

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE ARGAMASSAS E PASTAS DE  
CIMENTOS DO TIPO PORTLAND PREPARADOS COM UM CLÍNQUER  
CONTENDO RESÍDUO DE BAUXITA COMO MATÉRIA-PRIMA

Thiago Gabriel Ferreira Balbino

São Carlos  
2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE ARGAMASSAS E PASTAS DE**  
**CIMENTOS DO TIPO PORTLAND PREPARADOS COM UM CLÍNQUER**  
**CONTENDO RESÍDUO DE BAUXITA COMO MATÉRIA-PRIMA**

Thiago Gabriel Ferreira Balbino

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues  
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B172ad

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 / Thiago Gabriel Ferreira Balbino. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Cimento. 2. Durabilidade. 3. Cimento Portland. 4. Resíduo de bauxita. I. Título.

CDD: 620.135 (20ª)

## VITAE DO CANDIDATO

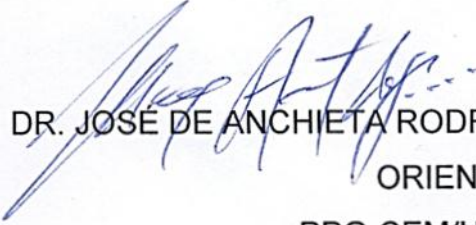
Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pelo IQSC  
Universidade de São Paulo-USP (2010).




MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
THIAGO GABRIEL FERREIRA BALBINO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 7 DE AGOSTO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. JOSÉ DE ANCHIETA RODRIGUES  
ORIENTADOR  
PPG-CEM/UFSCAR



PROF. DR. MARCIO RAYMUNDO MORELLI  
PPGCEM/UFSCAR



DR. JORGE BORGES GALLO  
ALCOA ALUMÍNIO S/A.





## AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir superar mais um desafio

À minha família, minha irmã Camila e meus pais Ana Izabel Ferreira e Paulo Balbino por todo apoio, compreensão, força e amor incondicional que me deram durante toda minha trajetória.

Ao professor Dr. José de Anchieta Rodrigues, pela ótima orientação e por contribuir fortemente para minha formação profissional e pessoal.

À Alcoa Alumínio S/A. Poços de Caldas –MG, em especial aos funcionários Marcelo Montini e Jorge Gallo, pelas contribuições intelectuais, realização de testes, enfim, pela forte parceria com o Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM).

Aos meus colegas de trabalho que contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação, em especial ao aluno de mestrado Gustavo Mattos Fortes e à aluna de doutorado Rafaela Roberta Lourenço.

À todos os professores do DEMa que contribuíram para minha formação.

Ao PPGCEM pela infraestrutura e à CAPES pela bolsa de mestrado.

A todos os funcionários e técnicos do DEMa que sempre se mostraram dispostos a ajudar.

A todos os meus amigos da graduação pelo apoio, paciência, pelas risadas, festas, enfim por estarem sempre, mesmo que longe, comigo. Em especial: Gabi, Prodígio, Leandro (e Samanta), Soneca, Herbert, Valéria, Naty, Fer, Daia, Vi, Lívia, Ashino, Sheyla, Lísias, Bruno, Rodrigo e Thomas.

Aos meus novos amigos que fiz durante o mestrado pelas conversas, churrascos e pelo forte companheirismo. Em especial ao Eduardo Prestes, Tiago Marcolino, Gustavo, Dezena e Éric Sako.



## RESUMO

As estruturas de cimento Portland estão usualmente expostas a ambientes agressivos que podem levar a sua degradação. Assim, o estudo da durabilidade é muito importante para se evitar danos por falhas prematuras e gastos com reparos. Neste trabalho, foi avaliada a durabilidade de pastas e argamassas de um cimento Portland sintetizado com resíduo de bauxita (RB) como matéria-prima, utilizando-se como referências dois cimentos comerciais brasileiros CPV-ARI e CII-Z 32. Os ensaios também foram realizados com adição de microssílica ao cimento sintetizado. Foram avaliados a resistência mecânica e os produtos de hidratação após 28 dias de cura, bem como as transformações químicas, mecânicas e microestruturais de argamassas e pastas submetidas ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Foram avaliados também o ataque ácido, por HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e a lixiviação por água destilada. Os resultados mostraram que o cimento sintetizado apresentou uma fase  $\text{NaC}_3\text{A}$ , que se mostrou mais resistente ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A resistência à compressão uniaxial da argamassa preparada com o cimento sintetizado após 28 dias de cura foi 39 MPa e, com a adição de microssílica, aumentou para 54 MPa. No entanto, houve algumas deficiências na estrutura hidratada, como alto teor de portlandita e maior porosidade aparente. A adição de microssílica pôde sanar esses problemas e ainda melhorou o desempenho das argamassas frente aos dois ácidos e ao ataque por sulfato. Os ensaios de lixiviação mostraram que o elemento lixiviado pelas argamassas dos cimentos sintetizados, em maior quantidade, foi o sódio, devido ao seu alto teor no RB. A adição de microssílica também foi benéfica neste caso, pois diminuiu a reatividade do sódio. Dentre os elementos que puderam ser analisados, não se observou a liberação de componentes tóxicos em excesso pelas argamassas dos cimentos sintetizados, indicando que a incorporação do RB não causaria danos ao meio ambiente ou à saúde pública.



**EVALUATION OF DURABILITY OF PORTLAND CEMENT MORTARS AND PASTES PREPARED WITH A CLINKER THAT CONTAINS BAUXITE RESIDUE AS RAW MATERIAL.**

**ABSTRACT**

The structures of Portland cement are frequently exposed to aggressive environments, which can lead to their degradation. Thus, the study of durability is very important to avoid damages caused by early failures as well as spending on repairs. In this work, the durability of mortars and pastes prepared with a Portland cement containing bauxite residue (BR) as raw material was evaluated and Brazilian commercial cements CPV-ARI and CPII-Z 32 were used as references. Tests were also performed with addition of silica fume to the synthesized cement. The strength and the hydration products after 28 days of cure were evaluated, as well as the chemical, strength and microstructural changes of mortars and pastes subjected to  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  attack. Acidic attacks using HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and leaching tests using distilled water were also carried out. The results showed that the synthesized cement presented a  $\text{NaC}_3\text{A}$  phase, which was more resistant to  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  attack. The uniaxial compressive strength of the mortar prepared with the synthesized cement after curing for 28 days was 39 MPa, and increased to 54 MPa with the addition of silica fume. However, there were some weaknesses in the hydrated structure, such as a large amount of portlandite and high porosity of mortars. The addition of silica fume could overcome these problems and also improved the mortars resistance to acidic and sulfate attacks. The leaching tests showed that sodium was the most leached element from the synthesized cement mortars. The addition of silica fume was also positive in this case, since it strongly reduced the sodium reactivity. Among the elements that could be detected, there were no excess of toxic ones leached from the synthesized cement mortars, which suggests that the BR incorporation would not damage the environment or public health safety.



## PUBLICAÇÕES

BALBINO, T. G. F., FORTES; G. M.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Resistência ao ataque ácido de argamassas de cimento Portland produzido com resíduo de bauxita como aditivo pozolânico. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE. Junho, 2011, 1393-1404.

FORTES; G. M.; BALBINO, T. G. F.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Avaliação do uso de resíduo de bauxita como aditivo pozolânico no cimento Portland. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE. Junho, 2011, 1405-1416.





## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Produção do Alumínio .....	5
3.2 Resíduo de Bauxita .....	6
3.3 Cimento Portland.....	8
3.3.1 Adições em Cimento .....	10
3.3.2 Hidratação.....	14
3.3.2.1 Hidratação dos silicatos cálcicos .....	15
3.3.2.2 Hidratação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos.....	16
3.4 Durabilidade .....	19
3.4.1 Causas de Deterioração .....	20
3.4.2 Água como Agente de Deterioração .....	20
3.4.3 Ataque Ácido.....	21
3.4.4 Formação de Produtos Expansivos .....	23
3.4.5 Ataque por Sulfato .....	24
3.4.6 Métodos de Análise.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1 Materiais Analisados .....	34

4.2 Estudos com Argamassas .....	36
4.2.1 Ataque Ácido .....	38
4.2.2 Lixiviação em Água .....	39
4.2.3 Ataque por Sulfato de Sódio.....	39
4.3 Estudos em Pastas .....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Caracterização dos Cimentos .....	43
5.2 Ataque por Sulfato de Sódio em Pastas .....	51
5.3 Estudos com Argamassas .....	55
5.3.1 Ataque por Sulfato às Argamassas .....	56
5.3.1.1 Avaliação Mecânica .....	56
5.3.1.2 Avaliação Microestrutural.....	59
5.3.2 Ataque Ácido às Argamassas .....	71
5.3.3 Lixiviação das Argamassas em Água.....	74
5.4 Considerações Finais.....	80
6. CONCLUSÕES .....	83
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	85
8. BIBLIOGRAFIA .....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Módulos Químicos para o controle da composição da farinha.....	8
Tabela 3.2: Tipos de cimento Portland no Brasil.....	12
Tabela 4.1: Análise Química dos materiais analisados.....	35
Tabela 5.1: Concentrações limites (em % massa) de óxidos em solução sólida no C <sub>3</sub> A [47,48].....	46
Tabela 5.2: Porosidade aparente das argamassas após 28 dias de cura.....	55
Tabela 5.3: Análise química da água de lixiviação das argamassas preparadas com All em função do tempo. ....	75
Tabela 5.4: Análise química da água de lixiviação das argamassas preparadas com Allm em função do tempo. ....	76
Tabela 5.5: Análise química da solução de lixiviação das argamassas preparadas com CPlI-Z 32 em função do tempo. ....	77
Tabela 5.6: Análise química da solução de lixiviação das argamassas preparadas com CPV- ARI em função do tempo. ....	78



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Microestrutura de clínquer Portland mostrando: alita (a), belita (b) e fase intersticial (f) [8].	10
Figura 3.2: Produção de diferentes tipos de cimento Portland no Brasil em 2010 [13].	11
Figura 3.3: Micrografia de uma argamassa mostrando a etringita [26].	17
Figura 3.4: Formação dos produtos de hidratação com o tempo em um cimento Portland [8].	18
Figura 3.5: Expansão ocorrida em corpos de provas, após 6 meses de ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , para cimentos com diferentes teores de C <sub>3</sub> A (a) e de C <sub>4</sub> AF(b) [37].	26
Figura 3.6: Expansão de argamassas submetidas a meios sulfatados [35].	27
Figura 3.7: Modelo de ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [34,35,39].	28
Figura 4.1: Fluxograma com o procedimento experimental geral adotado.	34
Figura 4.2: Corpos de prova utilizados para ensaios de: A) Resistência a compressão uniaxial; B) Ataque ácido; C) Porosidade aparente, lixiviação e porosimetria de mercúrio.	36
Figura 4.3: Fluxograma com o procedimento experimental adotado para os estudos com argamassas, em que A, B e C referem-se à Figura 4.2.	37
Figura 4.4: Fluxograma do procedimento experimental adotado para os estudos com pastas.	41
Figura 5.1: Difractogramas de raios X dos cimentos analisados All, Allm, CPV-ARI e CII-Z, sendo: 1- C <sub>3</sub> S, 2- C <sub>2</sub> S, 3- C <sub>3</sub> A, 4- NaC <sub>3</sub> A, 5- C <sub>4</sub> AF, 6- MgO, 7 - CaCO <sub>3</sub> , 8- CaSO <sub>4</sub> . 0,5 H <sub>2</sub> O, 9- CaSO <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O.	44

