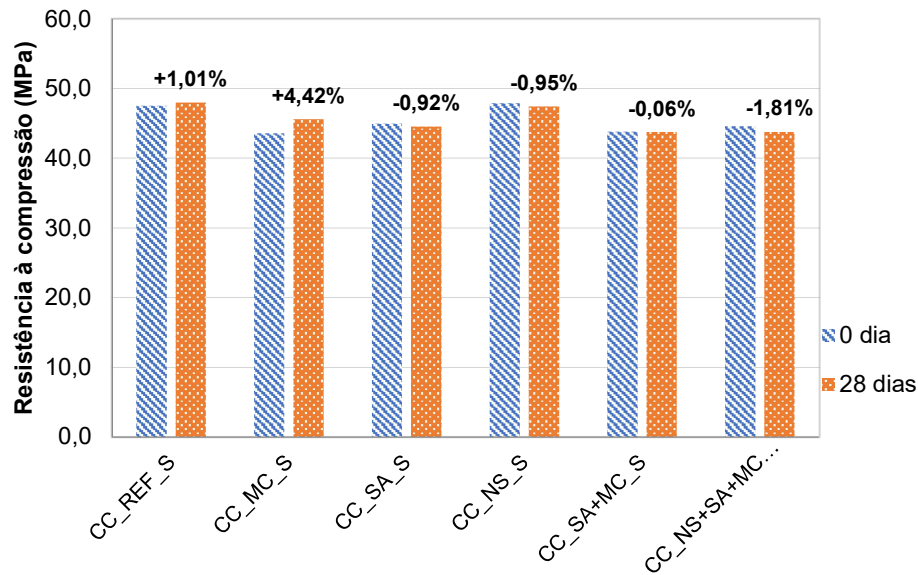
Gráfico 9 - Módulo de elasticidade dinâmico médio dos compósitos imersos em água pelo período de 28 dias de pesquisa e sua variação percentual



Fonte: O autor.

A partir da interpretação dos resultados dispostos no Gráfico 9, temos os respectivos módulos de elasticidade dinâmicos das amostras imersas em água pelo período de 28 dias, e a variação percentual em relação ao valor inicial. Dentre todas as argamassas, o compósito que apresentou maior variação percentual foi o compósito de referência, com acréscimo de 10,10%. De forma inversa, o compósito com incorporação de sílica ativa (CC\_SA\_A) foi o único do grupo em questão a apresentar redução percentual de 0,92% em relação à idade inicial.

Gráfico 10 - Módulo de elasticidade dinâmico médio dos compósitos imersos em sulfato de sódio pelo período de 28 dias de pesquisa e sua variação percentual



Fonte: O autor.

Através da interpretação do Gráfico 10, observa-se que dentre todas as amostras do grupo de compósitos expostos a sulfato de sódio, em exceção à amostra de referência e binária com metacaulim (CC\_REF\_S e CC\_MC\_S, respectivamente), que apresentaram acréscimo de 1,01% e 4,42% respectivamente, as demais apresentaram variação percentual negativa, sendo que o compósito quaternário (CC\_NS+SA+MC\_S) foi aquele que apresentou maior redução percentual, com valor negativo de 1,81%.

#### 4.2.2 Resultados da Microestrutura

De forma a complementar os dados obtidos por meio dos ensaios em estado fresco e aqueles direcionados para o estudo das propriedades relacionadas à macroestrutura, foram compreendidos ensaios relacionados à microanálise, como microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ CT), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), difração de Raios-X (DRX), Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e termogravimetria (TGA).

##### 4.2.2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

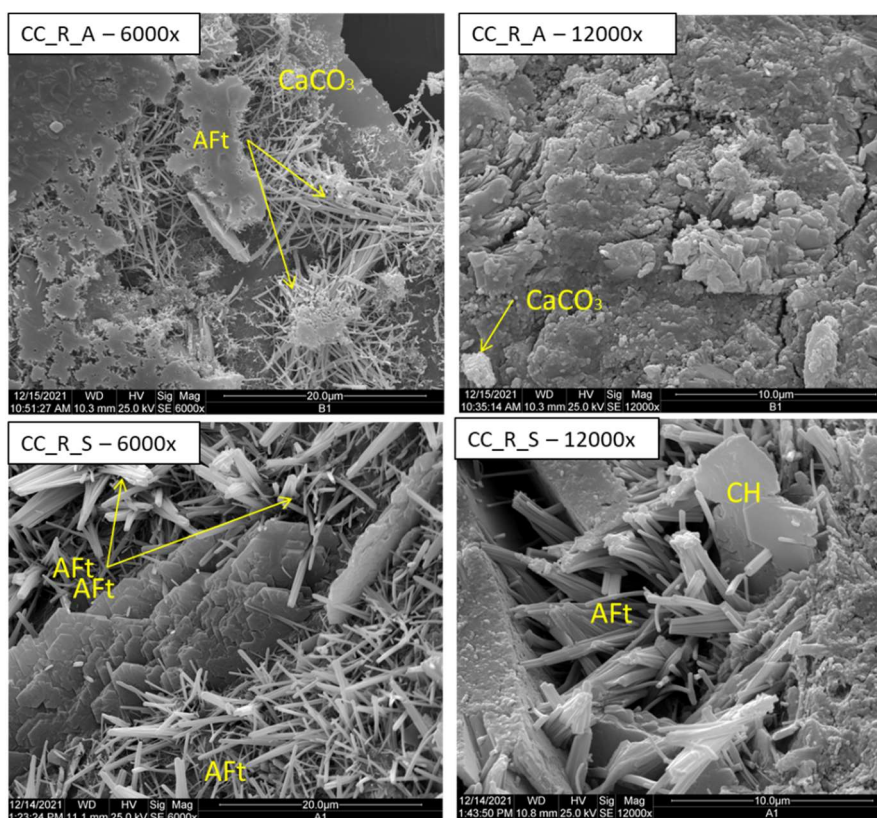
O ensaio de Microscopia eletrônica de varredura foi aplicado nesta pesquisa de modo a aprofundar os dados obtidos nos demais ensaios, tendo em vista seu caráter ser mais voltado

para confirmação e visualização dos compostos, tendo em vista que o espectro de cada amostra leva em consideração uma área extremamente ínfima quando comparado com toda a amostra. Para facilitar a análise e entendimento das imagens, foram utilizadas siglas para os compostos químicos: AFt: etringita; CH: Hidróxido de cálcio;  $\text{CaCO}_3$ : Carbonato de cálcio.

- Amostra de referência – CC\_REF\_A e CC\_REF\_S

Para as amostras de referência expostas a água saturada com cal e à solução de sulfato de sódio com concentração de 5% pelo período de 150 dias, foram observadas a presença de alguns compostos, conforme observado nas composições de TGA e também de DRX.

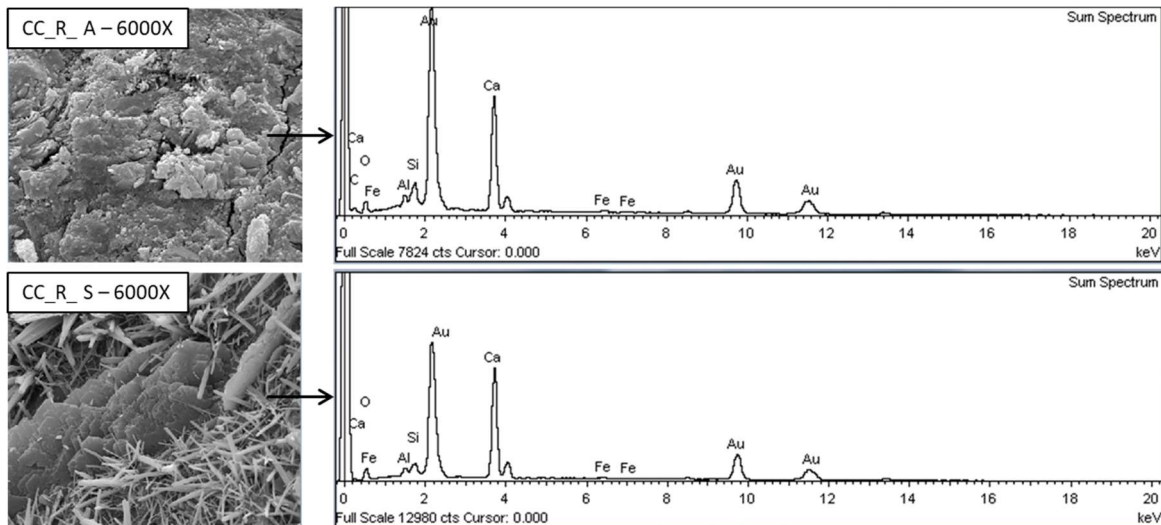
Figura 53 - Imagens de MEV das amostras de referências após exposição a água e sulfatos



Fonte: O autor.

Conforme a Figura 53, pode-se observar a presença de cristais de hidróxido de cálcio, e a vasta presença de bastões de etringita. Objetivando a confirmação dessas imagens, foram realizadas análises por EDS das argamassas em questão, conforme Figura 54.

Figura 54 - Espéctros de EDS das argamassas de referência aos 150 dias de exposição

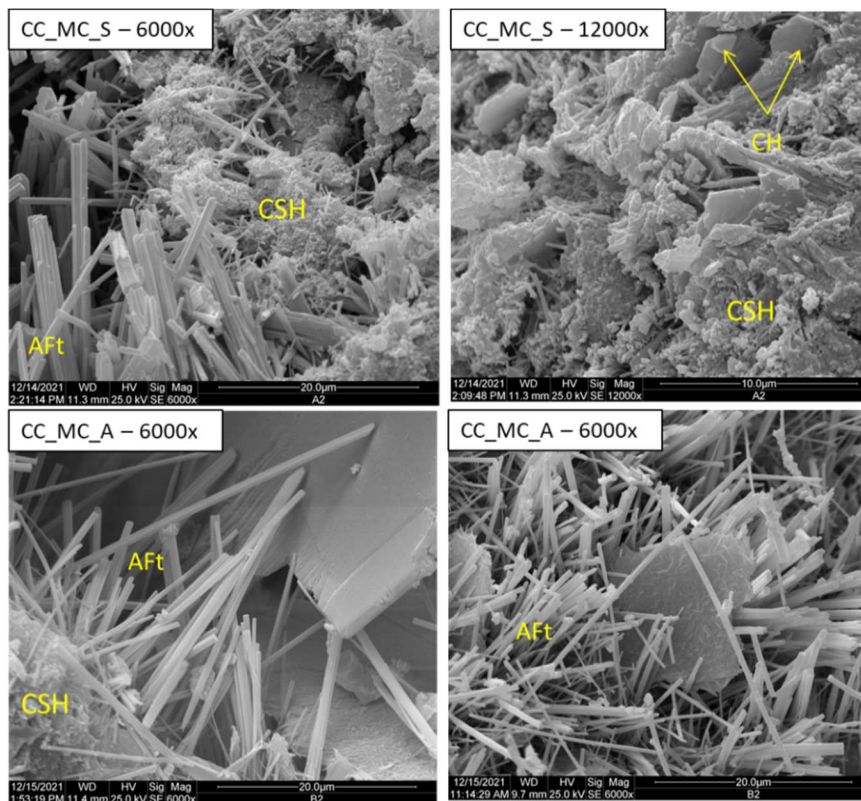


Fonte: O autor.

- Misturas Binárias

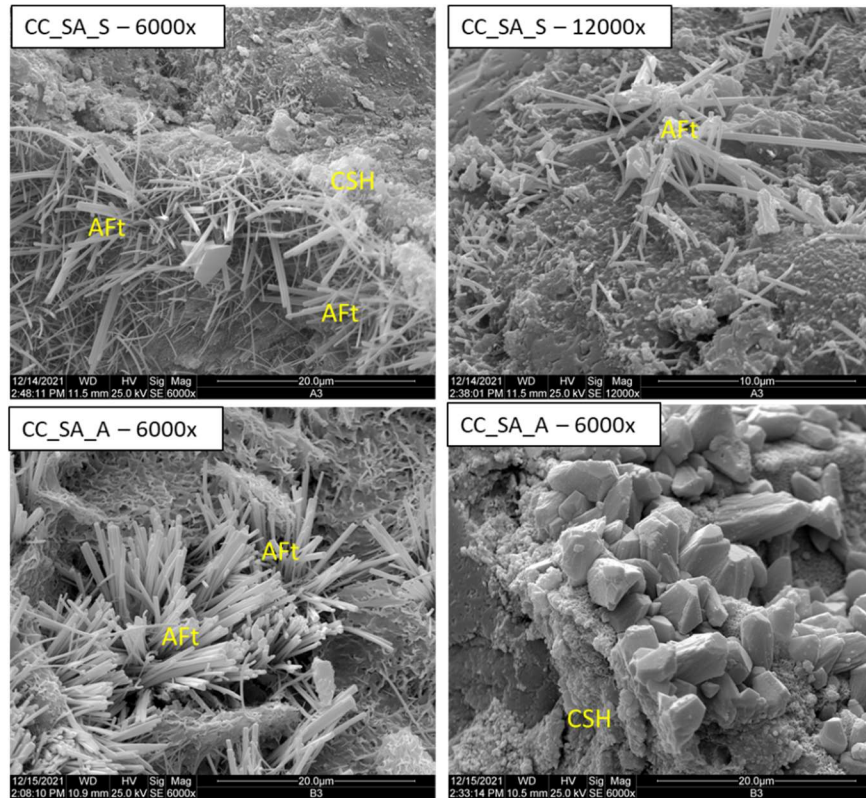
Para as amostras binárias, com incorporação de nanossílica (NS), sílica ativa (SA) e metacaulim (MC), também foram realizadas as imagens, conforme a Figura 55, Figura 56 e Figura 57, respectivamente.

Figura 55 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de MC aos 150 dias de exposição



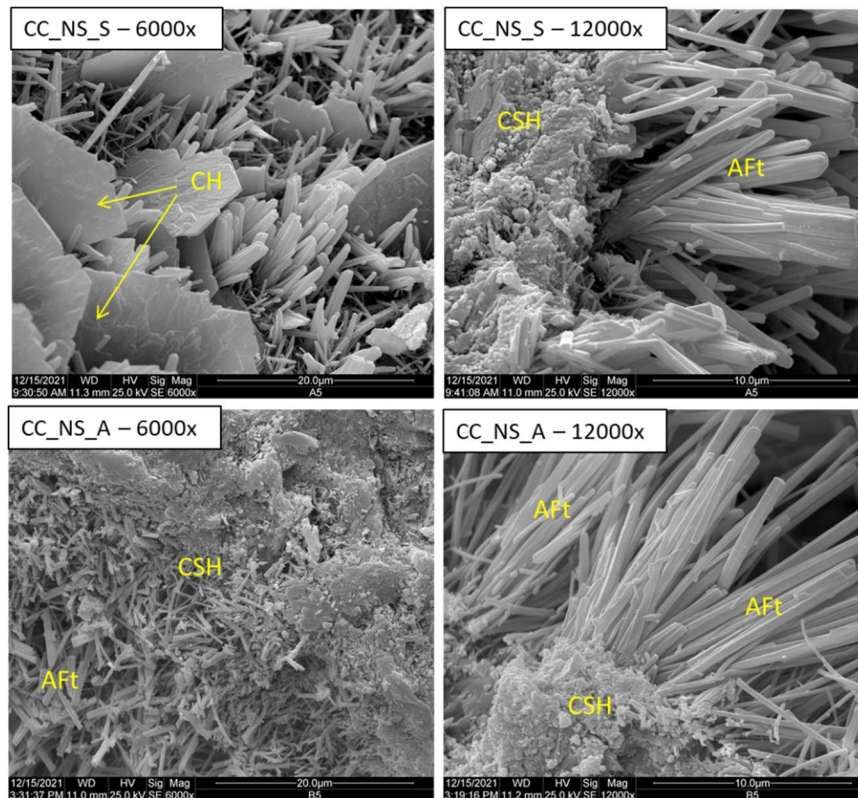
Fonte: O autor.

Figura 56 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de SA aos 150 dias de exposição



Fonte: O autor.

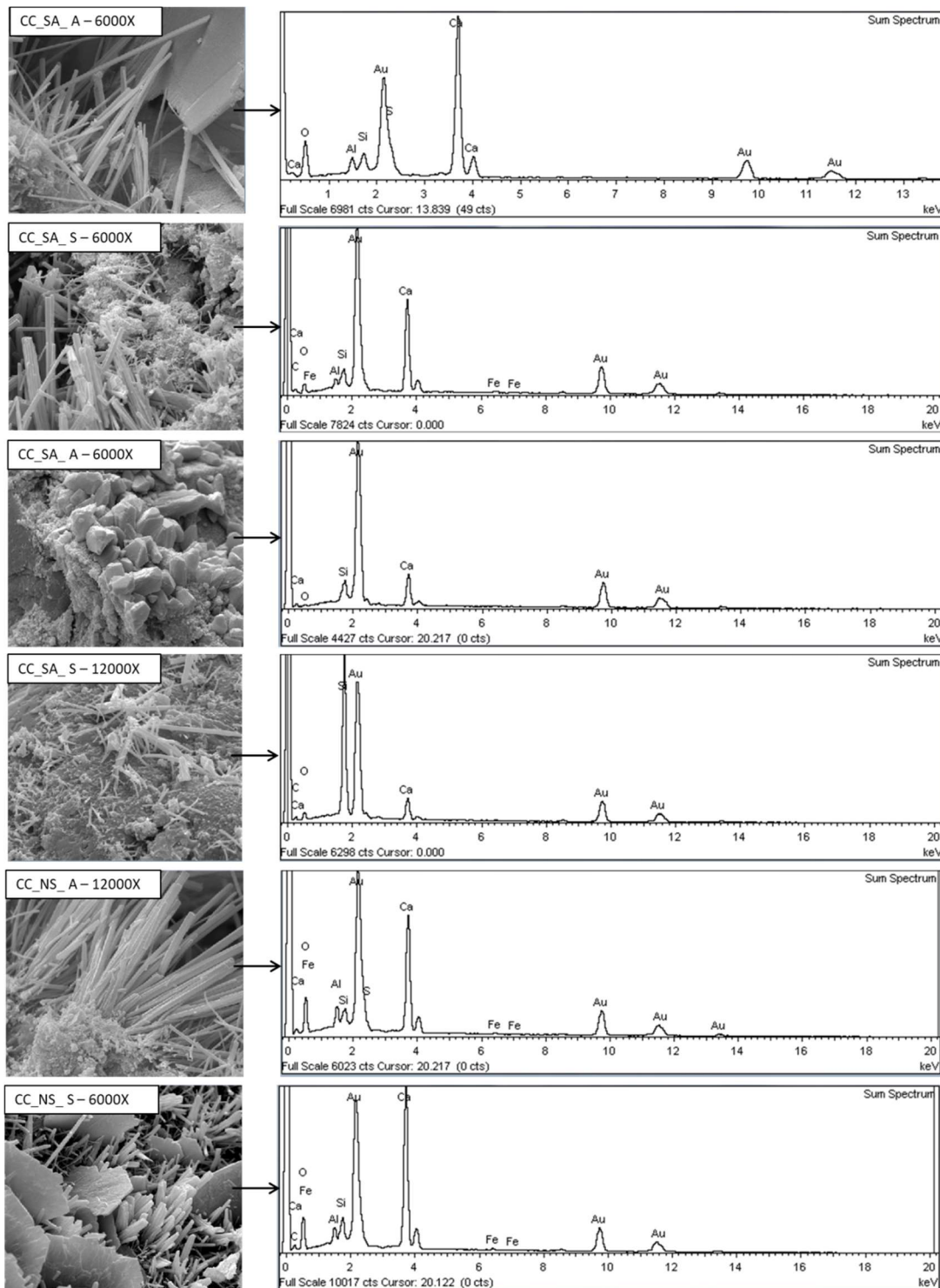
Figura 57 - Imagens de MEV da amostra binária com incorporação de NS aos 150 dias de exposição



Fonte: O autor.

De forma a complementar as imagens obtidas por meio do microscópio, foram realizadas análises por EDS, confirmando assim que a amostra de referência, assim como a amostra binária com incorporação de nanossílica foram as que apresentaram presença mais intensa de hidróxido de cálcio, possivelmente devido ao menor grau de atividade pozolânica para consumo de hidróxido de cálcio.

Figura 58 - Espéctros de EDS das argamassas binárias

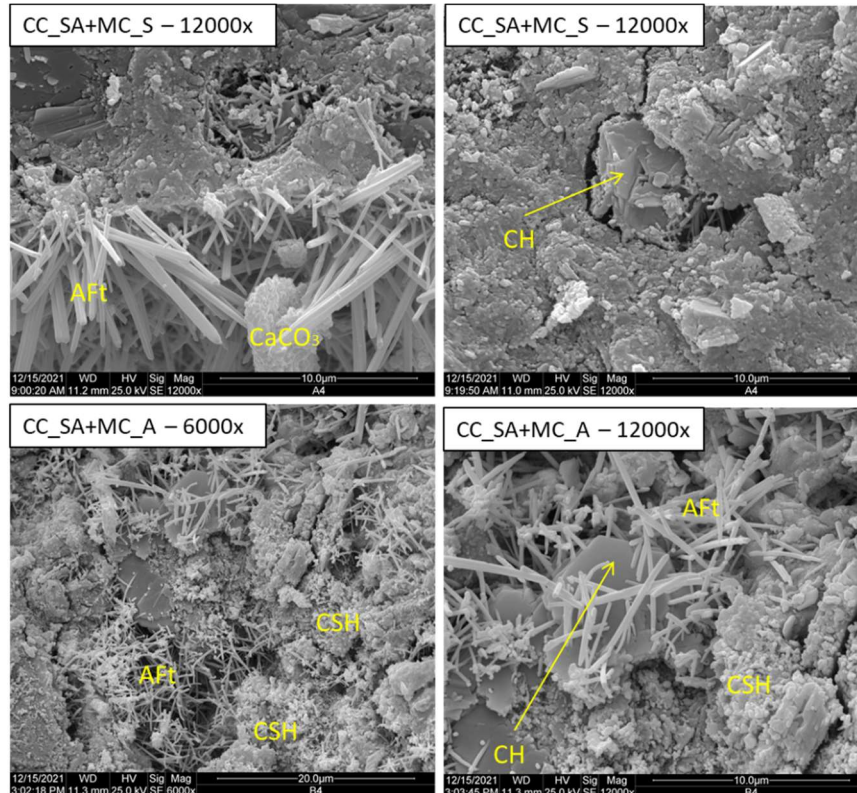


Fonte: O autor.

- Mistura ternária

Para a argamassa ternária, foi observada a presença mais marcante de silicato de cálcio hidratado (CSH), sobretudo nas amostras imersas em água pelo período de ensaio, conforme Figura 59.

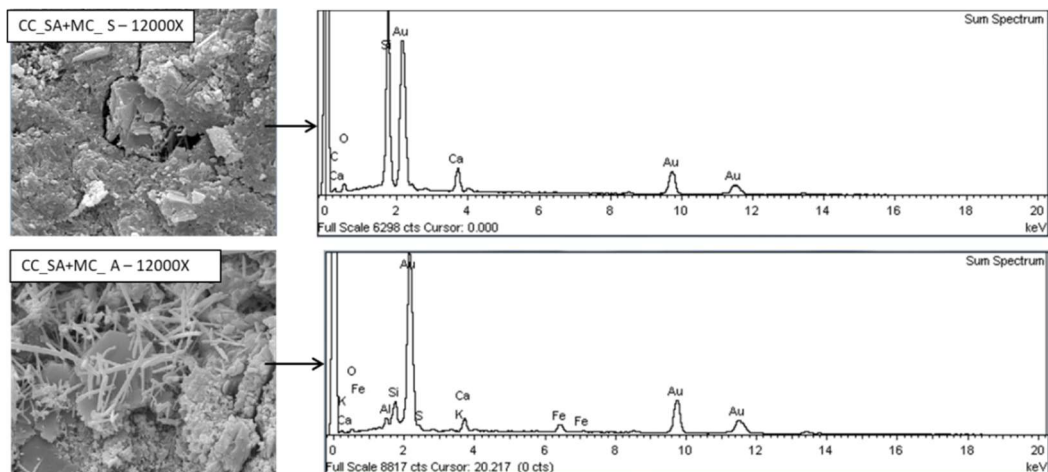
Figura 59 - Imagens de MEV da amostra ternária com incorporação de SA e MC aos 150 dias de exposição



Fonte: O autor.