- Figura 5.2: Difratoformas de raios X das pastas dos cimentos analisados curadas por 28 dias, sendo: 1-  $\text{Ca(OH)}_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômbico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ . ..... 45
- Figura 5.3: Micrografia do clínquer sintetizado com RB utilizado para produzir os cimentos All e Allm..... 47
- Figura 5.4: Mapeamento dos diferentes elementos na microestrutura do clínquer sintetizado com RB utilizado para produção dos cimentos All e Allm, referente a Figura 5.3. .... 48
- Figura 5.5: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimento Portland curadas por 28 dias, sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPlI-Z 32..... 50
- Figura 5.6: Difratoformas de raios X das pastas de cimento Portland após 7 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: 1-  $\text{Ca(OH)}_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômbico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ , 8- Quartz. .... 51
- Figura 5.7: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas, após 7 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPlI-Z 32..... 52
- Figura 5.8: Difratoformas das pastas dos cimentos analisados após 28 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: 1-  $\text{Ca(OH)}_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômbico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ , 8- Quartz. .... 53
- Figura 5.9: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas, após 28 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPlI-Z 32..... 54
- Figura 5.10: Distribuição de tamanho de poros das argamassas dos cimentos analisados curadas por 28 dias. .... 56

Figura 5.11: Resistência à compressão uniaxial (RC) e porosidade aparente (PA) das argamassas de All, Allm, CPlI-Z 32 e CPV ARI, após 28 dias de cura. ....	57
Figura 5.12: Resistência à compressão uniaxial das argamassas após 0, 28, 56 e 112 dias de ataque por Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	59
Figura 5.13: Micrografias da argamassa de All após A) 28 dias de cura, B) 28 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C) 56 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , D) 112 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	60
Figura 5.14: Micrografia por MEV da argamassa de All após 56 dias de ataque. ....	61
Figura 5.15: Micrografia por MEV da argamassa de All após 112 dias de ataque. ....	62
Figura 5.16: Micrografias da argamassa de Allm após a) 28 dias de cura, b) 28 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) 56 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d) 112 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	63
Figura 5.17: Micrografia por MEV da argamassa de Allm após 56 dias de ataque. ....	64
Figura 5.18: Micrografias por MEV da argamassa de Allm após 112 dias de ataque. ....	65
Figura 5.19: Micrografias da argamassa de CPlI-Z 32 após A) 28 dias de cura, B) 28 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C) 56 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d) 112 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	66
Figura 5.20: Micrografia por MEV da argamassa de CPlI-Z 32 após 56 dias de ataque. ....	66
Figura 5.21: Micrografia por MEV da argamassa de CPlI-Z 32 após 112 dias de ataque. ....	67
Figura 5.22: Micrografias da argamassa de CPV-ARI após a) 28 dias de cura, b) 28 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) 56 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d) 112 dias em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	68

Figura 5.23: Micrografia por MEV da argamassa de CPV-ARI após 56 dias de ataque. ....	69
Figura 5.24: Micrografia por MEV da argamassa de CPV-ARI após 112 dias de ataque. ....	70
Figura 5.25: Perda de massa das argamassas por ataque por HCl em função do tempo.....	72
Figura 5.26: Perda de massa das argamassas por ataque por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em função do tempo.....	73
Figura 5.27: Concentração de sódio em função do tempo de lixiviação das argamassas preparadas com: A) All, B) Allm, C) CII-Z 32 e D) CPV-ARI. ....	79



## SÍMBOLOS E ABREVIações

<b>A</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio (Alumina)
<b>C</b>	$\text{CaO}$	Óxido de cálcio
<b>H</b>	$\text{H}_2\text{O}$	Água
<b>F</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro (III)
<b>S</b>	$\text{SiO}_2$	Óxido de silício (Sílica)
<b>S</b>	$\text{SO}_3$	Óxido de enxofre
<b>C<sub>3</sub>A</b>	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminato tricálcico
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	Ferroaluminato tetracálcico
<b>C<sub>4</sub>ASH<sub>16-19</sub></b>	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{10} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Monossulfoaluminato de cálcio
<b>C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub></b>	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Trissulfoaluminato de cálcio (Etringita)
<b>CH</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
<b>C<sub>2</sub>S</b>	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Silicato dicálcico (Belita)
<b>C<sub>3</sub>S</b>	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	Silicato tricálcico (Alita)
<b>CSH</b>	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Silicato de cálcio hidratado (Gel CSH)
<b>CS2H</b>	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio dihidratado (Gipsita)
<b>FH<sub>3</sub></b>	$\text{FeO}(\text{OH})$	Hidróxido de ferro (III)
<b>NaC<sub>3</sub>A</b>	$\text{Ca}_{8,5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$	Aluminato tricálcico (ortorrômbico)



## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os cimentos para construção civil são materiais capazes de consolidar uma massa sólida com alta resistência mecânica quando misturados com água em temperatura ambiente.

Para aplicações em grande escala, um cimento deve ser produzido a partir de matérias-primas abundantes e de fácil acesso. Essas características fazem do cimento Portland o material com aplicação mais difundida no mundo. Trata-se de um aglomerante hidráulico que tem suas fases hidratadas quando em contato com a água. Esse processo forma produtos de hidratação que conferem resistência mecânica e permitem a utilização destes materiais para diversas aplicações.

O seu processo de fabricação, contudo, consome recursos minerais e libera grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Neste contexto, o resíduo de bauxita (RB), gerado durante o processo Bayer para a fabricação de alumina e posterior produção de alumínio metálico, é uma matéria-prima alternativa em potencial, pois contém os óxidos essenciais para fabricação de cimento Portland.

Considerando que o Brasil é o sexto maior produtor de alumínio do mundo, uma aplicação em grande escala para o RB é de extrema importância. Por outro lado, a indústria de cimento é interessante neste aspecto, pois a sua produção é muito alta. No Brasil, por exemplo, em 2010, foram produzidos aproximadamente 60 milhões de toneladas de cimento Portland, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento.

Assim, melhores resultados de sustentabilidade seriam alcançados tanto para a indústria do alumínio quanto para as cimenteiras pela utilização do RB como matéria-prima para fabricação de cimentos para construção civil.

No entanto, como se trata de um resíduo industrial com alta alcalinidade, essa incorporação deve ser feita de forma que não cause danos ao meio ambiente ou à saúde pública. Além disso, é necessário verificar se as propriedades dos cimentos produzidos a partir do RB atendem as solicitações impostas, tais como resistência mecânica e durabilidade.

A durabilidade pode ser definida como a capacidade de uma estrutura em resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão e outros processos de deterioração. Atualmente, essa propriedade é tratada com a mesma importância que outros aspectos da construção civil. Isso porque problemas com a deterioração prematura de viadutos, túneis, edifícios e estádios de futebol vêm sendo relatados e oferecem riscos à segurança da população. Além disso, há um efeito negativo para a economia devido aos substanciais recursos financeiros despendidos para reparação de estruturas, que ocupam cerca de 40% dos gastos totais.

No Brasil, a partir dos anos 90, devido ao crescente número de estruturas deterioradas, foram formados os primeiros núcleos de pesquisas na área de durabilidade de concretos de cimento Portland, que criaram normas voltadas especificamente para este tópico. Apesar dos avanços, os mecanismos de deterioração não são totalmente conhecidos, devido a sua alta complexidade. Dessa forma, busca-se essa compreensão para que se possa otimizar os projetos de construção civil e obter estruturas com maior tempo de vida útil.

Devido aos variados tipos de deterioração, neste trabalho, foram avaliados processos de deterioração química, selecionados de acordo com as características do clínquer contendo RB. Considerando que o mesmo possui um alto teor de ferro e que este componente contribui para melhorar a resistência ao ataque por sulfatos, este processo de deterioração foi selecionado para avaliação. Foram realizados também ensaios de resistência ao ataque ácido e de lixiviação em água em argamassas, a fim de se verificar, por meio de análise do material lixiviado, se a incorporação do RB pode provocar algum risco ao meio ambiente ou à saúde humana.

Neste mesmo tema, há um projeto de doutorado e outro de mestrado que atuam no desenvolvimento de cimentos para construção civil a partir de RB. Dessa forma, faz-se necessária a avaliação da durabilidade destes materiais para verificar a viabilidade de utilização deste resíduo como matéria-prima.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a durabilidade de argamassas e pastas de cimentos do tipo Portland preparados com um clínquer contendo 13% em massa de resíduo de bauxita (RB) como matéria-prima, utilizando-se como referência dois tipos de cimento Portland comerciais: CPV-ARI e CII-Z 32.

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Avaliar as transformações químicas em pastas submetidas ao ataque por sulfato de sódio;
- Avaliar o comportamento microestrutural e mecânico de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio;
- Analisar o material lixiviado das argamassas imersas em água destilada;
- Avaliar o ataque ácido em argamassas por meio de ensaios gravimétricos.



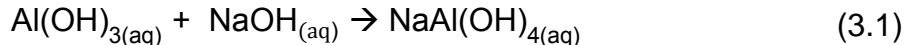
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Produção do Alumínio

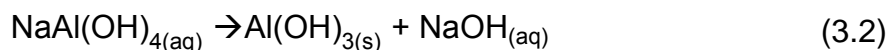
A produção de alumínio metálico a partir do minério de bauxita ocorre em duas etapas. A primeira é conhecida como processo Bayer e a segunda como processo Hall-Hèroult [1].

A bauxita é um minério que contém essencialmente hidróxido de alumínio, sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e impurezas em menores quantidades.

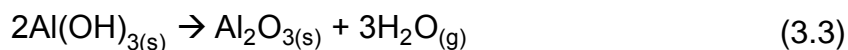
No processo Bayer a etapa de digestão consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio em hidróxido de sódio, formando o denominado licor Bayer, conforme indicado pela equação 3.1 [1]. Como consequência, os materiais insolúveis dão origem ao denominado resíduo de bauxita (RB).



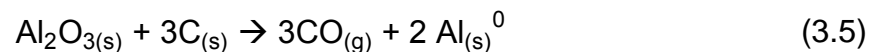
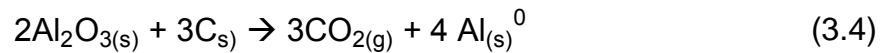
Com o resfriamento do licor, ocorre a etapa de precipitação, na qual, adiciona-se uma pequena quantidade de cristais de  $\text{Al(OH)}_3$ , para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão. Este processo está representado pela equação abaixo [1].



A próxima etapa é a de calcinação, na qual o precipitado é calcinado a uma temperatura de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , formando alumina, como mostrado na equação abaixo [1].



A alumina é então levada à segunda etapa do processo (Hall-Hèroult) para formação de alumínio metálico por meio da redução da alumina em um processo eletrolítico, conforme mostrado pelas equações abaixo [1].



### 3.2 Resíduo de Bauxita

Durante a etapa de clarificação, no processo Bayer, ocorre a separação do resíduo insolúvel em soda, denominado resíduo de bauxita (RB) ou lama vermelha. Estima-se que para cada tonelada de alumínio produzida sejam geradas 2,5 toneladas de RB, em média [2].