Ainda de forma a complementar a imagem de MEV da amostra ternária, foi realizada a análise por meio do espectro de EDS, conforme a Figura 60. A partir dessa, pode ser observada a reduzida presença de hidróxido de cálcio, quando em comparação com a amostra de referência, assim como observado no ensaio de termogravimetria.

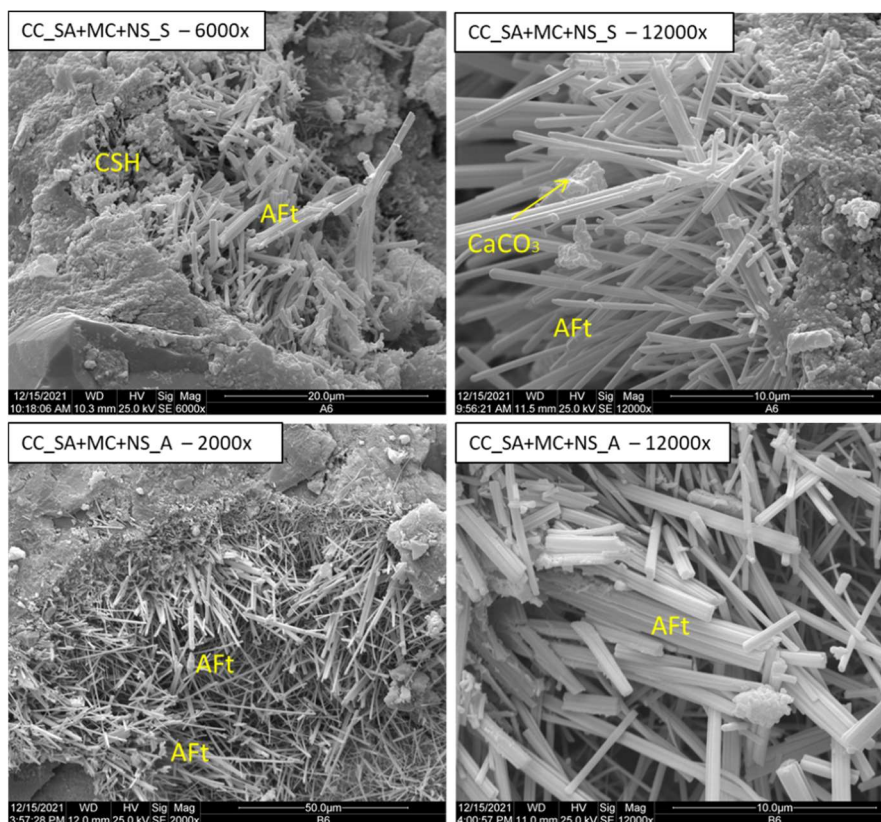
Figura 60 - Espéctro de EDS da argamassa ternária



Fonte: O autor.

- Mistura Quaternária

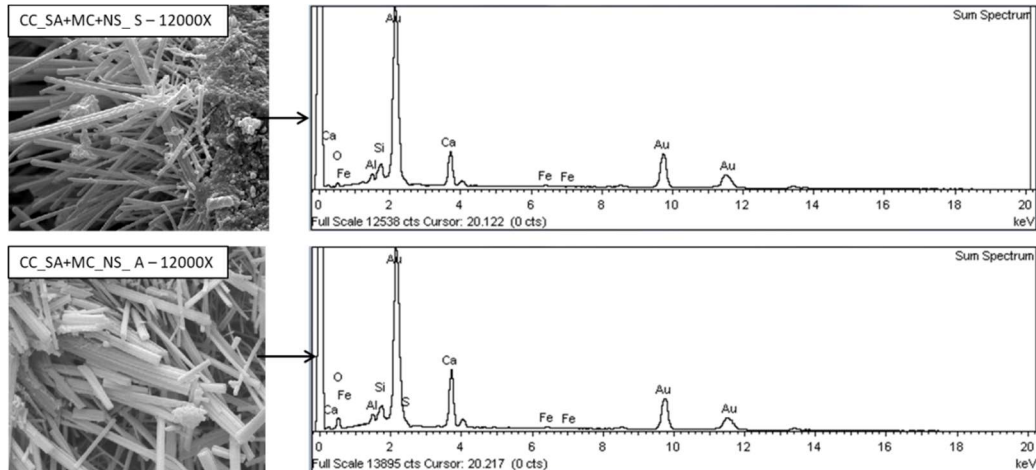
Figura 61 - Imagens de MEV da amostra quaternária com incorporação de SA, MC e NS aos 150 dias de exposição



Fonte: O autor.

Para a argamassa quaternária, foi observada presença marcante de bastões de etringita, porém esta concentração não se limitou às amostras expostas a sulfato, mas foram observadas também nas amostras sob cura em água, o que pode ser atribuído à formação de etringita primária, diferente de etringita secundária, decorrente de reações agressivas. De acordo com a Figura 61 e Figura 62, pode-se observar a reduzida quantidade e presença de cristais de hidróxido de cálcio, assim como corroborado pelo ensaio de termogravimetria.

Figura 62 - Espéctro de EDS da argamassa quaternária

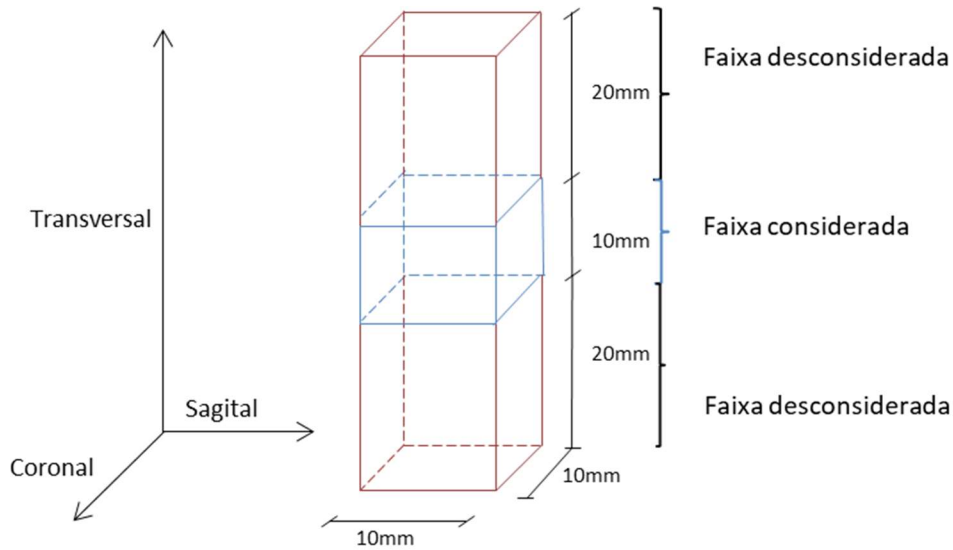


Fonte: O autor.

#### 4.2.2.2 Microtomografia computadorizada de Raios X

Aos 150 dias de exposição, as amostras do grupo A, expostas à solução de sulfato de sódio, e as amostras do grupo B, expostas à água saturada com cal, foram submetidas ao processo de microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ CT). As amostras utilizadas foram de dimensões de 10x10x50mm, entretanto a região utilizada do corpo de prova foi a região central da amostra, como exposto na Figura 63.

Figura 63 - Faixas de análise do CP destinado à uCT

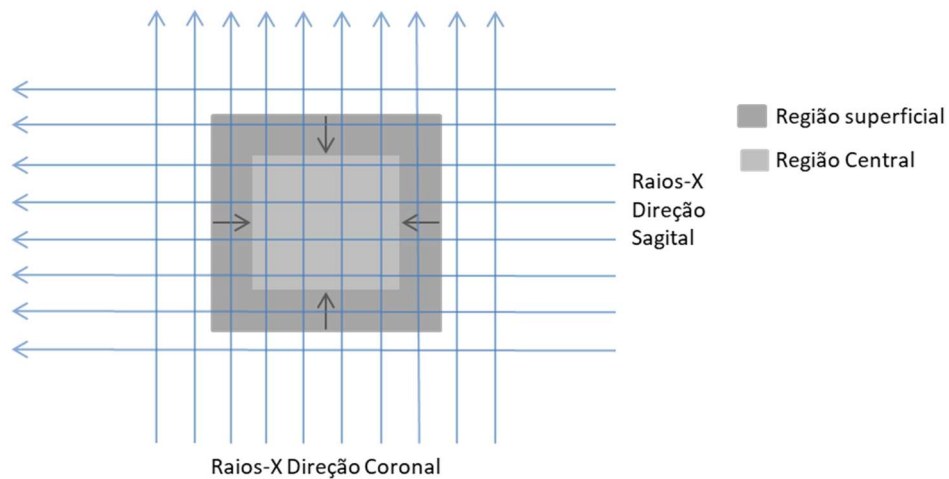


Fonte: O autor.

Como tem-se que a resolução espacial definida na  $\mu$ CT depende do tamanho da amostra medida, a resolução utilizada para determinação da porosidade compreendida foi de  $12\mu\text{m}$ , e que foi feito o possível para considerar ao máximo as faces da amostra, tendo em vista que o objetivo da análise desse modelo seria verificar possíveis alterações proporcionadas pela solução agressiva nas regiões superficiais da amostra.

De forma a utilizar os dados obtidos de forma clara, foi considerada a questão referente a direção dos raios-X passantes pela amostra, tendo em vista que nas laterais do corpo de prova foram obtidos apenas dados de superfície, por exemplo, enquanto na região central do corpo de prova, os dados obtidos foram referentes a duas pequenas parcelas superficiais referentes às laterais e também ao montante central restante, cujo ataque agressivo possivelmente tenha sido inferior, conforme exposto na Figura 64.

Figura 64 - Direção referente à penetração dos raios X na amostra

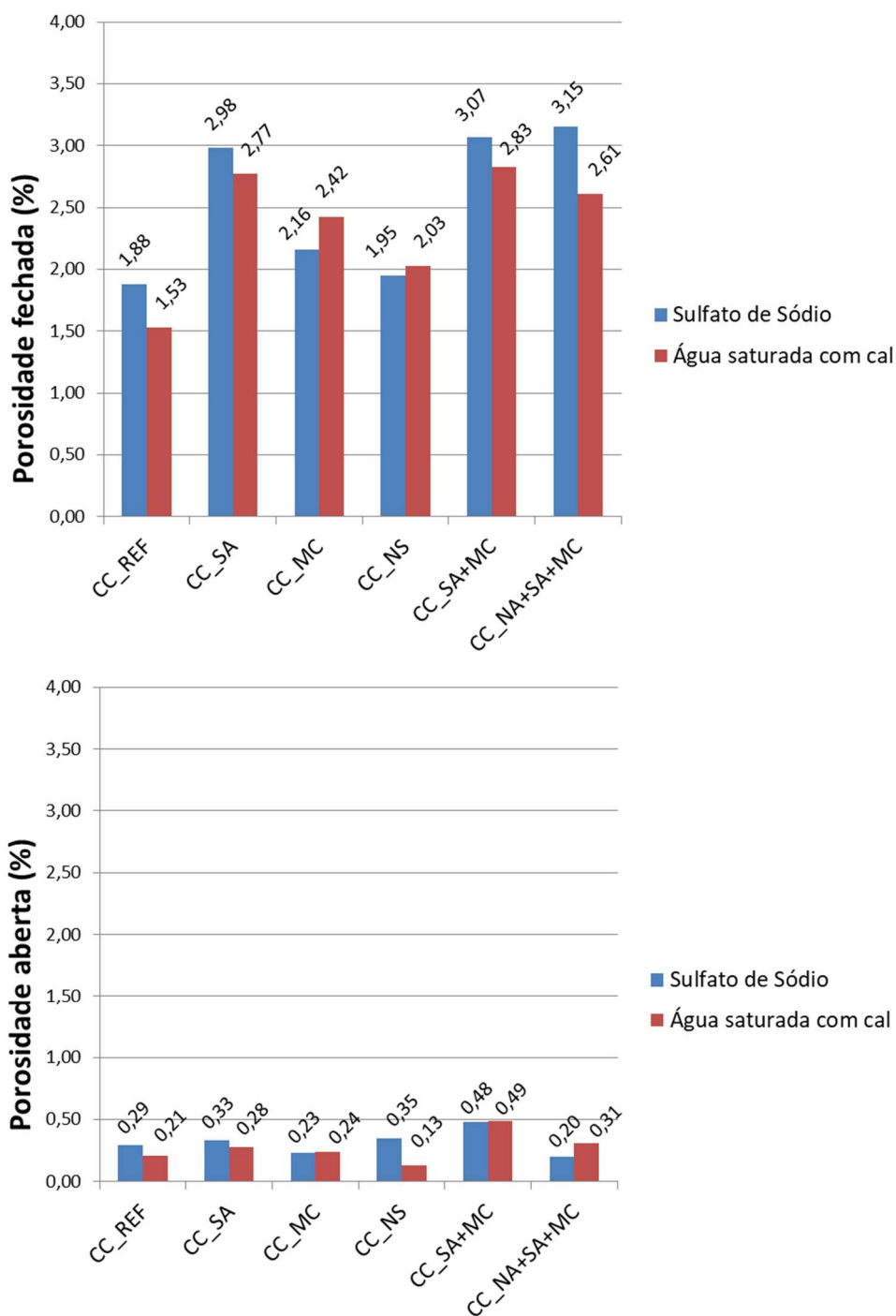


Fonte: O autor.