A composição do resíduo varia muito até mesmo para regiões de um mesmo país, mas contém, essencialmente, grandes quantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , além de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$ .

O RB tem como característica uma elevada alcalinidade, e se apresenta como partículas finas de alta área superficial de 13 a 22  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [1].

Devido ao alto pH, sua disposição é complicada e exige a construção de áreas seguras projetadas especialmente para este fim. Estas necessidades demandam altos investimentos financeiros, inclusive para as manutenções, que devem ser realizadas constantemente para garantir a impermeabilização do solo.

É extremamente importante que a área esteja em constante manutenção e monitoramento para se evitar acidentes como o que houve em 2010 na Hungria, em que mais de 100 milhões de litros de resíduo de bauxita se espalharam por uma área de 40 quilômetros, causando sérios problemas para a população local [3].



Assim, grandes esforços vêm sendo realizados para encontrar uma aplicação viável para o resíduo gerado, evitando-se o seu acúmulo.

Na China, cerca de 10% do RB gerado são utilizados para extração de metais ou como matéria-prima para a produção de tijolos [4].

No Japão, foram realizadas pesquisas para aplicação do RB como matéria-prima na fabricação de cimento. Em 2003, confirmou-se que o cimento produzido atendia as especificações das normas japonesas [4].

Na Grécia, os pesquisadores do projeto *Utilisation of Red Mud in the Cement and Ceramic Industry* constataram que as indústrias de cimento e de cerâmica têm grande capacidade de absorver o RB gerado. Neste estudo, observou-se que uma possível utilização de 15% de RB na fabricação de cimentos e 2% na indústria cerâmica superaria a quantidade de resíduo gerada anualmente naquele país. Testes pilotos estão em andamento e, devido aos interessantes resultados encontrados, a produtora de alumina “Aluminium de Grece” fez um acordo com a Lafarge para o fornecimento de 200 mil toneladas de RB seco por ano [5].

No Brasil, Montini [6] também avaliou a aplicação de RB no ramo da construção civil. Foi estudada a possibilidade de se adicionar esse resíduo como matéria-prima para fabricação de um clínquer Portland e também como aditivo pozolânico. Os resultados de pozolanicidade encontrados não atenderam as especificações das normas brasileiras. Agora, como matéria-prima para a fabricação do cimento, foi constatada a formação das principais fases do clínquer Portland.

Observa-se, portanto, que a incorporação de RB pela indústria de cimento já é pesquisada e aplicada em diferentes partes do mundo, apresentando resultados promissores.

### 3.3 Cimento Portland

O cimento Portland é constituído por aproximadamente 95% de clínquer, 5% de gesso e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera [7,8].

Os processos envolvidos na fabricação do clínquer podem ser divididos em três estágios: preparação das matérias-primas, tratamento térmico e resfriamento e moagem do clínquer.

As matérias-primas devem conter essencialmente CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para uma composição adequada, são misturados cerca de 80% de calcário e 20% de argila [9]. Esses materiais são britados, moídos e homogeneizados, dando origem a “farinha”, que deve ser uniforme e livre de aglomerados para reduzir o teor de óxidos que não reagem e a temperatura de formação das fases do clínquer.

Com a finalidade de controlar a composição da mistura, são adotados alguns parâmetros empíricos tais como Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Alumina (MA) e Módulo de Sílica (MS), que relacionam as quantidades de cal (CaO), sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A Tabela 3.1 apresenta as equações e os valores em que eles devem se enquadrar [8,9].

Tabela 3.1: Módulos Químicos para o controle da composição da farinha.

Parâmetro	Equação	Faixa de valores
<b>FSC</b>	$FSC = \frac{CaO \cdot 100}{2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$	97 a 98
<b>MS</b>	$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2,3 a 2,4
<b>MA</b>	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,7 a 1,8

A temperatura em que os compostos irão reagir depende do tamanho das partículas: quanto maior forem os tamanhos, maior é a temperatura requerida. A natureza das maiores partículas também é importante. Grandes grãos de cal ou sílica produzem zonas que são deficientes destes compostos e outras em que há excesso. Deficiência de cal é acompanhada de perda de resistência mecânica, enquanto o excesso gera CaO remanescente, que posteriormente pode se hidratar e causar danos à estrutura [7-9].

O tratamento térmico é realizado pela queima da mistura até cerca de 1450 °C para formação do clínquer, que é composto pelas fases alita, belita, aluminato e ferroaluminato de cálcio. O resfriamento do sistema é então realizado a uma taxa elevada, já que as fases são metaestáveis em temperatura ambiente e um resfriamento lento poderia levar à decomposição das mesmas.

A alita ( $C_3S$ ) se apresenta entre 40 e 70 % e tem papel importante na resistência mecânica nos primeiros 28 dias de cura. Possui várias formas polimórficas quando submetida a variações de temperatura e pode incorporar impurezas que se apresentam entre 3 e 4%, sendo as principais  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  substituindo o  $Ca^{2+}$  [6,9-11].

A belita ( $C_2S$ ) tem papel importante na resistência mecânica após 28 dias de cura, devido à hidratação mais lenta e constitui de 10 a 20 % do clínquer.

As fases intersticiais entre os cristais de alita e belita são formadas por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos. O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) é responsável pela pega do cimento, sendo muito reativo com a água. O ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) tem papel importante na resistência química em especial ao ataque por sulfatos. As fases intersticiais correspondem de 15 a 20 % da composição total. A Figura 3.1 apresenta uma microestrutura típica do clínquer indicando a alita (a) e belita (b) dispersas em uma fase intersticial (f) composta por  $C_4AF$  e  $C_3A$  [8].

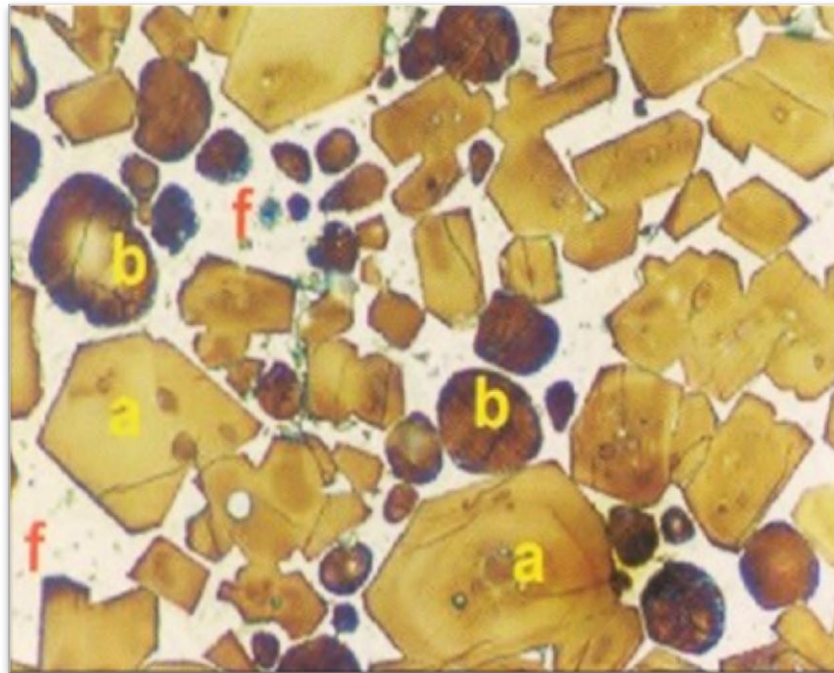


Figura 3.1: Microestrutura de clínquer Portland mostrando: alita (a), belita (b) e fase intersticial (f) [8].

A adição de gesso ao clínquer dá origem ao cimento Portland e é necessária para retardar a hidratação do  $C_3A$  e tornar o tempo de pega compatível com o tempo de trabalho para uma determinada aplicação do cimento.

### 3.3.1 Adições em Cimento

A indústria de cimento Portland é responsável pela liberação de cerca de 5% do  $CO_2$  emitido mundialmente, devido a descarbonatação do calcário durante a produção do clínquer [6-12]. Por isso, grandes esforços vêm sendo realizados a fim de se reduzir a quantidade de clínquer no cimento.

Atualmente, a comercialização de cimentos sem adições é quase nula, como mostra a Figura 3.2, já que, além do aspecto ambiental, as adições utilizadas em cimento Portland contribuem para melhorar as propriedades de concretos ou argamassas.

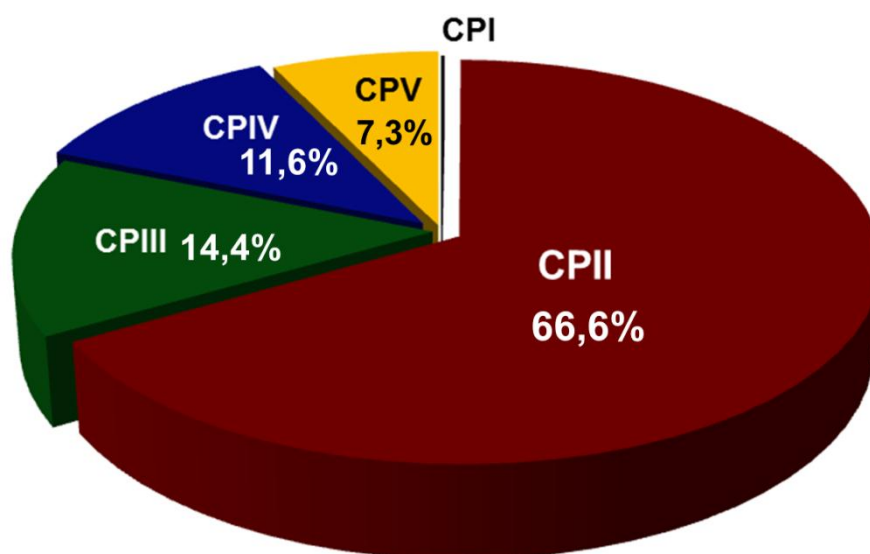


Figura 3.2: Produção de diferentes tipos de cimento Portland no Brasil em 2010 [13].

A Tabela 3.2 mostra os diferentes tipos de cimentos comercializados no Brasil, variando-se a natureza e o teor das adições utilizadas [8] É importante observar que os cimentos do tipo resistente a sulfatos, baixo calor de hidratação e branco estrutural não possuem teores especificados de adições.

Tabela 3.2: Tipos de cimento Portland no Brasil.

<b>Nome Técnico</b>	<b>Sigla</b>	<b>Classes</b>	<b>Clínquer + Gesso</b>	<b>Escória de Alto-Forno</b>	<b>Pozolana</b>	<b>Fíler de calcário</b>
<b>Comum</b>	CPI	25, 32, 40	100	–	–	–
<b>Comum com Adição</b>	CPI-S	25, 32, 40	99-95	–	1-5	–
<b>Composto com Escória</b>	CPII-E	25, 32, 40	94-56	6-34	–	0-10
<b>Composto com Pozolana</b>	CPII-Z	25, 32, 40	94-76	–	6-14	0-10
<b>Composto com Fíler</b>	CPII-F	25, 32, 40	94-90	–	–	6-10
<b>Alto-Forno</b>	CPIII	25, 32, 40	65-25	35-70	–	0-5
<b>Pozolânico</b>	CPIV	25, 32	85-45	–	15-50	0-5
<b>Alta Resistência Inicial</b>	CPV-ARI	–	100-95	–	–	0-5
<b>Resistente a Sulfatos</b>	RS	25, 32, 40	–	–	–	–
<b>Baixo Calor de Hidratação</b>	BC	25, 32, 40	–	–	–	–
<b>Branco Estrutural</b>	CPB	25, 32, 40	–	–	–	–

Dentre os principais tipos de adição estão as pozolanas, que são constituídas basicamente por sílica amorfa, tendo alta área superficial. Quando finamente moídos na presença de água, estes materiais reagem com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e formam compostos com características aglomerantes. Portanto, a reação pozolânica reduz a quantidade de portlandita formada durante a hidratação do cimento [12].

O tipo de cimento composto com adição pozolânica, entre 6 a 14%, é denominado CPII-Z, conforme indicado na tabela 3.2. A fração de pozolana adicionada reduz a permeabilidade e aumenta a resistência a meios deletérios

como os sulfatados. Estas vantagens estendem a utilização deste cimento para construções subterrâneas, marítimas e industriais. Isso porque, para essas aplicações, são desejáveis baixos teores de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , já que o mesmo é o componente mais susceptível a lixiviação e deterioração de uma estrutura hidratada de cimento Portland.

Assim, muitos pesquisadores vêm estudando a influência de adições pozolânicas sobre a durabilidade de argamassas e concretos [14-17].

Vários tipos de materiais pozolânicos também vêm sendo analisados, tais como as cinzas da queima de cascas de arroz, metacaulim e a microsilica [17-19].

A microsilica é um pó fino gerado nas chaminés das fundições de ferro-silício composta majoritariamente por sílica (>85%) e com uma alta área superficial (em torno de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ). A aplicação deste componente como adição em cimento Portland é muito utilizada pela sua forte ação pozolânica, bem como pelo efeito de microfíler que o mesmo apresenta [12,20].

O trabalho de Nili e Afroughsabet [21] mostrou que a adição de 8% de microsilica ao cimento Portland aumenta significativamente a resistência à compressão uniaxial de um concreto preparado com o mesmo.

O mesmo teor de microsilica foi estudado por Aye e Oguchi [22], que compararam os resultados de um cimento do tipo comum contendo adição de microsilica com outro do tipo resistente a sulfatos. Observou-se que a utilização deste aditivo resultou em uma redução de aproximadamente 75% no tamanho médio de poros das argamassas, em relação ao cimento comum. O ataque por sulfato, avaliado pela submersão de corpos de prova em uma solução 10% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mostrou que os que continham microsilica apresentaram menor perda de resistência à compressão uniaxial em função do tempo de ataque.

O trabalho de Shannag [23] testou várias concentrações de microsilica e de pozolana natural a fim de se verificar a influência destes materiais sobre as propriedades de um concreto de cimento Portland. Os resultados mostraram que uma mistura de 15% de microsilica com 15% de pozolana natural como aditivos ao cimento proporcionou o melhor desempenho mecânico.

Gudmundsson e Olafsson [24] avaliaram a capacidade de mitigação da reação álcali-agregado por adição de microssílica ao concreto. Neste estudo, foram realizados testes em campo, com a avaliação de construções residenciais feitas com um cimento contendo adição de 5% de microssílica. Observou-se que as estruturas foram mantidas sem evidências de deterioração por reação álcali-agregado por cerca de 20 anos. Os testes realizados em laboratório, baseando-se na expansão, constataram que um teor de 7,5% adicionado a um cimento do tipo comum diminuiu significativamente a expansão das argamassas.

Portanto, a adição de materiais pozolânicos ao cimento Portland é de grande interesse, devido aos benefícios adquiridos para as propriedades das estruturas, como maior durabilidade e resistência mecânica, além do benefício ambiental devido a redução da quantidade de clínquer no cimento.

### **3.3.2 Hidratação**

O processo de hidratação do cimento Portland pode ser entendido como a estabilização das fases metaestáveis do clínquer em temperatura ambiente pela reação com a água, conferindo rigidez à mistura água-cimento [25].

As fases formadas durante a clinquerização são diferentes quanto a composição química, morfologia e reatividade. Dessa forma, cada uma reage com a água com uma cinética particular, liberando um calor de hidratação característico.

Metha [25] estudou o fenômeno de hidratação dos principais constituintes do cimento e constatou que os aluminatos se hidratam mais rapidamente do que os silicatos. Verificou-se também que o enrijecimento e a pega resultam diretamente das reações de aluminatos enquanto o desenvolvimento da resistência mecânica é proveniente da hidratação dos silicatos.

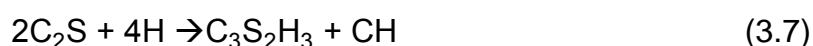


A hidratação do cimento Portland é interrompida apenas quando não houver mais fases anidras, quando estas forem inacessíveis a água, ou quando o fornecimento da mesma for cortado [8].

### 3.3.2.1 Hidratação dos silicatos cálcicos

A hidratação da alita ( $C_3S$ ) e belita ( $C_2S$ ) forma silicatos cálcicos hidratados, estruturalmente similares, denominados CSH e portlandita ( $Ca(OH)_2$  ou CH). A cristalinidade e a morfologia destes hidratos são variáveis dependendo do tempo de reação, teores de adição do cimento, temperatura e razão água/cimento.

No caso da hidratação completa, a estequiometria do silicato de cálcio hidratado formado é  $C_3S_2H_3$ . As reações estequiométricas de hidratação para os compostos anidros  $C_3S$  e  $C_2S$  estão apresentadas nas equações seguintes [8]:



A hidratação completa do  $C_3S$  produz em massa 61% de  $C_3S_2H_3$  e 39% de CH, enquanto que a do  $C_2S$  produz 82% de  $C_3S_2H_3$  e 18% de CH. Considerando que a portlandita (CH) não contribui para a resistência e é facilmente solubilizada, carbonatada e lixiviada, espera-se que um elevado teor de  $C_2S$  proporcione melhor durabilidade frente aos diferentes ataques químicos. No entanto, a contribuição para o desenvolvimento da resistência mecânica que a belita desenvolve ao longo do tempo de cura é mais lenta do que a alita, de modo que um baixo teor deste componente pode não atender as solicitações impostas [8,9,25].

Assim, a redução do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  pode ser mais eficientemente alcançada com a adição de pozolanas como a microssílica, que reagem com este componente formando o gel CSH, como ilustra a equação abaixo:



### 3.3.2.2 Hidratação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos

A reação do  $\text{C}_3\text{A}$  com água forma diferentes hidratos tais como  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_9$  e  $\text{C}_2\text{AH}$ , com liberação de um alto calor de hidratação. Essas reações resultam em um enrijecimento imediato (pega instantânea) e dificulta a trabalhabilidade de um concreto ou argamassa. Para evitar que isso ocorra, adiciona-se gesso em proporções adequadas [8].

Uma das teorias do retardamento de pega pela adição de gesso é que a presença de íons sulfato e álcalis diminuem a solubilidade do  $\text{C}_3\text{A}$ .

Os íons sulfato provenientes do gesso, na presença de água, reagem com as fases contendo alumina, formando monossulfoaluminato ou trissulfoaluminato de cálcio hidratado (alto-sulfato ou etringita), dependendo da relação sulfato/aluminato.

A reação de formação de etringita e monossulfoaluminato de cálcio a partir do  $\text{C}_3\text{A}$  estão apresentadas nas equações 3.9 e 3.10, respectivamente [8].



Em geral, primeiramente, ocorre a cristalização de etringita devido à alta relação sulfato/aluminato na solução, sob forma de pequenas agulhas prismáticas, como mostrado na Figura 3.3 [26].

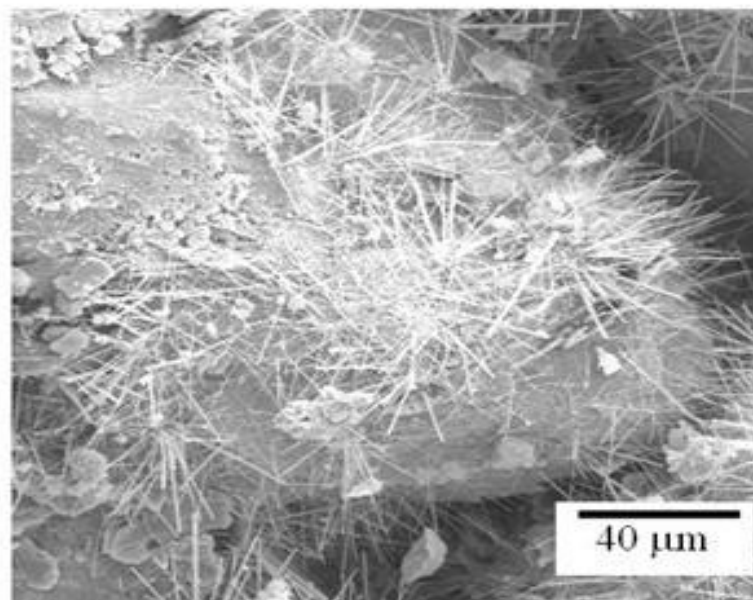


Figura 3.3: Micrografia de uma argamassa mostrando a etringita [26].

Quando parte do sulfato é consumida e sua concentração diminui, a etringita dá origem ao monossulfoaluminato ou monossulfato de cálcio, o qual é o produto final de 95% dos cimentos Portland com mais de 5% de  $C_3A$  [26,27]. O monossulfoaluminato de cálcio se cristaliza como placas hexagonais compactas [8].

No caso do  $C_4AF$ , a presença do gesso e água promove o mesmo efeito, porém com substituição parcial do Al pelo Fe, formando  $C_6(A,F)S_3H_{32}$  e  $C_4(A,F)SH_{18}$ . A reatividade desta fase, contudo, é menor do que a do aluminato de cálcio, porém aumenta com o teor de alumina.

Em qualquer estágio da hidratação, a pasta endurecida de cimento Portland é constituída por seus hidratos e fases anidras remanescentes. A Figura 3.4 mostra o desenvolvimento dos produtos de hidratação em função do tempo de cura, evidenciando a decomposição da etringita e formação de monossulfoaluminato de cálcio após 28 dias, bem como o aumento dos teores

de gel CSH e de portlandita. A relação entre o volume total de sólidos e o volume de poros depende da razão água/cimento da mistura e do estágio de hidratação. Observa-se que a mesma é menor com o decorrer da hidratação [8].