Analisando os resultados da Figura 65, observa-se que após a exposição das misturas por 150 dias em solução de sulfato de sódio e água saturada com cal, temos comportamentos relevantes. Enquanto a argamassa de referência passou de 1,88% para 1,53% no percentual de porosidade ao comparar as amostras imersas em água e em sulfatos, respectivamente, a mistura quaternária também apresentou queda percentual de 3,15% para 2,61% sob os mesmos parâmetros.

O comportamento em questão pode ser atribuído ao preenchimento dos poros fechados por produtos como etringita e gipsita, o que evidenciaria a suscetibilidade de tais materiais ao ataque por sulfato de sódio.

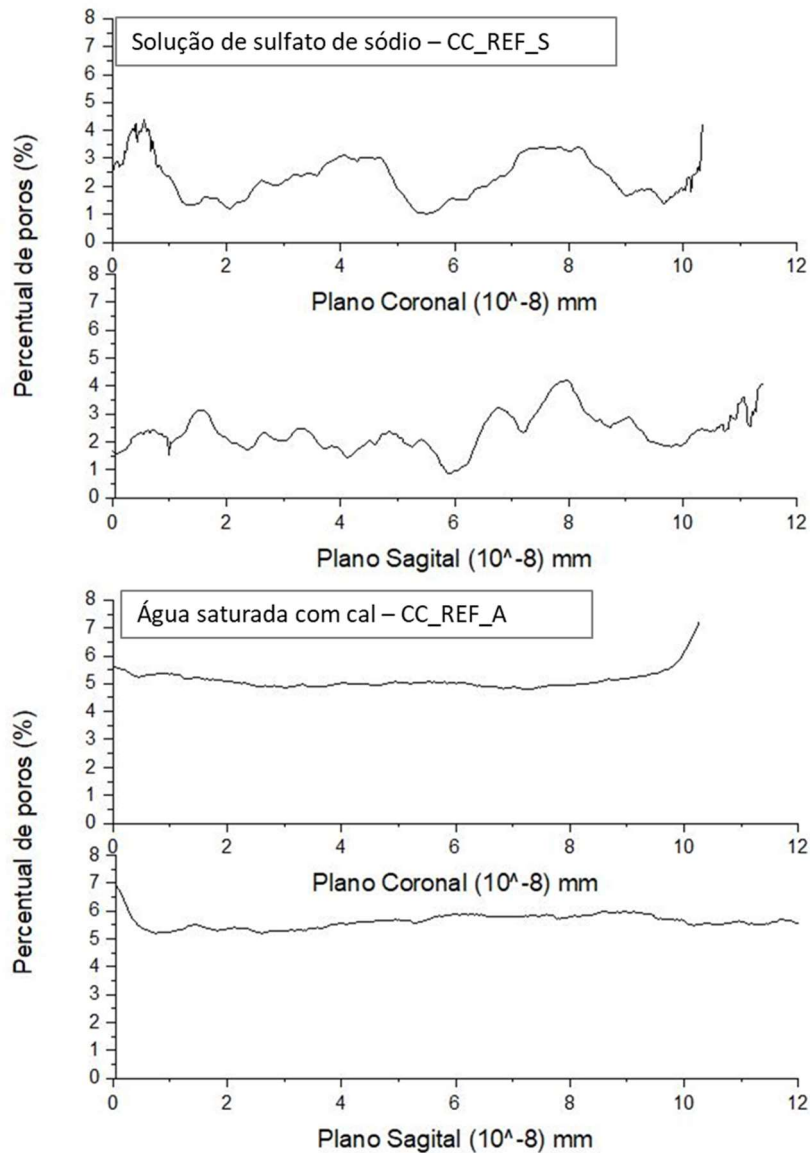
As misturas binárias contendo nanossilica (CC\_NS\_A e CC\_NS\_S) foram as amostras que apresentaram melhor comportamento quando em exposição ao agente agressivo, quando analisados os dados de microtomografia, tendo em vista que enquanto a CC\_NS\_S apresentou 1,95% de porosidade aberta, a CC\_NS\_A apresentou 2,03%, o que representa um decréscimo de 3,9%. Esse comportamento possivelmente pode estar correlacionado com a menor suscetibilidade das amostras com NS devido a elevada pozolanicidade da nanopartícula, que consome o CH para formação de compostos resistentes e reduz o material disponível para reação com íons sulfatos.

Figura 65 - Percentual de porosidade aberta e fechada obtida através do ensaio de  $\mu$ CT

Fonte: O autor.

De forma a complementar a visualização do estudo, foram elaborados os perfis da Figura 66 e da figura Figura 67. Nessas curvas são apresentados os perfis de porosidade percentual no eixo transversal da amostra em estudo, mais especificamente nos planos sagital e coronal, ou seja, partindo de duas superfícies até o extremo oposto do material.

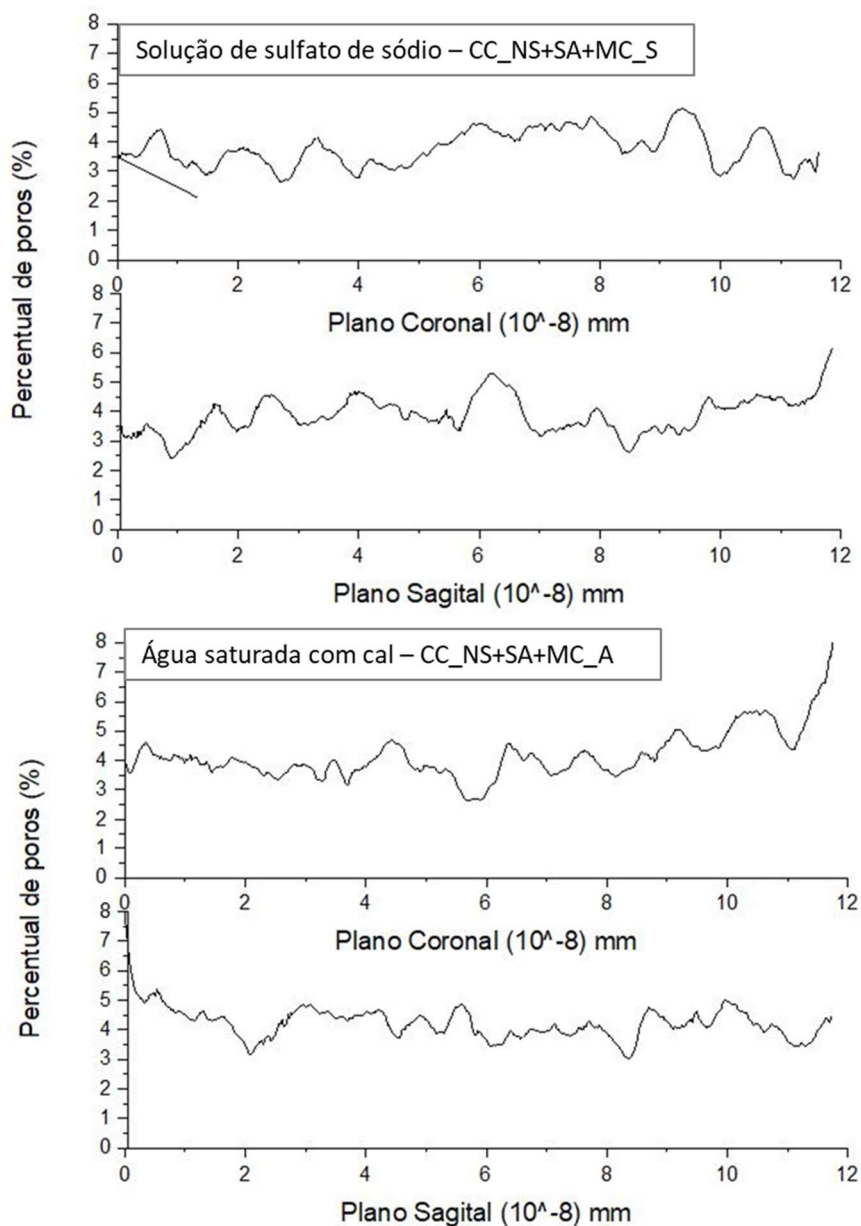
Figura 66 - Perfil 2D com os planos sagital e coronal referente ao percentual de porosidade das amostras CC\_REF\_S e CC\_REF\_A



Fonte: O autor.

A partir da Figura 66 é possível observar o comportamento visualizado nos índices de porosidade aberta, tendo em vista que os perfis de CC\_REF\_A apresentam uma porosidade constante ao longo de toda a amostra, na faixa de aproximadamente 5,5%, enquanto que a amostra exposta à solução de sulfato de sódio apresentou redução na faixa de porosidade percentual e passou a ter comportamento irregular ao decorrer da amostra no eixo sagital e coronal, o que evidencia a suscetibilidade desta mistura ao ataque por sulfato de sódio.

Figura 67 - Perfil 2D com os planos sagital e coronal referente ao percentual de porosidade das amostras CC\_NS+SA+MC\_S e CC\_NS+SA+MC\_A



Fonte: O autor.

A partir da análise da Figura 67 observamos um comportamento irregular na distribuição do percentual de porosidade no decorrer transversal da amostra nos eixos sagital e coronal, para ambas as condições de exposição. Também é possível observar que há um sucinto comportamento de redução no percentual de porosidade nas extremidades da amostra quaternária (representado pelos valores 0 e 12 no plano sagital e coronal da imagem), que pode ser atribuído à ação superficial da solução de sódio, atingindo de forma mais acentuada a região exposta ao agente agressivo.

### 4.2.2.3 Difractometria por Raio-X

A análise por DRX foi realizada para a idade de 150 dias de exposição dos grupos A (imersão em solução de sulfato de sódio com concentração de 5%) e grupo B (imersão em água saturada com cal), conforme exposto na Tabela 23.

Tabela 23 - Composição das misturas de estudo após imersão em água ou sulfato de sódio

Mistura	Meio de Exposição	Compósitos	Compostos químicos (%)					
			Etringita	Hidróxido de Cálcio	Carbonato de Cálcio	Óxido de Silício	Silicato de cálcio	Aluminossilicatos
			$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$	CH	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$
Unitária	Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (5%)	CC_REF_S	2,90	8,20	3,80	82,10	1,80	1,20
Binária		CC_NS_S	2,70	8,60	4,50	81,50	2,10	0,70
		CC_SA_S	2,30	7,70	4,40	82,80	1,80	1,10
		CC_MC_S	2,50	5,50	3,00	88,80	0,20	0,00
Ternária		CC_SA+MC_S	2,20	7,70	4,40	82,80	2,10	1,10
Quaternária		CC_NS+SA+MC_S	0,60	4,40	5,10	78,20	10,20	1,60
Unitária	Água saturada com cal	CC_REF_A	1,00	7,70	4,60	84,00	2,80	0,00
Binária		CC_NS_A	4,50	8,10	6,50	75,00	5,90	0,00
		CC_SA_A	6,00	5,60	6,90	75,00	6,00	0,00
		CC_MC_A	4,50	7,50	5,70	78,40	3,70	0,00
Ternária		CC_SA+MC_A	6,00	4,80	7,00	76,00	6,00	0,00
Quaternária		CC_NS+SA+MC_A	4,00	4,80	8,00	77,00	6,00	0,00

Fonte: O autor.