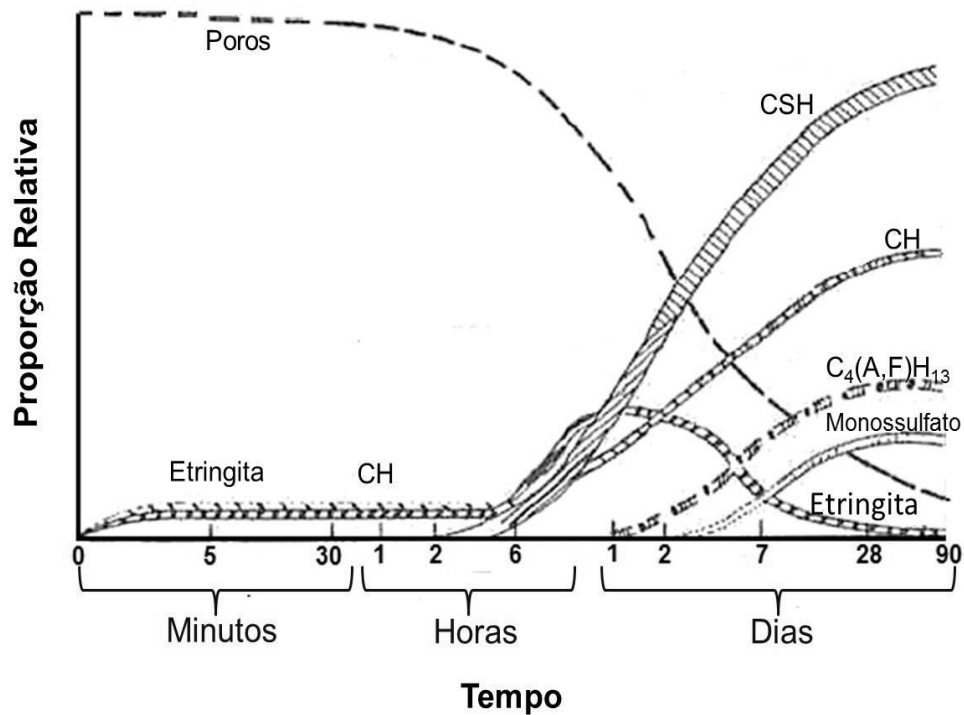


Figura 3.4: Formação dos produtos de hidratação com o tempo em um cimento Portland [8].

Após a cura, as estruturas de cimento Portland adquirem uma alta resistência mecânica, que permite a construção de obras complexas como prédios, pontes, entre outras. A resistência às intempéries e aos meios deteriorantes que essas estruturas apresentam depois de curadas determina o tempo de vida útil e a durabilidade de concretos e argamassas, que será detalhada na secção seguinte.

### 3.4 Durabilidade

As estruturas de cimento Portland tiveram sua aplicação difundida em grande escala na primeira metade do século XX, atendendo a demanda pós-guerra. Foram desenvolvidos novos sistemas de produção com maior produtividade e menores custos durante o processo de fabricação.

No entanto, como os projetos eram executados sem o conhecimento necessário sobre os processos de deterioração, muitos casos relacionados a falhas prematuras foram relatados [14].

Nos EUA, o trabalho da *Report of National Materials Advisory Board* em 1987 descreveu que 235.000 pontes de concreto apresentavam problemas com deterioração da estrutura, algumas com menos de 20 anos de idade [14].

No Brasil, em 2007, no estádio de futebol da Fonte Nova/Bahia, um dos degraus da arquibancada cedeu durante uma partida. Segundo peritos, o estádio apresentava sinais de deterioração, pois os vergalhões de aço estavam expostos em diferentes pontos. Além disso, houve falhas de planejamento no formato da construção, a qual foi disposta de maneira a favorecer o acúmulo de líquidos e não apresentava capacidade de carga adequada para o número de pessoas especificado [28].

No Rio Grande do Norte/ Brasil, em 2011, a estrutura de uma cortina atirantada encontrava-se na iminência de um colapso, colocando em risco as pessoas que frequentavam o local. Os pesquisadores constataram que além de um mal planejamento da construção, a manutenção era negligenciada, havendo sérios danos causados por carbonatação [29].

Assim, o tema durabilidade vem recebendo grande atenção, uma vez que a compreensão dos mecanismos de deterioração pode ser considerada uma ferramenta a ser utilizada para minimizar o número de casos de falhas prematuras, proporcionando benefícios econômicos, ambientais e de segurança.

### 3.4.1 Causas de Deterioração

A deterioração de argamassas de cimento Portland é muito complexa, pois resulta da ação de vários processos.

Este trabalho apresenta foco na deterioração de argamassas e pastas por reações químicas, de modo que a revisão apresentada esteja concentrada neste tópico.

Os processos de deterioração por reações químicas envolvem geralmente, mas não necessariamente, reações entre componentes agressivos presentes no meio externo e os produtos de hidratação do cimento.

Os mecanismos de degradação podem ocorrer com formação de produtos expansivos, hidrólise dos produtos de hidratação e por contato da estrutura com um pH ácido.

### 3.4.2 Água como Agente de Deterioração

As águas marítimas e de rios podem conter quantidades significativas de cloretos, sulfatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio, os quais quando em contato com concretos e argamassas podem causar danos.

A água pura também é prejudicial, pois tende a hidrolisar os produtos de hidratação do cimento. A hidrólise ocorreria até que atingisse um estado de equilíbrio, porém, no caso de um fluxo de água contínuo isso não ocorre. A portlandita é o hidrato mais susceptível a lixiviação.

A propriedade de transporte de um fluido através de um sólido poroso é denominada permeabilidade e é governada pela estrutura de poros do material. Em uma estrutura de cimento Portland, essa propriedade muda continuamente, pois os poros e microfissuras do material passam por sucessivos ciclos de estreitamento e alargamento devido a interações físico-químicas que ocorrem entre o fluido e o sólido [25].

Ao adicionar agregados à pasta de cimento, a permeabilidade do sistema deveria diminuir, pois as partículas do agregado obstruiriam os canais

de fluxo dentro da matriz. No entanto, resultados experimentais indicam que isso não ocorre, pois as microfissuras presentes na zona de interface entre agregado e a pasta de cimento estabelecem interconexões que aumentam a permeabilidade do sistema [25].

Quando a difusão da água é facilitada, a estrutura torna-se mais susceptível a deterioração por águas agressivas ou ainda à hidrólise dos componentes da pasta hidratada. Dessa forma, medidas como a utilização de aditivos ao cimento são adotadas com o objetivo de tornar a estrutura o mais impermeável possível.

### **3.4.3 Ataque Ácido**

As edificações urbanas são construídas em ambientes cada vez mais agressivos. Os concretos utilizados em revestimentos de túneis para veículos, por exemplo, estão expostos a uma concentração de 1% de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), em contraste com 0,03% do ambiente rural [9]. Na presença de umidade, esse gás forma ácido carbônico, que pode reagir com os produtos de hidratação do cimento.

Como a pasta hidratada de cimento Portland apresenta um alto pH (em torno de 12), o contato com um meio ácido ocasiona instabilidade e aumento da porosidade, comprometendo as propriedades iniciais de um concreto ou argamassa [9,25].

A reação da pasta hidratada com soluções ácidas como ácido clorídrico, sulfúrico, acético e carbônico, entre outros, gera sais solúveis como cloreto de cálcio, acetato de cálcio e bicarbonato de cálcio, que são facilmente removidos por lixiviação [25].

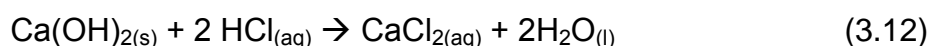
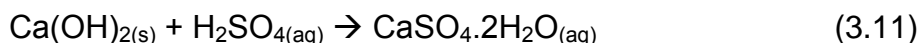
O ácido clorídrico é um ácido muito corrosivo que se ioniza totalmente em água (ácido forte) e que reage facilmente com uma estrutura cimentícia. As águas do mar e determinados efluentes industriais podem conter este ácido.

O ácido sulfúrico é ainda mais problemático por apresentar maior poder corrosivo. Este ácido pode ser encontrado em efluentes industriais, chuvas

ácidas e em determinados solos. A decomposição de matéria orgânica em esgotos e pântanos frequentemente leva a formação de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que também pode levar a formação de ácido sulfúrico por ação de bactérias [25].

A ação dessas soluções sobre as estruturas de cimento Portland ocorre por reação com os produtos de hidratação, sendo o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o componente mais susceptível da pasta hidratada [9,14,25,30].

A deterioração ocorre com a formação de sais que são facilmente lixiviados, expondo os outros componentes à degradação, como apresenta as equações abaixo [9,31]:



O ataque por ácido sulfúrico pode ainda ocorrer pela reação dos sulfatos com os componentes do cimento contendo aluminatos, formando produtos expansivos que podem provocar fissurações na estrutura. Estas reações serão discutidas posteriormente.

Apesar de não haver normas específicas para o ataque ácido em argamassas, há um grande número de pesquisas que estudaram o fenômeno.

O trabalho de Ghrici, Kenai e Meziane [32] avaliou a resistência ao ataque ácido e por sulfato em argamassas feitas com adição de pozolana natural. O ataque ácido foi realizado com imersão dos corpos de prova em soluções de ácido sulfúrico 1% e clorídrico 1% por 180 dias e renovação da solução a cada 15 dias. Observou-se que os cimentos com adição de pozolana natural se mostraram mais resistentes ao ataque.

O trabalho de Kenai, Ghrici e Said-Mansour [16] estudou a durabilidade de argamassas e concretos contendo cimentos com adição de pozolana natural e de filer de calcário. Os resultados mostraram que, frente ao ácido sulfúrico, a adição de filer de calcário ou de filer de calcário simultaneamente com



pozolana resultaram em um melhor desempenho. Já frente ao ácido clorídrico, a adição de pó de calcário resultou em um pior desempenho, enquanto que a de pozolana proporcionou o melhor resultado.

Bergamaschi [31] em sua dissertação de mestrado estudou o ataque ácido às argamassas de cimento Portland comum e com escória. Os ensaios foram realizados com soluções de ácido clorídrico, sulfúrico e acético  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  por 10 semanas. Os resultados mostraram que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é mais agressivo e que as argamassas preparadas com cimento com escória foram mais resistentes ao ataque.

Sensale [18] verificou que argamassas de cimento Portland parcialmente substituído por cinzas de casca de arroz como adição pozolânica se mostraram mais resistentes em relação ao cimento Portland comum quando submetidas à ação do ácido clorídrico 1% por 84 dias.

Portanto, adição em quantidades adequadas de materiais pozolânicos, calcário, entre outros aditivos é uma alternativa que pode ser utilizada para melhorar a resistência das estruturas de cimento Portland ao ataque ácido.

#### **3.4.4 Formação de Produtos Expansivos**

A deterioração por formação de produtos expansivos pode ocorrer por diferentes maneiras. A reação álcali-agregado, o ataque por sulfato, a hidratação retardada de CaO e MgO livres e a corrosão da armadura metálica do concreto são alguns exemplos de mecanismos de formação de produtos expansivos.

Em geral, após iniciadas, essas reações dificilmente são contidas, de modo que a prevenção ou o retardamento desse tipo de degradação são medidas que devem ser adotadas para se evitar falhas prematuras de estruturas de cimento Portland.

Neste trabalho, dar-se-á foco a expansão por ataque por sulfato porque se trata de um processo de deterioração muito comum na construção civil, que

é atenuado pela presença de um alto teor de óxido de ferro no cimento, conforme constatado no clínquer Portland desenvolvido com RB.

### 3.4.5 Ataque por Sulfato

Durante a hidratação do cimento Portland, cada fase se hidrata com uma cinética particular. A fase  $C_3A$  é extremamente reativa e libera um alto calor de hidratação, de modo que, para o retardamento da pega do cimento, faz-se necessária a adição de gesso. A quantidade adicionada deve ser em torno de 5% para cimento Portland, ocorrendo formação de etringita e posterior decomposição em monossulfato de cálcio, conforme mostrado pela Figura 3.4 [6,8,9].