Quanto aos resultados de DRX, assim como observado nos estudos de Baldon(2021) e Nogueira (2019), os valores obtidos possuem uma diversão bastante notável, tendo em vista a sensibilidade do material ante a detalhes como percentual de areia (representada por  $\text{SiO}_2$ ) em uma determinada região da amostra, e também a interferência de possíveis contaminações decorrentes do manuseio com o material.

O Comportamento observado nas argamassas de referência possibilita a compreensão da ação dos íons sulfatos de forma explícita, tendo em vista que o acréscimo de 190% no valor de etringita demonstra a fragilidade apresentada por um material de referência, cuja concentração de hidróxido de cálcio é a convencional em um ambiente comum, e essa disponibilidade de CH eleva a reatividade nas ações de produção de materiais de deterioração.

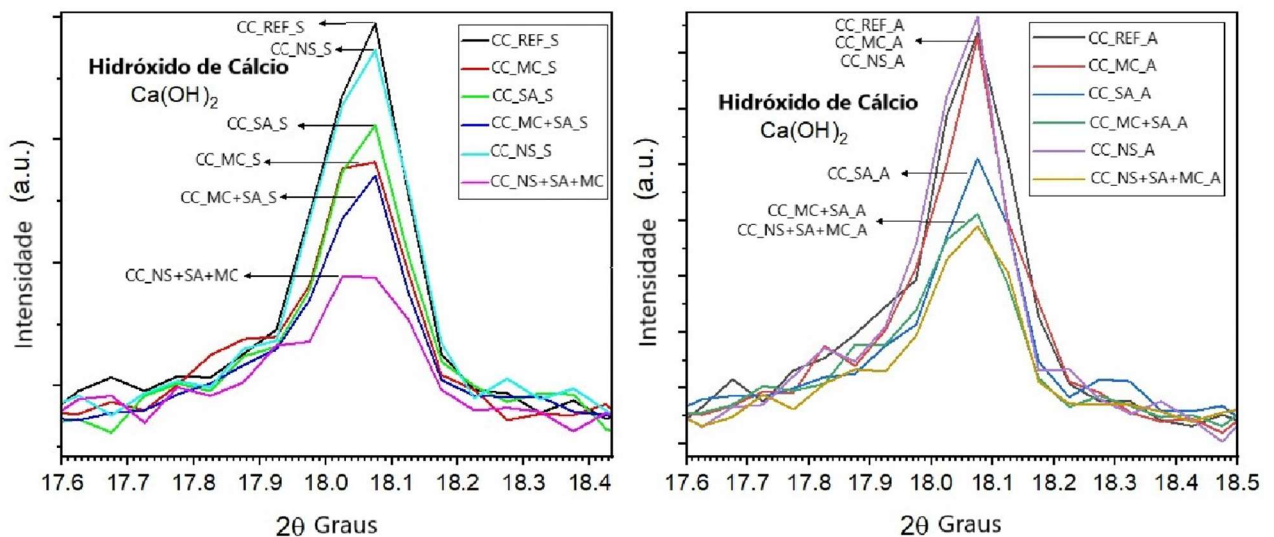
Em observação aos teores de concentração, as argamassas quaternárias, onde a presença de hidróxido de cálcio nas amostras se mostra bastante semelhante, com variação de apenas 4,2% de decréscimo para a amostra exposta a sulfatos, demonstrando assim a reduzida

variação nos valores de CH, cujo montante foi possivelmente consumido pela reatividade pozolânica das adições minerais concomitantes.

Para as argamassas com SA, MC e a combinação simultânea de ambas, é possível observar o maior valor percentual de hidróxido de cálcio presente após a exposição em sulfatos. Tal comportamento não foi observado na ampla variedade de estudos consultados.

A partir dos dados de composição e dos espectros elaborados a partir dos dados de DRX, foram selecionados alguns picos no intervalo analisado, e promovido sua aproximação conforme exposto na Figura 68.

Figura 68 - Picos específicos de DRX de Hidróxido de Cálcio das amostras expostas a diferentes exposições

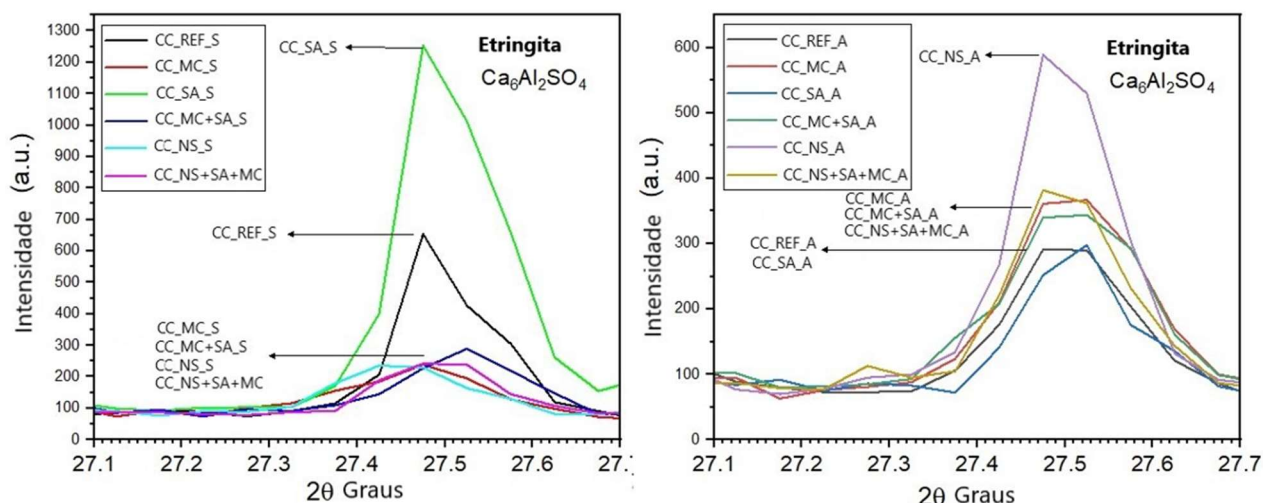


Fonte: O autor.

Conforme os picos de hidróxido de cálcio observados, foi possível inferir que para as amostras em exposição à solução de sulfato de sódio, aquelas que representaram menores picos de CH foram as amostras ternária, e com comportamento bastante destoante das demais, a amostra quaternária.

De forma a corroborar com tais indicativos, as amostras de termogravimetria da composição quaternária também apresentaram teores reduzidos de hidróxido de cálcio presente no material, comportamento possivelmente proporcionado pelo aumento da atividade pozolânica decorrente da maior disponibilidade de materiais reativos, e conseqüente formação de materiais resistentes de silicato de cálcio hidratado. Esse reduzido CH disponível, se caracteriza por disponibilizar menores teores de compostos que possam reagir com agentes agressivos, e deteriorar o material progressivamente.

Figura 69 - Picos específicos de DRX de etringita das amostras expostas a diferentes exposições



Fonte: O autor.

Na Figura 69, pode-se observar os picos de etringita no intervalo específico entre  $27.1^\circ$  e  $27.7^\circ$ , que é um dos intervalos de demonstração característicos do composto em questão. A partir das imagens, observa-se que a presença de etringita sob exposição a sulfato de sódio se mostra equivalente para as argamassas CC\_MC\_S, CC\_MC+SA\_S, CC\_NS+MC+SA e CC\_NS, enquanto a amostra de referência apresentou teor superior de etringita, porém ainda inferior ao apresentado pela amostra com incorporação de sílica ativa (CC\_SA\_S). Já para as amostras em exposição à água saturada com cal, em exceção à amostra com incorporação de nanossílica, todas as demais apresentaram concentrações próximas de etringita, com comportamento semelhante.

Tal comportamento referente às argamassas quaternárias pode ser atribuído à reduzida quantidade de materiais disponíveis para a reação com os íons sulfatos nas argamassas, de modo que a elevada reação pozolânica decorrente das adições inseridas na matriz possibilitaram o consumo de hidróxido de cálcio disponível para formação de produtos resistentes à agentes agressivos, como observado por Lv et al., (2020) e Jo et al., (2019).

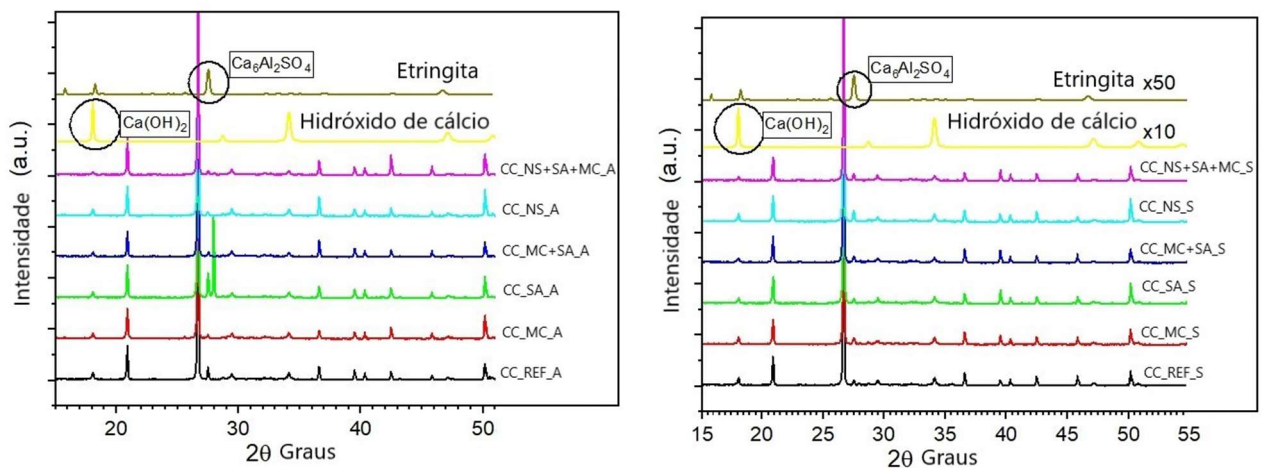
Para as argamassas binárias e ternária, foram observados valores superiores de etringita nas amostras expostas à água durante o período. Esse comportamento não foi observado nos estudos consultados, entretanto pode-se atribuir tal comportamento à maior disponibilidade de tempo para hidratação dos produtos da matriz em água, com formação de etringita primária e possível formação de produtos de deterioração como gipsita. E ainda, pode-se inferir que o intervalo de 150 dias tenha sido relativamente reduzido a modo de observar o comportamento deteriorante dos íons sulfatos a longo prazo.

Em observação aos teores de concentração, as argamassas quaternárias, onde a presença de hidróxido de cálcio nas amostras se mostra bastante semelhante, com variação de

apenas 4,2% de decréscimo para a amostra exposta a sulfatos, demonstrando assim a reduzida variação nos valores de CH, cujo montante foi possivelmente consumido pela reatividade pozolânica das adições minerais concomitantes.

Na Figura 70, observa-se os espectros dos grupos de amostras expostos a solução de sulfato de sódio (com denominações utilizando sufixo “\_S”) e grupo de amostras sob exposição a água saturada com cal (com denominações utilizando sufixo “\_A”).

Figura 70 – Espectros de DRX das amostras sob exposição a sulfatos e água saturada com cal



Fonte: O autor.