Depois de curado, um concreto ou argamassa pode entrar em contato com uma fonte externa de sulfato, ocorrendo, novamente, a formação de etringita [33]. Como este componente é expansivo, o contato prolongado com estes íons pode ocasionar fissuração e perda da resistência mecânica.

O mecanismo deste tipo de degradação está relacionado com a fonte de sulfato, que pode ser  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $K_2SO_4$ , entre outras.

No caso do  $Na_2SO_4$ , a deterioração ocorre primeiramente por meio da reação com o  $Ca(OH)_2$ , formando de gipsita, conforme mostrado na equação abaixo:

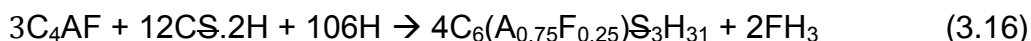


Parte da gipsita formada reage com a fase anidra remanescente  $C_3A$  ou com o monossulfato de cálcio, formando etringita, conforme representado pelas equações 3.14 e 3.15, respectivamente [34,35].





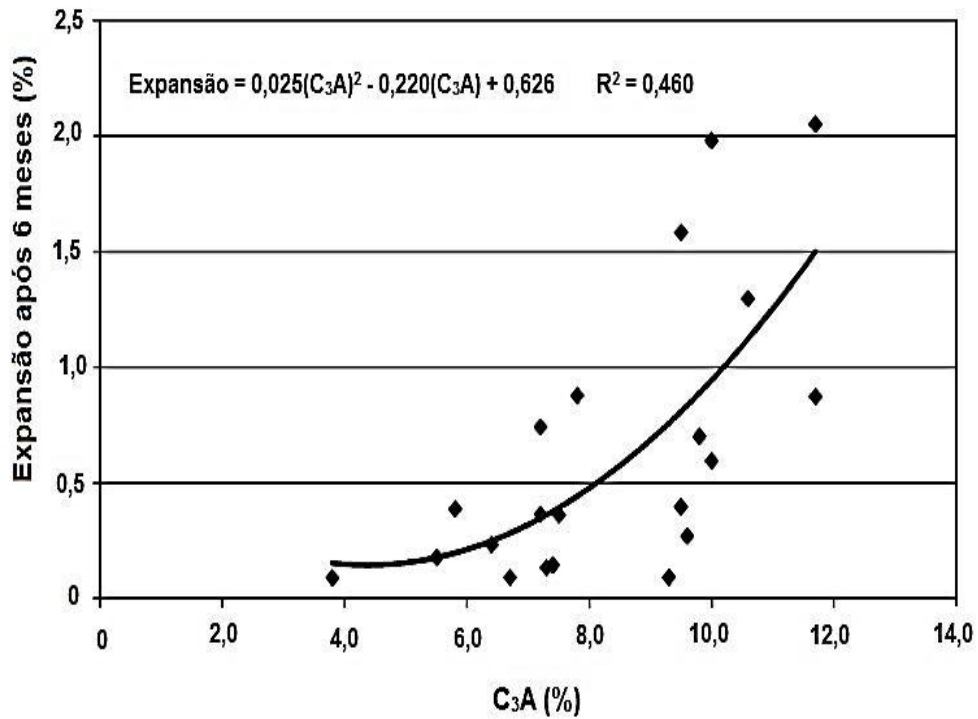
A fase  $C_4AF$  remanescente também reage com íons sulfato, formando etringita com parte do  $Al$  substituído por  $Fe$  conforme mostrado na equação abaixo [36]:



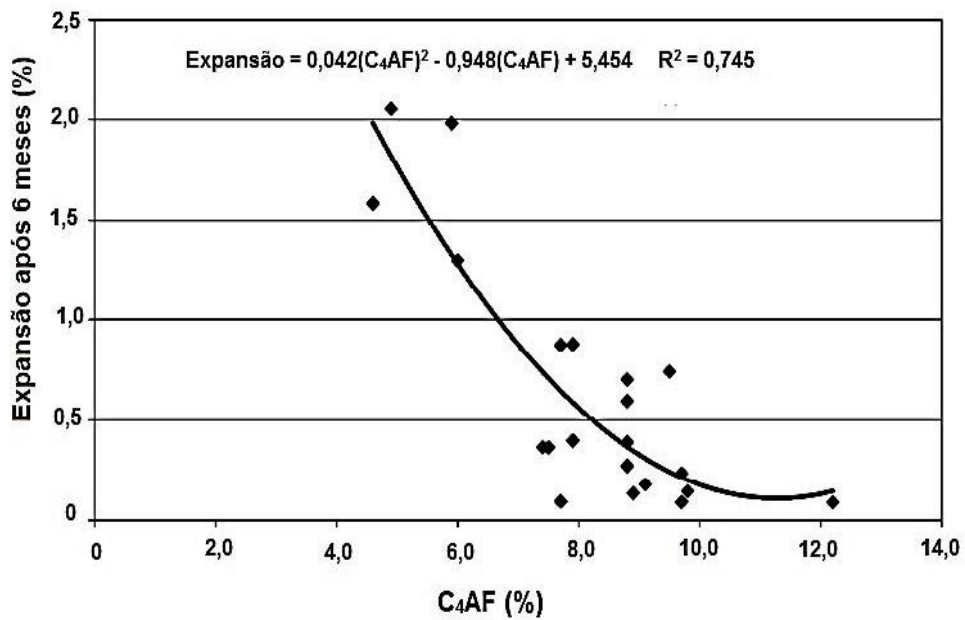
A dependência da susceptibilidade ao ataque por sulfato com a composição química do cimento foi estudada por Tikalky et al. [37]. A Figura 3.5 apresenta os gráficos do comportamento expansivo de cimentos com diferentes teores de  $C_3A$  (Figura 3.5.(a)) e de  $C_4AF$  (Figura 3.5 (b)).

Verifica-se que quanto maior a concentração de  $C_3A$  no cimento, maior é a expansão das argamassas submetidas ao ataque por sulfato, enquanto que o aumento no teor de  $C_4AF$  proporciona redução da expansão.

Isso acontece porque a formação de etringita em uma estrutura hidratada ocorre na solução básica dos poros (pH 12-13) pela reação dos íons sulfato com o complexo solúvel  $Al(OH)_4^-$ , conforme mostrado pela equação 3.9. Este componente é gerado pelo  $Al_2O_3$  das fases ou produtos de hidratação do cimento Portland em meio básico, devido ao caráter anfótero da alumina. No caso do  $Fe_2O_3$ , contudo, não há a formação de complexos solúveis nessas condições, uma vez que o mesmo não é solúvel em meio básico [28]. Devido a essa insolubilidade, a cinética da reação dos sulfatos com compostos contendo alumínio é significativamente mais lenta quando este é substituído por ferro. Assim, maiores teores de  $C_4AF$  melhoraram a resistência das estruturas a meios sulfatados, pois as mesmas demorariam mais para sofrer os efeitos negativos da formação de etringita (quando há fissuração) e apresentariam um maior tempo de vida útil, no qual as propriedades mecânicas ainda não tenham sido comprometidas [37].



(a)



(b)

Figura 3.5: Expansão ocorrida em corpos de provas, após 6 meses de ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para cimentos com diferentes teores de  $\text{C}_3\text{A}$  (a) e de  $\text{C}_4\text{AF}$ (b) [37].

A formação de etringita depende ainda do teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formado durante a hidratação. Verifica-se que cimentos com adição pozolânica tendem a ser mais resistentes ao ataque por sulfato, devido a menor concentração de portlandita, que é o componente necessário para formação de gipsita, conforme mostrado pela equação 3.13 [15-18,22,32].

Verifica-se ainda que materiais mais porosos e com maior permeabilidade são mais susceptíveis ao ataque por sulfato devido à facilitação da transporte da solução agressiva através da estrutura.

Vários trabalhos são encontrados na literatura com a finalidade de se compreender os mecanismos pelos quais o ataque por sulfato ocorre.

A ação do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$  sobre argamassas de cimento Portland foi estudada por Cohen, Santhanam e Olek [35] por meio de ensaios de expansão e avaliação do comportamento microestrutural. A Figura 3.6 mostra o comportamento expansivo de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio e de magnésio.

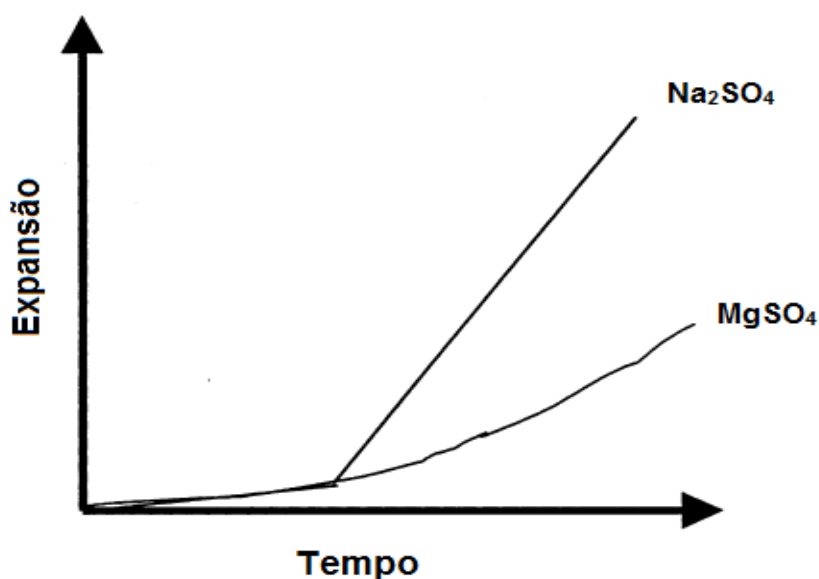


Figura 3.6: Expansão de argamassas submetidas a meios sulfatados [35].

Verifica-se que no ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  há dois estágios distintos durante a expansão das argamassas, enquanto que para o  $\text{MgSO}_4$  não se observa

essa divisão, confirmando que o mecanismo de ação dos sulfatos é dependente do tipo de sal utilizado para a avaliação.

O modelo de ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  descrito na dissertação de Rui Barbosa [34], proposto por Cohen [35], pode ser dividido em etapas. Na primeira etapa a solução agressiva se difunde através dos poros da estrutura. Em seguida, nas primeiras regiões atingidas, são formadas camadas de etringita e gipsita que preenchem os poros do material. Na terceira etapa, os poros são totalmente preenchidos pelos produtos expansivos formados, esgotando a capacidade de acomodação e criando tensões internas que são suportadas pela parte quimicamente inalterada do material. Com o decorrer do ataque, essas regiões não suportam mais as tensões e o material é fissurado. A continuidade do ataque ocorre pela reação dos sulfatos com os componentes da pasta hidratada de cimento facilitada pela fissuração, resultando em uma expansão apreciável da argamassa, conforme mostrado na Figura 3.6.

A Figura 3.7 apresenta as regiões formadas em uma argamassa de cimento Portland submetida ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por um tempo determinado.

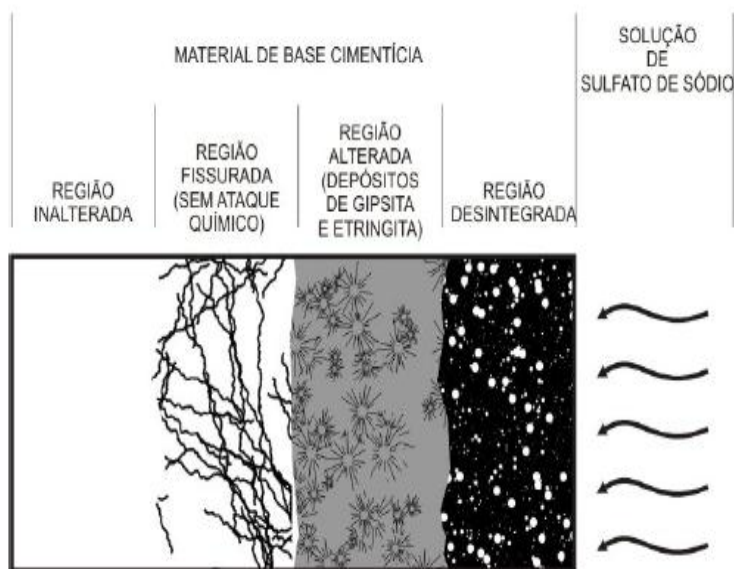


Figura 3.7: Modelo de ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [34,35,39].

Portanto, a avaliação microestrutural da deterioração por sulfato pode ser realizada analisando-se uma seção transversal no corpo de prova que sofreu o ataque.

Ghrici, Kenai e Meziane [32] avaliaram a resistência ao ataque por sulfato de argamassas de cimento Portland comum contendo diferentes concentrações de pozolana natural. A avaliação foi realizada por medidas de compressão uniaxial dos materiais submetidos a uma solução 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Observou-se um aumento inicial da resistência devido ao preenchimento dos poros. A partir de um determinado período houve uma queda na resistência mecânica, provavelmente, decorrente da fissuração por expansão da etringita formada. Nos materiais com adição de pozolana com teores de adição acima de 20%, imersos por 180 dias e avaliados a cada 30 dias, essa queda não chegou a ser observada, indicando que houve um aumento da resistência ao ataque por sulfato quando se adiciona materiais pozolânicos aos cimentos.

Kenai, Ghrici e Said-Mansour [16], estudaram o ataque por sulfato em argamassas contendo pozolana natural e filer de calcário. Os ensaios foram feitos com uma solução de 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , avaliando-se a expansão dos corpos de prova. Observou-se que as argamassas contendo filer de calcário e pozolana apresentaram menor expansão do que as de cimento Portland comum. Neste caso, também há uma redução da permeabilidade do material devido à ação do filer, o que, somado ao efeito pozolânico, dificulta a penetração de íons sulfato e melhora o desempenho das argamassas.

O trabalho de Chateveera e Lertwattanakul [17] também avaliou o ataque por sulfato em argamassas. Foram preparados corpos de prova de cimento Portland comum contendo cinza de casca de arroz como adição pozolânica nas quantidades de 10, 30 e 50% em massa. Os ensaios foram realizados por meio das análises de expansão e de resistência mecânica. Observou-se que a perda de resistência mecânica para os materiais imersos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diminuiu conforme se aumentou a quantidade da adição. Isso porque a reação pozolânica ocorreu de maneira eficiente, reduzindo os teores de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . No caso da solução de  $\text{MgSO}_4$ , a perda de resistência foi maior conforme se aumentou o teor de adição. Isso ocorre porque o mecanismo de

ataque por esta solução consome CSH, o qual é formado em maior quantidade pela reação pozolânica.

Assim, verifica-se que a utilização de adições aliada a baixos valores de razão água/cimento, proporciona uma melhor compactação das estruturas de cimento Portland, tornando-as menos permeáveis e mais resistentes ao ataque por sulfato. Observa-se também que os teores de  $C_3A$  e  $C_4AF$  podem ser controlados durante o processamento do clínquer, a fim de melhorar a resistência a este tipo de deterioração.

### 3.4.6 Métodos de Análise

Os ensaios para análise do ataque por sulfato são especificados por normas nacionais e internacionais.

A ASTM C1012, por exemplo, é uma norma para a avaliação do ataque por sulfato em argamassas [40]. Para esta avaliação, são preparadas argamassas com cimento e areia na proporção 1:2,75 e razão água/cimento de 0,485. Devem ser moldados dois tipos de corpos de prova: prismáticos, com dimensões 25mm x 25mm x 285 mm, e cúbicos com dimensões 20 mm x 20 mm. As amostras devem permanecer curando por 24 horas em água a 35°C para depois serem desmoldadas. Após esse período, as argamassas permanecem curando em água saturada com cal até que a resistência à compressão uniaxial alcance valores de no mínimo 20 MPa (avaliação pelos corpos de prova cúbicos). O comprimento inicial dos corpos de prova prismáticos é, então, verificado e os mesmos são imersos em uma solução preparada com 50g de  $Na_2SO_4$  em 900 mL. A medida do comprimento instantâneo é realizada após 1, 2, 3, 4, 8, 13 e 15 semanas de imersão.

Outro método de análise bastante utilizado é o de Koch & Steinegger, desenvolvido por esses dois pesquisadores em Heidelberg na Alemanha. Neste método, são preparados corpos de prova prismáticos com dimensões 10mm x 10 mm x 60 mm, razão água/cimento 0,6 e traço (cimento:areia) 1:3,



que são estocados em um recipiente e pendurados por cordas na tampa: parte vai para a solução de sulfato e parte para água destilada. Para assegurar as mesmas condições entre as argamassas recomenda-se que as mesmas sejam curadas em água por 21 dias antes de serem imersas na solução de sulfato. O ataque é avaliado pela absorção de sulfatos pela argamassa (análise química da solução), medidas de resistência à flexão nos corpos de prova e pela avaliação visual dos mesmos [34,41-43].

Observa-se, no entanto, que por estes ensaios não há detalhes sobre as transformações químicas e microestruturais ocorridas durante a deterioração. Além disso, são necessárias quantidades apreciáveis de cimento para a análise dimensional (ASTM C1012), devido ao tamanho exigido dos corpos de prova. Dessa forma, métodos alternativos de análise que consomem menor quantidade de material e que forneçam informações detalhadas sobre as transformações ocorridas durante o ataque são muito importantes, em especial, para testes com cimentos produzidos em escala laboratorial.



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram realizados estudos com pastas e argamassas de cimentos preparados com um clínquer contendo RB como matéria-prima. Foram analisados os produtos de hidratação das pastas e a resistência à compressão uniaxial das argamassas após 28 dias de cura. Após esse período, avaliou-se a durabilidade por ensaios de ataque por sulfato de sódio, lixiviação em água e ataque ácido.

O ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em argamassas foi avaliado pela análise das variações de comportamento mecânico e microestruturais ao longo do tempo de ataque. A avaliação da variação de resistência mecânica foi feita com base em ensaios resistência à de compressão uniaxial, visto que a mesma já havia sido avaliada em outros trabalhos do mesmo projeto em condições de cura sem ataque, enquanto que a análise microestrutural foi feita por meio de micrografias da secção transversal das argamassas. As transformações químicas ocorridas durante o ataque foram caracterizadas pela realização de ensaios termogravimétricos e de difratometria de raios X em pastas após determinados períodos de imersão.

O ataque por ácido foi avaliado pelo monitoramento da perda de massa das argamassas expostas, separadamente, ao HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Por fim, o estudo de lixiviação em água com argamassas foi realizado para verificar se há liberação em grande quantidade de componentes danosos ao meio ambiente ou à saúde pública. Para isso, a solução contendo os íons lixiviados foi avaliada periodicamente por análise química.

O Fluxograma abaixo (Figura 4.1) mostra, esquematicamente, os procedimentos adotados para o desenvolvimento deste trabalho e as seções seguintes detalham cada procedimento.

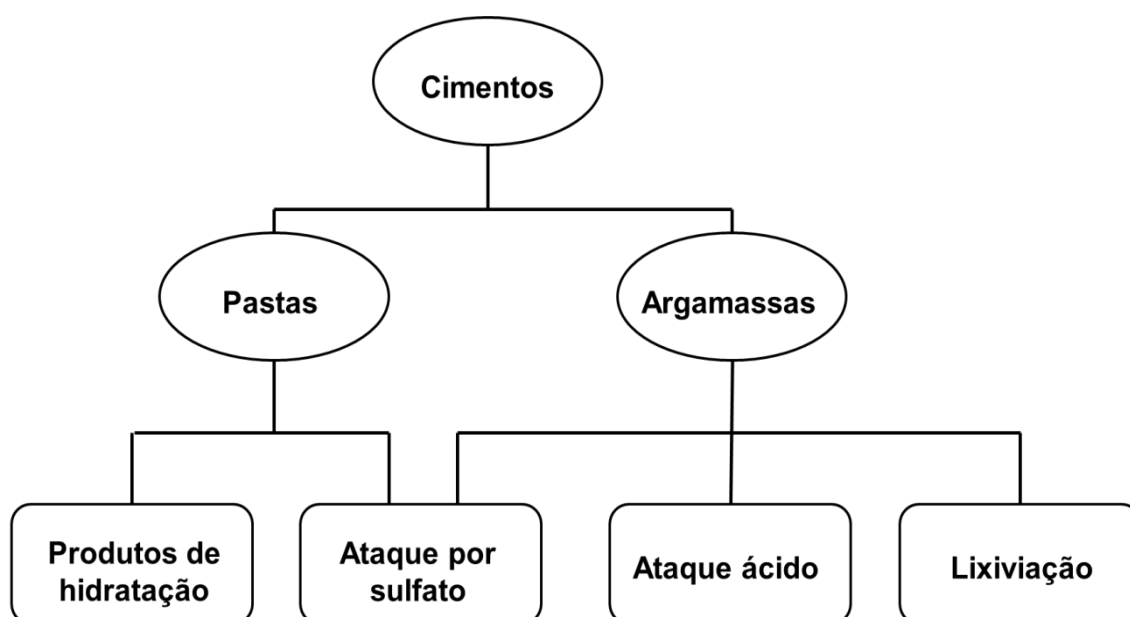


Figura 4.1: Fluxograma com o procedimento experimental geral adotado.

#### 4.1 Materiais Analisados

Neste trabalho, os ensaios foram realizados com um cimento do tipo Portland denominado All que foi sintetizado no Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) da UFSCar a partir de um clínquer contendo 13% em massa de RB filtro-prensado proveniente da Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas-MG. Foram utilizados como referência dois cimentos comerciais muito utilizados no Brasil: CPV-ARI e o CII-Z 32 (Votorantim). O CPV-ARI foi escolhido devido ao seu baixo teor de adição (de 0 a 5% de calcário), uma vez que o cimento Portland comum CPI (sem adição) é raramente encontrado. O CII-Z 32 foi utilizado porque é produzido em grande escala no Brasil, sendo de grande interesse pelo seu potencial de incorporar grandes quantidades de RB.

Para gerar o cimento All, adicionou-se 5% em massa de gesso (Juntalider) ao clínquer. Considerando a importância em se utilizar adições no cimento para melhoria na durabilidade e redução do teor de clínquer no cimento, foram realizados ensaios com adição de microssílica (Microsil) como adição pozolânica. A quantidade adicionada tomou como base o CII-Z, que

contém de 6 a 14% de pozolana. O cimento gerado com adição de microsilica foi denominado Allm, e foi preparado com adição ao clínquer de 8% de microsilica, além de 5 % de gesso.