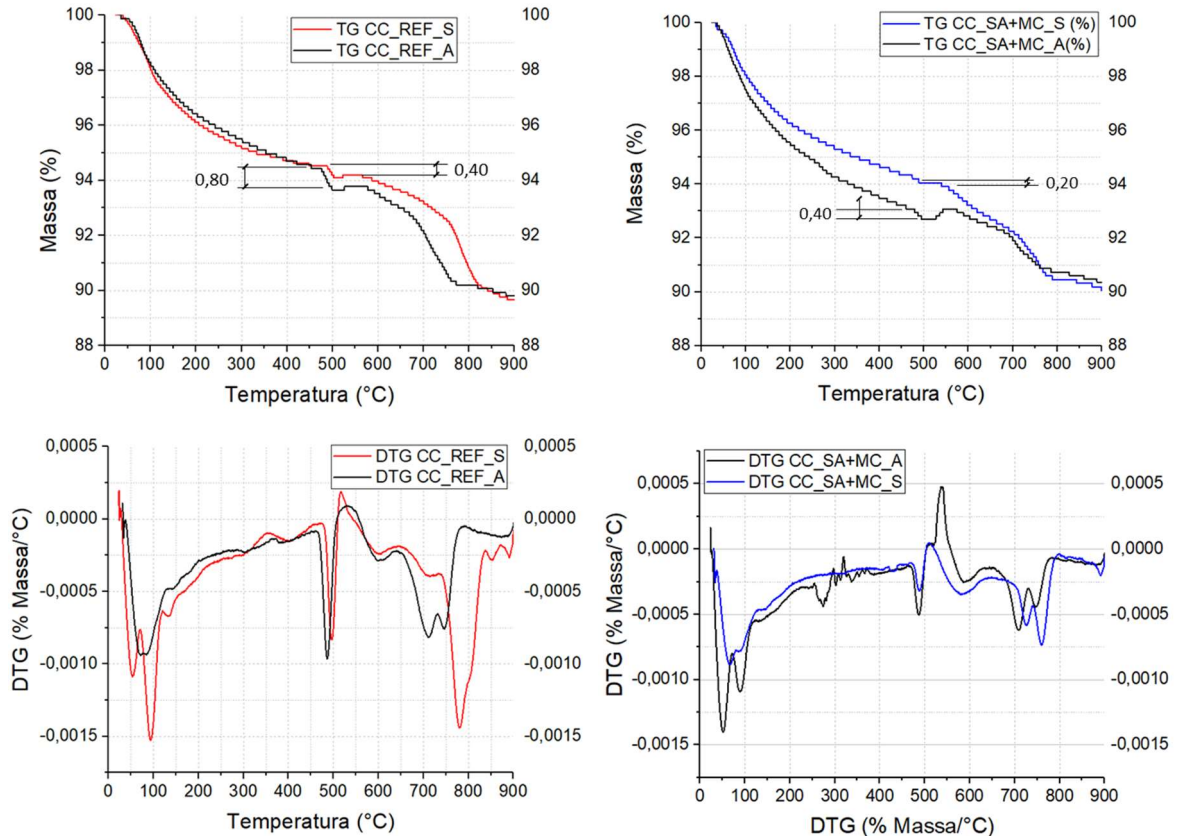
A partir das imagens pode-se observar o comportamento explicitado na Figura 68 e Figura 69, sob a perspectiva mais abrangente e com intervalo extenso, entretanto, de forma geral, a partir de tais espectros, nota-se a redução nos picos de hidróxido de cálcio de amostras ternárias e quaternárias, sob ambos os tipos de exposição. Ainda, quanto aos picos de etringita, conforme explicitado anteriormente, sob a ação de sulfato de sódio a amostra de referência apresentou pico mais elevado, possivelmente devido maior quantidade de hidróxido de cálcio para decorrente reação com os íons sulfatos e geração de compostos de deterioração, como etringita e gipsita.

#### 4.2.2.4 Termogravimetria – TG/DTG

A análise termogravimétrica foi realizada aos 150 dias de exposição à solução de sódio e à água saturada com cal. Buscando a melhor interpretação acerca dos resultados, foram considerados os estudos desenvolvidos por Prince, Espagne e Aictin (2003), Odler (1983), Hou et al. (2019) e Nehdi e Hayek (2005), estipulando-se a faixa de temperatura de 0°C a 165°C para decomposição dos compostos silicato de cálcio hidratado (CSH), etringita (AFt), gipsita (CSH<sub>2</sub>) e água, 450°C a 550°C relacionado à desidroxilação do hidróxido de cálcio (CH) e 550°C-800°C relacionado ao montante de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

Como pode-se observar na Figura 71, a amostra de referência exposta à solução de sulfato de sódio apresentou valores superiores para os picos relacionados à faixa correspondente aos componentes etringita e gipsita, e também à faixa relacionada ao carbonato de cálcio, quando em comparação com a amostra exposta à água saturada com cal. O comportamento observado pode ser atribuído à maior geração de produtos de deterioração decorrentes das reações entre a solução de sulfato de sódio e o hidróxido de cálcio disponível na matriz cimentícia, assim como observado em trabalhos com resultados semelhantes, como Jo et al., (2019) e Lv et al., (2020).

Figura 71 - TG e DTG da amostra de referência e ternária exposta à água e sulfato



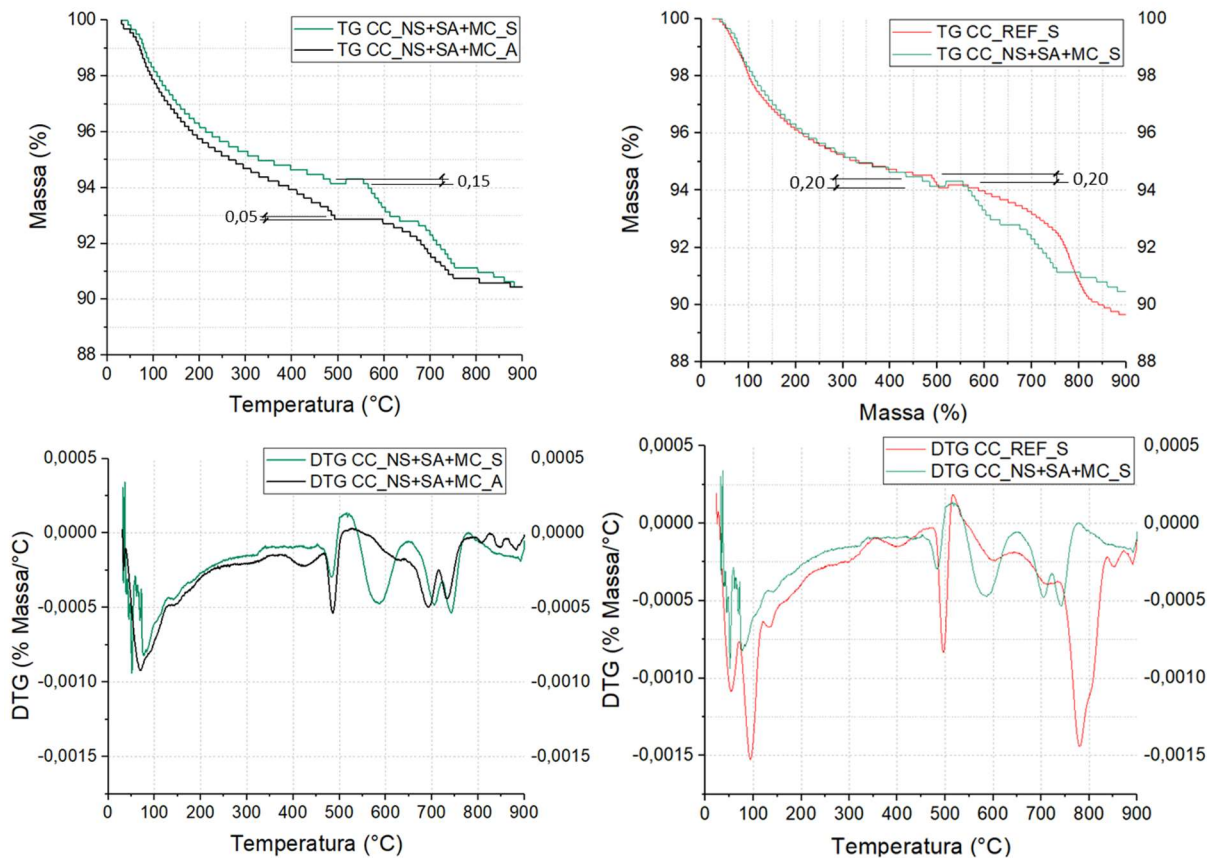
Fonte: O autor.

A amostra CC\_SA+MC\_S apresentou valores reduzidos para os picos de etringita e gipsita, quando em comparação com as amostras expostas à água, e para os picos de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, os valores de picos são bem semelhantes à amostra CC\_SA+MC\_A, sendo possível correlacionar que tal comportamento com a redução de hidróxido de cálcio disponível na matriz para reação com os íons sulfatos da solução e decorrente formação de produtos de deterioração, com observado na Figura 71.

A partir da Figura 72 pode-se observar que as amostras ternárias em exposição à água e à solução de sulfatos apresentaram comportamentos bastante semelhantes, como observados na curvas de DTG. Tal fenômeno pode ser atribuído à redução percentual de hidróxido de cálcio disponível na amostra quaternária, decorrente do efeito pozolânico combinado entre as partículas de SA, MC e NS, reduzindo assim o material disponível para formação de produtos de deterioração como gipsita e etringita.

O comportamento mencionado acima, pode ser visualizado e corroborado com as curvas de DTG da amostra CC\_REF\_S e CC\_NS+SA+MC\_S, onde é possível observar a discrepância entre os picos referentes às três faixas de temperatura, tendo em vista que na amostra de referência exposta à solução de sulfato de sódio pelo período de 150 dias, foram formadas maiores quantidades de produtos de deterioração (etringita e gipsita) e ainda havia bastante material (CH) para possibilitar a continuidade das reações voltadas à formação de produtos de deterioração.

Figura 72 - TG e DTG das amostras quaternárias e de referência exposta à água e sulfato



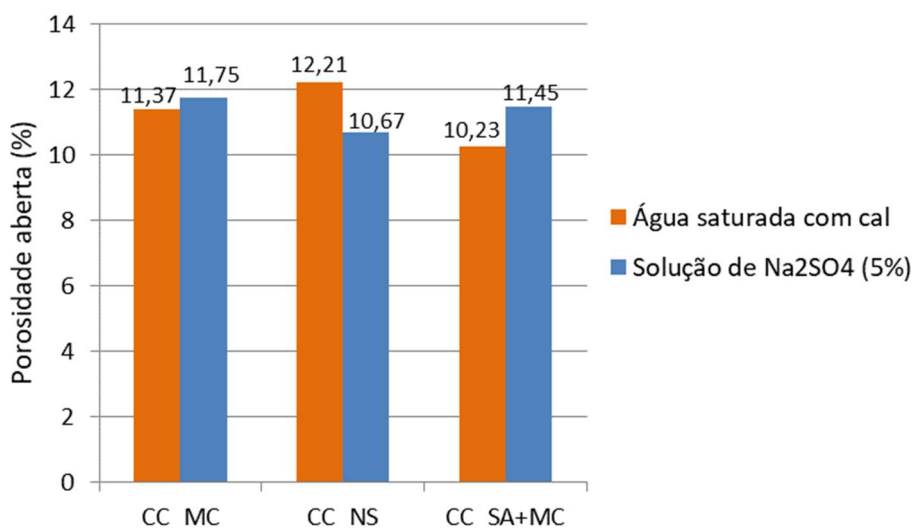
Fonte: O autor.

#### 4.2.2.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado para as amostras com incorporação de metacaulim de forma unitária (CC\_MC\_A e CC\_MC\_S), para as amostras com incorporação unitária de nanossílica (CC\_NS\_A e CC\_NS\_S) e para as amostras ternárias com incorporação de metacaulim e sílica ativa (CC\_SA+MC\_A e CC\_SA+MC\_S). Os dados referentes às demais amostras não foram obtidos devido problemas técnicos com o porosímetro da instituição, sendo os dados mencionados acima os únicos passíveis de serem trabalhados.

De forma a simplificar a visualização da porosidade aberta das amostras em estudo, foi elaborado o gráfico exposto na Figura 73. A partir da visualização dos valores em questão, podemos mencionar um aumento na porosidade aberta da argamassa com incorporação de metacaulim e da argamassa com incorporação de metacaulim e sílica ativa de forma conjunta, quando expostas à solução de sulfato. As argamassas CC\_MC\_S e CC\_SA+MC apresentaram acréscimo de 0,7% e 11% respectivamente, quando em comparação com as amostras imersas em água saturada com cal pelo mesmo período.

Figura 73 - Porosidade aberta das argamassas em estudo após 150 dias de exposição



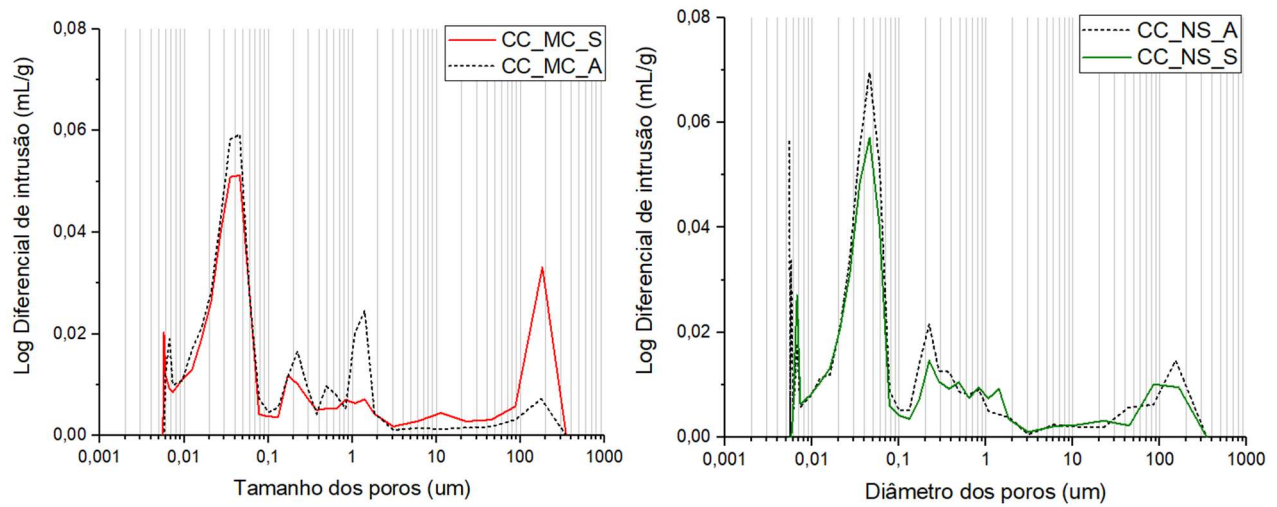
Fonte: O autor.

A amostra com incorporação de nanossílica sob exposição à solução de sulfato (CC\_NS\_S) apresentou redução percentual de 12,7% na porosidade aberta em relação à amostra imersa em água (CC\_NS\_A), redução esta também observada por Lv *et al.*, (2020). Tal comportamento pode ser atribuído à maior porosidade da argamassa que possibilitou penetração de agentes agressivos de forma mais intensa, e por consequência a formação de produtos de deterioração que preencheram parcela dos poros, reduzindo assim o percentual de porosidade aberta.

Através da curva de Log diferencial de intrusão de argamassas binárias com metacaulim após exposição a sulfato (CC\_MC\_S) e com nanossílica (CC\_NS\_S), presente na Figura 74, observou-se a redução no percentual de poros capilares, com faixa de atuação entre 0,05um e 10um, entretanto, apenas a argamassa com metacaulim apresentou acréscimo na faixa de poros entre 100 e 400um, definidos como “ar incorporado”.

O comportamento de redução na porosidade observado na argamassa com nanossílica (CC\_NS\_S) pode ser atribuído novamente ao preenchimento desses poros por produtos de deterioração, possivelmente pela maior porosidade disponível para penetração de íons e reação com produtos de hidratação.

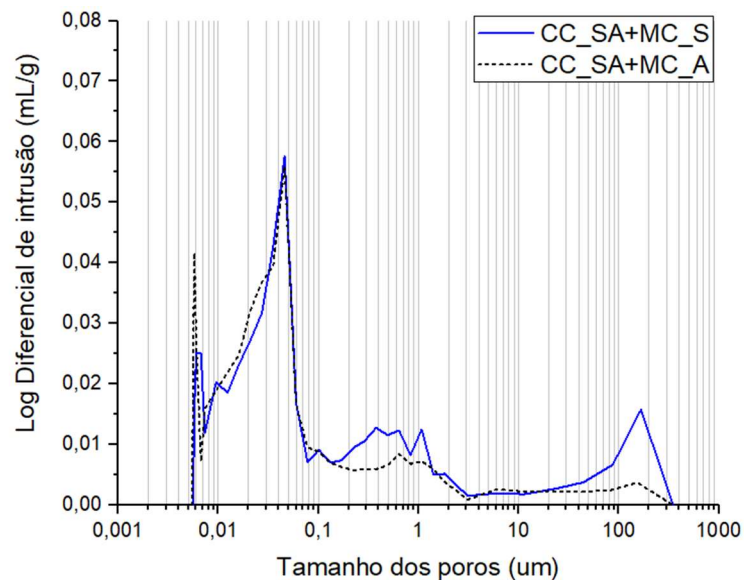
Figura 74 - Log Diferencial de intrusão para amostras binárias com metacaulim e sílica ativa após 150 dias de exposição



Fonte: O autor.

A argamassa ternária com incorporação simultânea de sílica ativa e metacaulim apresentou acréscimo na faixa percentual entre 0,1um e 10um, ainda definidos como poros capilares, e também acréscimo percentual na faixa de poros acima de 50um, denominado “ar incorporado”, como observado na Figura 75.

Figura 75 - Log Diferencial de intrusão da amostra ternária com incorporação de metacaulim e sílica ativa simultaneamente após exposição por 150 dias



Fonte: O autor.

De forma sucinta, pode-se inferir o comportamento mais suscetível à ação deteriorante dos agentes agressivos para a argamassa ternária (CC\_SA+MC\_S) e para a binária com metacaulim (CC\_MC\_S), tendo em vista o acréscimo na faixa percentual de poros acima de 50um, possivelmente proporcionados pela ação mais intensa e avançada dos íons sulfatos nesse material.

Não foi observado o deslocamento da curva para esquerda ou direita, que indicaria a maior ou menor presença de produtos hidratados, respectivamente, dessa forma, essa análise não foi adotada para menções.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos observou-se que os valores de resistência à compressão foram correspondentes às pesquisas abordadas na literatura, com decréscimo percentual em relação aos valores correspondentes ao período inicial de cura de 28 dias em água. A argamassa binária com incorporação de nanossílica foi a única a apresentar ganho percentual superior às amostras imersas em água na idade de 28 dias, com acréscimo percentual de 6,88% em relação à idade inicial da mesma amostra. Já para a idade de 360 dias, temos que a mistura CC\_NS\_S apresentou acréscimo de 5,77% e a quaternária (CC\_NS+SA+MC\_S) apresentou acréscimo de 7,91%, enquanto as amostras binárias com MC e SA e a ternária com MC+SA apresentaram decréscimos de resistência após imersão em sulfatos.

Já os dados referentes ao ensaio de variação de massa, são bastante compreensíveis, tendo em vista que as amostras que apresentaram maior variação percentual de massa, foram aquelas de referência e com incorporação de nanossílica (CC\_REF\_S e CC\_NS\_S), que podem ser definidas como aquelas que possivelmente apresentam a maior quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reação com os íons sulfatos disponíveis, e decorrente formação de gipsita e etringita.

De forma a corroborar com essa possibilidade de formação de maiores teores de etringita e gipsita mencionados anteriormente, temos que a amostra quaternária (CC\_NS+SA+MC\_S) apresentou a menor variação percentual de massa dentre as unidades expostas à solução de sulfato na idade de 180 dias, complementando a hipótese de haver menores teores de hidróxido de cálcio disponível para reação com os íons sulfatos devido elevado consumo pela atividade pozolânica das partículas de nanossílica, sílica ativa e metacaulim.

Os ensaios de DRX possibilitaram a visualização do comportamento da argamassa quaternária, de modo que os teores de hidróxido de cálcio se mantiveram próximos mesmo submetidos a diferentes condições de exposição (água e sulfatos), explicitando a possível mitigação de reações por íons sulfatos decorrentes do refinamento da estrutura a partir de preenchimento por compostos resistentes, e também pelo efeito fíler.

Os dados de DTG também corroboraram de modo a complementar os dados obtidos através do DRX, sendo possível visualizar a reduzida presença de hidróxido de cálcio nas amostras ternária e quaternária, comportamento que pode ser atribuído também à pozolanicidade dos materiais incorporados, que atuam de forma a reduzir a presença de CH disponível, promovendo um melhor comportamento relacionado à durabilidade frente ao ataque por sulfato de sódio.

De forma sucinta, o presente trabalho possibilitou compreender de forma mais ampla o comportamento de argamassas quaternárias, e comprovando sua eficácia em termos de durabilidade. Entretanto, também se destacou de forma positiva a argamassa binária com

incorporação de 0,5% de NS, cujo comportamento foi bastante satisfatório, e por vezes até mesmo com desempenho superior à argamassa quaternária.

Como sugestão para futuros trabalhos, pode-se destacar a importância da pesquisa relacionada à velocidade/intensidade de penetração/percolação dos íons sulfatos na estrutura de misturas ternárias e quaternárias, de modo a conhecer de forma mais ampla o comportamento e variação no diâmetro dos poros na direção superfície-centro de uma estrutura.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

\_\_\_\_\_. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT. 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 9776**: Agregados - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco chapman - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT. 1987.

\_\_\_\_\_. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT. 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 11768**: Aditivo para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro: ABNT. 1992.

\_\_\_\_\_. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT. 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: ABNT. 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 15630**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação da onda ultrasônica. Rio de Janeiro: ABNT. 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT. 2009.

AL-DULAIJAN, S. U. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to magnesium sulfate solutions. **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, v. 21, n. 8, p. 1792–1802, 2007.

ANDRADE, D. da S. *et al.* Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, [s. l.], v. 159, p. 18–26, 2018.

ARREOLA SANCHEZ, M. *et al.* Use of metakaolin or coal gangue as a partial substitution of cement in mechanical performance of PC mortars. **European Journal of Environmental and**

**Civil Engineering**, Civil Engineering Faculty, Material Laboratory, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia, Michoacán, Mexico, v. 25, n. 3, p. 502–515, 2021.

AYE, T.; OGUCHI, C. T. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 2988–2996, 2011a.

AYE, T.; OGUCHI, C. T. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, v. 25, n. 6, p. 2988–2996, 2011b.

BALBINO, Thiago Gabriel Ferreira. **Avaliação da durabilidade de argamassas e pastas de cimentos do tipo Portland preparados com um clínquer contendo resíduo de bauxita como matéria-prima**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

BALDON, D. V. S.. **influência da incorporação de nanossílica, sílica ativa e metacaulim na modificação da macro e microestrutura de compósitos cimentícios**, 2021. 200 p. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

BANAR, R. *et al.* A comprehensive comparison between using silica fume in the forms of water slurry or blended cement in mortar/concrete. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 46, p. 103802, 2022.

BENAICHA, M. *et al.* Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 84, p. 103–110, 2015.

BENLI, A.; KARATAŞ, M.; GURSES, E. Effect of sea water and MgSO<sub>4</sub> solution on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with fly ash/silica fume. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 146, p. 464–474, 2017.

CALLISTER, WILLIAM. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. ed. Salt Lake City: [s.n.], 1999. 624

CARMIN JUNIOR, A. C. Cimento Portland. Faculdade de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Pará. Marajá, p. 40. 2011.

CAPRARO, A. P. B.; HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. Influence of internal sulfate attack on cement paste properties: contamination by pyrite. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 1–14, 2021.

CHANG, H.; HUANG, P. J.; HOU, S. C. Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 58, n. 1, p. 12–19, 1999.

CHEN, J. J. *et al.* Ternary blending with metakaolin and silica fume to improve packing density and performance of binder paste. **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, v. 252, 2020.

CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R. R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. **Construction and Building Materials**, Department of Civil Engineering, Government College of Technology, Coimbatore, India, v. 113, p. 794–804, 2016.

DA SILVA ANDRADE, D. *et al.* **Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica**. [S. l.: s. n.], 2018.

DANTAS, M. H. D. O. **Avaliação dos efeitos da nano sílica em pó e coloidal em pasta de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.

DE MEDEIROS, M. H. F. *et al.* Previsão da vida útil de concreto armado de alta resistência com adição de metacaulim e sílica ativa em ambientes marinhos. **Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 59–65, 2013.

DEMIR, İ.; GÜZELKÜCÜK, S.; SEVİM, Ö. Effects of sulfate on cement mortar with hybrid pozzolan substitution. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 275–283, 2018.

DONG, Y. *et al.* Investigating the Mechanical Properties and Durability of Metakaolin-Incorporated Mortar by Different Curing Methods. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 6, 2022.

FATHIMA SUMA, M.; SANTHANAM, M.; RAHUL, A. V. The effect of specimen size on

deterioration due to external sodium sulphate attack in full immersion studies. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 114, n. May, p. 103806, 2020.

Fundação Nacional de Saúde. Manual de Saneamento. 5ª ed. **Brasília: Fundação Nacional de Saúde, FUNASA**. 2019.

GAO, M. *et al.* Influence of Silica Fume on Mechanical Properties and Water Resistance of Magnesium-Ammonium Phosphate Cement. **JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING**, 1801 ALEXANDER BELL DR, RESTON, VA 20191-4400 USA, v. 32, n. 3, 2020.

GAO, R. *et al.* Deterioration mechanisms of sulfate attack on concrete under alternate action. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 355–359, 2010.

GARCIA, R. *et al.* Service Life and Early Age Durability Enhancement due to Combined Metakaolin and Nanosilica in Mortars for Marine Applications. **MATERIALS**, [s. l.], v. 13, n. 5, 2020.

GESOGLU, M. *et al.* Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 102, p. 706–713, 2016.

GHAFFARI, E. *et al.* The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete. **Materials & Design**, [s. l.], v. 59, p. 1–9, 2014.

GHAFFORI, N; BATIOLOV, I.; NAJIMI, M. Resistance to sulfate attack of mortars containing colloidal nanosilica and silica fume. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Dept. of Civil and Environmental Engineering and Construction, Univ. of Nevada Las Vegas, 4505 S. Maryland Pkwy., Las Vegas, NV 89154-4015, United States, v. 32, n. 12, 2020.

GHAFFORI, Nader *et al.* Sodium Sulfate Resistance of Mortars Containing Combined Nanosilica and Microsilica. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 04018135, 2018.

GONCALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Evaluation of magnesium sulphate attack in mortar-metakaolin system by thermal analysis. **JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY**, VAN GODEWIJCKSTRAAT 30, 3311 GZ DORDRECHT, NETHERLANDS, v. 94, n. 2, p. 511–516, 2008.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Evaluation of magnesium sulphate attack in mortar-metakaolin system by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 94, n. 2, p. 511–516, 2008.

GOPALAKRISHNAN, R.; JEYALAKSHMI, R. The effects on durability and mechanical properties of multiple nano and micro additive OPC mortar exposed to combined chloride and sulfate attack. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 106, p. 104772, 2020a.

GOPALAKRISHNAN, R.; JEYALAKSHMI, R. The effects on durability and mechanical properties of multiple nano and micro additive OPC mortar exposed to combined chloride and sulfate attack. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 106, n. August 2019, p. 104772, 2020b.

GUO, Z. *et al.* Comparison study on the sulfate attack resistivity of cement-based materials modified with nanoSiO<sub>2</sub> and conventional SCMs: Mechanical strength and volume stability. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 211, p. 556–570, 2019.

HE, C.; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1691–1702, 1995.

HOPPE FILHO, J. *et al.* Concrete attack by sodium sulfate: Mineral additions as a mitigation tool. **Cerâmica**, [s. l.], v. 61, n. 358, p. 168–177, 2015.

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

HOPPE FILHO, Juarez. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. **Tese de Doutorado**, [s. l.], p. 247, 2008.

HOU, P.-K. *et al.* **Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar**. [S. l.: s. n.], 2013.

HOU, P. *et al.* Comparison study on the sulfate attack resistivity of cement-based materials modified with nanoSiO<sub>2</sub> and normal SCMs: Pore structure and phase composition. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 228, p. 116764, 2019.

HOU, P. *et al.* Effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on fly ash hydration. **CEMENT & CONCRETE COMPOSITES**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 1095–1103, 2012.

HU, L.; HE, Z. A fresh perspective on effect of metakaolin and limestone powder on sulfate resistance of cement-based materials. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 262, p. 119847, 2020.

HUANG, Qian *et al.* Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 231, p. 117180, 2020.

JALAL, M. *et al.* Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> micro and nanoparticles. **Materials & Design**, [s. l.], v. 34, p. 389–400, 2012.

JO, B W *et al.* Durability Study of Silica Fume-mortar exposed to the Combined Sulfate and Chloride-rich Solution. **KSCE Journal of Civil Engineering**, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, 133791, South Korea, v. 23, n. 1, p. 356–366, 2019.

ISAIA, G. C.. A Água no Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª Edição. São Paulo: IBRACON, v.1, p. 311-347, 2011.

JO, Byung Wan *et al.* Durability Study of Silica Fume-mortar exposed to the Combined Sulfate and Chloride-rich Solution. **KSCE Journal of Civil Engineering**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 356–366, 2019.

KHATER, H M. Influence of metakaolin on resistivity of cement mortar to magnesium chloride solution. **Ceramics - Silikaty**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 325–333, 2010.

KHATER, Hisham M. Influence of metakaolin on resistivity of cement mortar to magnesium chloride solution. **Ceramics - Silikaty**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 325–333, 2010.

KHATIB, J. M.; WILD, S. Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 83–92, 1998.

LAZARI, Carlos Humberto. **Interferência da relação água/cimentos em compósitos com incorporação de nanossílica**. 2019. 76 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

LEE, S.-T.; PARK, D.-W.; ANN, K.-Y. Mitigating effect of chloride ions on sulfate attack of cement mortars with or without silica fume. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Department of Civil Engineering, Kunsan National University, 68 Miryong-dong, Kunsan, Jeonbuk 573-701, South Korea, v. 35, n. 11, p. 1210–1220, 2008a.

LEE, S.-T.; PARK, D.-W.; ANN, K.-Y. Mitigating effect of chloride ions on sulfate attack of cement mortars with or without silica fume. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Department of Civil Engineering, Kunsan National University, 68 Miryong-dong, Kunsan, Jeonbuk 573-701, South Korea, v. 35, n. 11, p. 1210–1220, 2008b.

LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 1043–1049, 2004.

LIMA, M. G.. Ações do Meio Ambiente sobre a Estrutura de Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª Edição. São Paulo: IBRACON, v.1, p. 733-773, 2011.

LV, X. *et al.* Resistance improvement of cement mortar containing silica fume to external sulfate attacks at normal temperature. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 258, p. 119630, 2020.

MADANDOUST, R. *et al.* An experimental investigation on the durability of self-compacting mortar containing nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-CuO. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 86, p. 44–50, 2015.

MARDANI-AGHABAGLOU, A.; İNAN SEZER, G.; RAMYAR, K. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 70, p. 17–25, 2014.

MEDEIROS, M. H. F. de; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J. Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção e relação a/c. **Ambiente Construído**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 125–139, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto, Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1º. ed. São Paulo: PINI, 2014.

MIRANDA, C. R. **Estudo da Resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas**. Dissertação (Mestrado em Ciência em Química) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1995.

MOHSENI, E. *et al.* **Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash**. [S. l.: s. n.], 2015.

MOON, H.-Y.; LEE, S.-T.; KIM, S.-S. Sulphate resistance of silica fume blended mortars exposed to various sulphate solutions. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Department of Civil Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, South Korea, v. 30, n. 4, p. 625–636, 2003.

NEHDI, M.; HAYEK, M. Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 731–742, 2005.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J.J. **Tecnologia do concreto**. Bookman Editora, 2013.

NOGUEIRA, Geovana S. Ferreira. **A influência da incorporação de nano e micropartículas de sílica em compósitos cimentícios**. 2016. 108 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

NOGUEIRA, G. S. F. **Influência da incorporação de nanopartículas de sílica em compósitos cimentícios**, 2019. 154 p. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Long-term sulfate resistance of cementitious composites containing fine crumb rubber. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 104, p. 103354, 2019.

PRINCE, W.; ESPAGNE, M.; AÏTCIN, P.-C. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 635–641, 2003.

PRISZKULNIK, S. Ações Físicas e Químicas de Degradação do Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. 1ª Edição. São Paulo: IBRACON, v.2, p. 1003-1028, 2011.

QUEIROZ JÚNIOR, M. I. **Avaliação da adição de Nanosílica e silicato de sódio em pastas de cimento para poços de petróleo com baixo gradiente de fratura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 108, 2013.

RAGOUG, R. *et al.* Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 116, p. 134–145, 2019.

RAMLI, M. B.; ALONGE, O. R. Characterization of metakaolin and study on early age mechanical strength of hybrid cementitious composites. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 121, p. 599–611, 2016.

ROYCHAND, R.; DE SILVA, S.; SETUNGE, S. Nanosilica Modified High-Volume Fly Ash and Slag Cement Composite: Environmentally Friendly Alternative to OPC. **JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING**, [s. l.], v. 30, n. 4, 2018.

SAID, A. M. *et al.* **Properties of concrete incorporating nano-silica**. [S. l.: s. n.], 2012.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 325–332, 2003.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 12–20, 2010.

SEFFF, L *et al.* **Effect of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars**. [S. l.: s. n.], 2012.

SEFFF, L *et al.* Formulation of mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> for degradation of pollutants in buildings. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 40–47, 2013.

SEFFF, Luciano *et al.* Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS**, [s. l.], v. 23, n. 7, p. 2487–2491, 2009.

SHAIKH, F. U. A.; SUPIT, S. W. M.; SARKER, P. K. A study on the effect of nano silica on

compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes. **MATERIALS & DESIGN**, [s. l.], v. 60, p. 433–442, 2014.

SHAKHMENKO, G.; JUHNEVICA, I.; KORJAKINS, A. Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 57, p. 1013–1021, 2013.

SHIH, J.-Y.; CHANG, T.-P.; HSIAO, T.-C. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 424, n. 1, p. 266–274, 2006.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009.

SOBHANI KAVKANI, H. R. *et al.* THE EFFECT OF METAKAOLIN, SILICA FUME AND NANOSILICA ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF CEMENT MORTAR. **Iranian Journal of Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 50–61, 2016.

SOUZA, D. J. de; MEDEIROS, M. H. F. de; HOPPE FILHO, J. Evaluation of external sulfate attack ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$ ): Portland cement mortars containing siliceous supplementary cementitious materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 1–16, 2020.

STEFANIDOU, M.; PAPAYIANNI, I. Influence of nano- $\text{SiO}_2$  on the Portland cement pastes. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 2706–2710, 2012.

TENNICH, M.; BEN OUEZDOU, M.; KALLEL, A. Behavior of self-compacting concrete made with marble and tile wastes exposed to external sulfate attack. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 135, p. 335–342, 2017.

WONG, H. S.; HEAD, M. K.; BUENFELD, N. R. Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 1083–1090, 2006.

WU, K. R. *et al.* Effect of coarse aggregate type on mechanical properties of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1421–1425, 2001.

WU, L.-P.; HUANG, G.-P.; LIU, W. V. Performance evaluation of nano-silica and silica fume on enhancing acid resistance of cement-based composites for underground structures [硅粉与纳米硅粉水泥基材料的耐酸性]. **Journal of Central South University**, [s. l.], 2020.

ZHANG, B. *et al.* Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 92, p. 7–17, 2018.

ZHANG, M.-H.; ISLAM, J.; PEETHAMPARAN, S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. **CEMENT & CONCRETE COMPOSITES**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 650–662, 2012.

ZHU, Z. *et al.* Effect of silica fume and fly ash on the stability of bound chlorides in cement mortar during electrochemical chloride extraction. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 256, p. 119481, 2020.