Os cimentos foram avaliados quanto a formação de fases por difratometria de raios X em um difratômetro Bruker modelo D8 FOCUS com radiação  $\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, varredura com passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), tempo por passo de 28s e intervalo de varredura de 5 a  $75^\circ$  ( $2\theta$ ). O clínquer utilizado para produzir o All e o Allm foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, a fim de se avaliar sua microestrutura, em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30.

A Tabela 4.1 apresenta a composição química de todos os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4.1: Análise Química dos materiais analisados

	<b>CPV- ARI</b>	<b>CPII-Z 32</b>	<b>Clínquer</b>	<b>Gesso</b>	<b>Microsilica</b>
<b>CaO</b>	61,5	57,3	65,0	32,7	0,3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	15,4	16,5	18,0	4,7	97,6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,3	3,0	4,7	0,25	0,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,0	3,6	5,0	0,08	0,2
<b>SO<sub>3</sub></b>	5,7	6,6	-	31,5	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,5	0,5	3,0	0,01	0,5
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,8	0,8	-	0,02	0,6
<b>CO<sub>2</sub></b>	4,1	5,4	-	-	-
<b>MgO</b>	5,2	5,5	-	8,0	0,6
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,1	0,2	-	-	0,1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,2	0,3	1,1	0,01	-
<b>MnO</b>	0,1	0,1	0,1	-	-
<b>SrO</b>	0,1	0,2	0,3	-	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	0,1	-	-
<b>LOI</b>	-	-	2,7	22,13	-

## 4.2 Estudos com Argamassas

Foram preparados diferentes corpos de prova de argamassa, como mostra a Figura 4.2, de acordo com o tipo de ensaio realizado.



Figura 4.2: Corpos de prova utilizados para ensaios de: A) Resistência a compressão uniaxial; B) Ataque ácido; C) Porosidade aparente, lixiviação e porosimetria de mercúrio.

O procedimento adotado para a avaliação da durabilidade das argamassas está apresentado em um fluxograma na Figura 4.3, indicando também o tipo de corpo de prova utilizado para cada ensaio, tomando-se a Figura 4.2 como referência

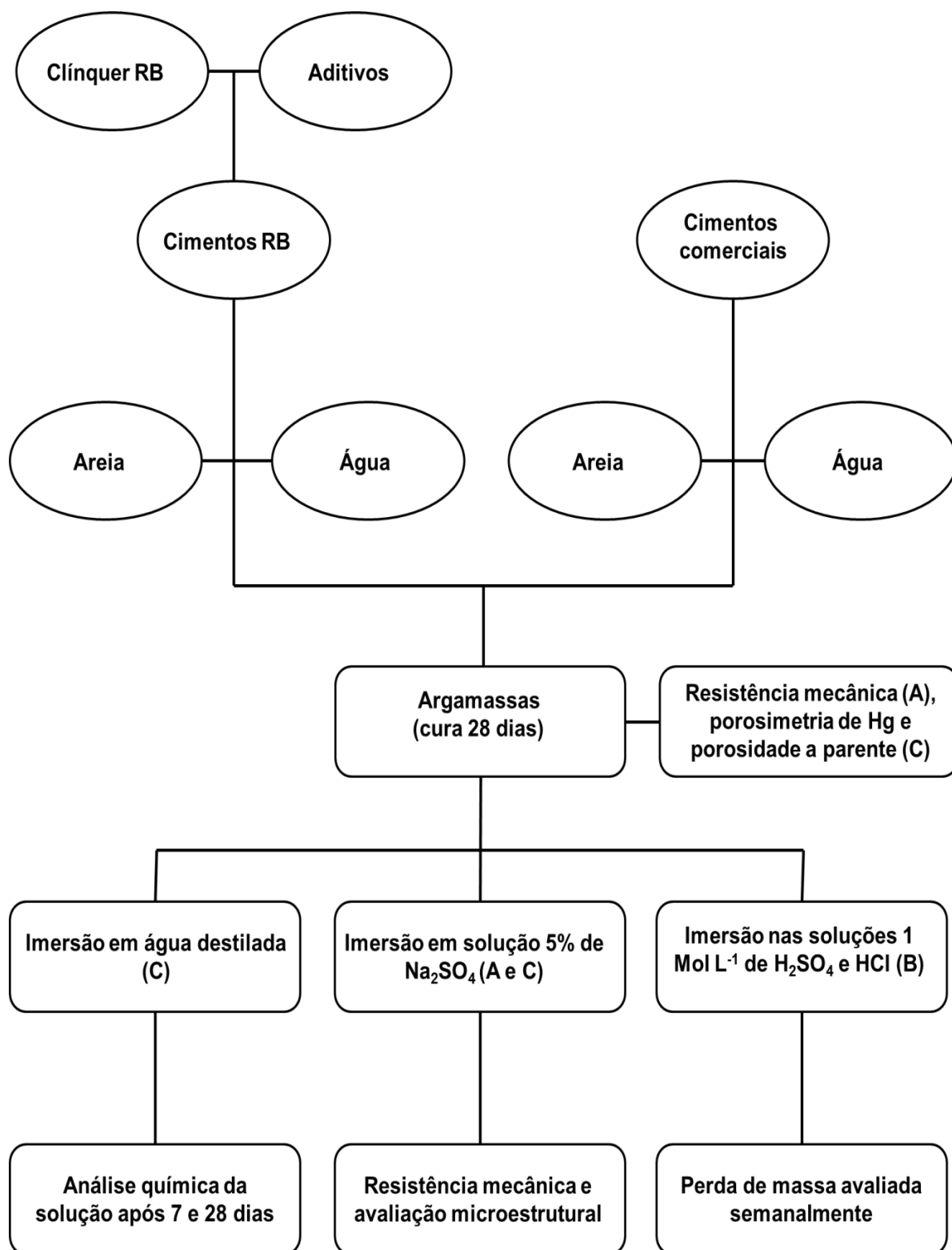


Figura 4.3: Fluxograma com o procedimento experimental adotado para os estudos com argamassas, em que A, B e C referem-se à Figura 4.2.

Para todos os ensaios, as argamassas foram preparadas com razão água/cimento igual a 0,48 e cimento:areia (traço) de 1:3, sendo a homogeneização feita com auxílio de um misturador planetário.

Primeiramente, corpos de prova foram moldados, em uma mesa vibratória, com altura de 45 mm e diâmetro de 22,5 mm (Figura 4.2, indicação A) para avaliação da resistência à compressão uniaxial e outros com dimensões de 20 mm x 20 mm (Figura 4.2, indicação C), para realização de ensaios de porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros. A desmoldagem foi feita após 24 horas e as amostras permaneceram curando em ambiente hermético saturado de umidade por 28 dias a 23°C. Esse ambiente foi criado por meio de um recipiente contendo copos parcialmente preenchidos de água e papel, fechado com um saco plástico e fita adesiva. Após esse período, foram realizados testes de resistência à compressão uniaxial, distribuição de tamanho de poros e porosidade aparente.

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial foram realizados segundo a norma ASTM-C133 [44], para 5 corpos de prova, em uma máquina de ensaios mecânicos MTS (Material Test System), série 810, com controle TestStar IIs, utilizando-se uma célula de carga de 50 kN e velocidade de aplicação de carga de 140 N/s.

A porosidade aparente das argamassas foi medida pelo princípio de Arquimedes, em 5 corpos de prova, porém, utilizando-se querosene para se evitar a continuidade da hidratação.

A distribuição de tamanho de poro, por fim, foi avaliada por porosimetria de mercúrio em um porosímetro Aminco USA, modelo 5000 psi.

Após essas caracterizações, os ensaios de durabilidade em argamassas foram realizados, conforme detalhado nas próximas seções.

#### **4.2.1 Ataque Ácido**

Os ensaios de resistência ao ataque ácido foram realizados segundo a norma ASTM C267 [45], que não especifica o tipo de solução agressiva, mas



determina as condições em que o ensaio deve ser realizado. Após serem curados em ambiente saturado de umidade por 28 dias a 23°C, três corpos de prova de cada argamassa com formato cilíndrico e dimensões 25 mm x 25 mm (Figura 4.2, indicação B) foram imersos, separadamente, nas soluções de ácido sulfúrico e clorídrico, ambas com concentração de 1 mol L<sup>-1</sup> a uma temperatura de 23°C. Semanalmente, as soluções ácidas foram renovadas e os corpos de prova lavados com água destilada e secados para serem pesados, avaliando-se a perda de massa.

#### **4.2.2 Lixiviação em Água**

Para a avaliação da lixiviação por água, utilizaram-se corpos de prova cilíndricos de argamassa com dimensões de 20 mm x 20 mm (Figura 4.2, indicação C), curados em ambiente saturado de umidade por 28 dias a 23°C.

Três corpos de prova de cada argamassa foram imersos, separadamente, em 250 mL de água destilada para cada tempo de lixiviação. A análise química da água foi realizada após 7 e 28 dias de imersão em água, no laboratório central da Alcoa Alumínio S.A., Poços de Caldas-MG, em um espectrofotômetro com plasma indutivamente acoplado (ICP) modelo 5300 DV-ICP e marca Perkim Elmer.

#### **4.2.3 Ataque por Sulfato de Sódio**

O ataque por sulfato foi avaliado da variação da resistência à compressão uniaxial e da microestrutura em função do tempo de ataque.

Os corpos de prova de argamassas curados por 28 dias em ambiente saturado de umidade a 23°C foram imersos em uma solução de 5% em massa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A renovação da solução foi realizada a cada 28 dias. Os testes de resistência à compressão uniaxial, em 5 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 22,5 mm x 45 mm (Figura 4.2, indicação A), foram realizados

após 28, 56 e 112 dias de ataque. A avaliação das transformações microestruturais foi realizada nestes mesmos períodos, mas em corpos de prova cilíndricos com dimensões de 20 mm x 20 mm (Figura 4.2, indicação C), por meio da análise da secção transversal dos mesmos em um estereomicroscópio Zeiss AxioCam ERc 5s, modelo Stemi 2000-c. Para algumas amostras foram realizadas também análises por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio FEI-Inspect modelo S50.

### **4.3 Estudos em Pastas**

O Fluxograma apresentado na Figura 4.4 mostra os procedimentos adotados para os estudos realizados com pastas. É importante observar que a caixa “cimentos” se refere tanto aos preparados com o clínquer contendo RB como para os comerciais utilizados como referência.

Foram preparadas pastas de cimento com razão água/cimento igual a 0,5 [34], que foram curadas em ambiente saturado de umidade por 28 dias a 23°C para o estudo dos produtos de hidratação. Após esse período, as pastas foram imersas em uma solução 5% em massa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para avaliação dos produtos formados após 7 e 28 dias de exposição.

A cura e o ataque por sulfato foram interrompidos por imersão da pasta por 1 hora em acetona, seguido de secagem em estufa a 50°C por 24 horas.

Em seguida, as amostras foram moídas até passarem integralmente na malha de 325 Mesh para realização das análises de difratometria de raios X (DRX) e termogravimétricas (DSC/ATG).

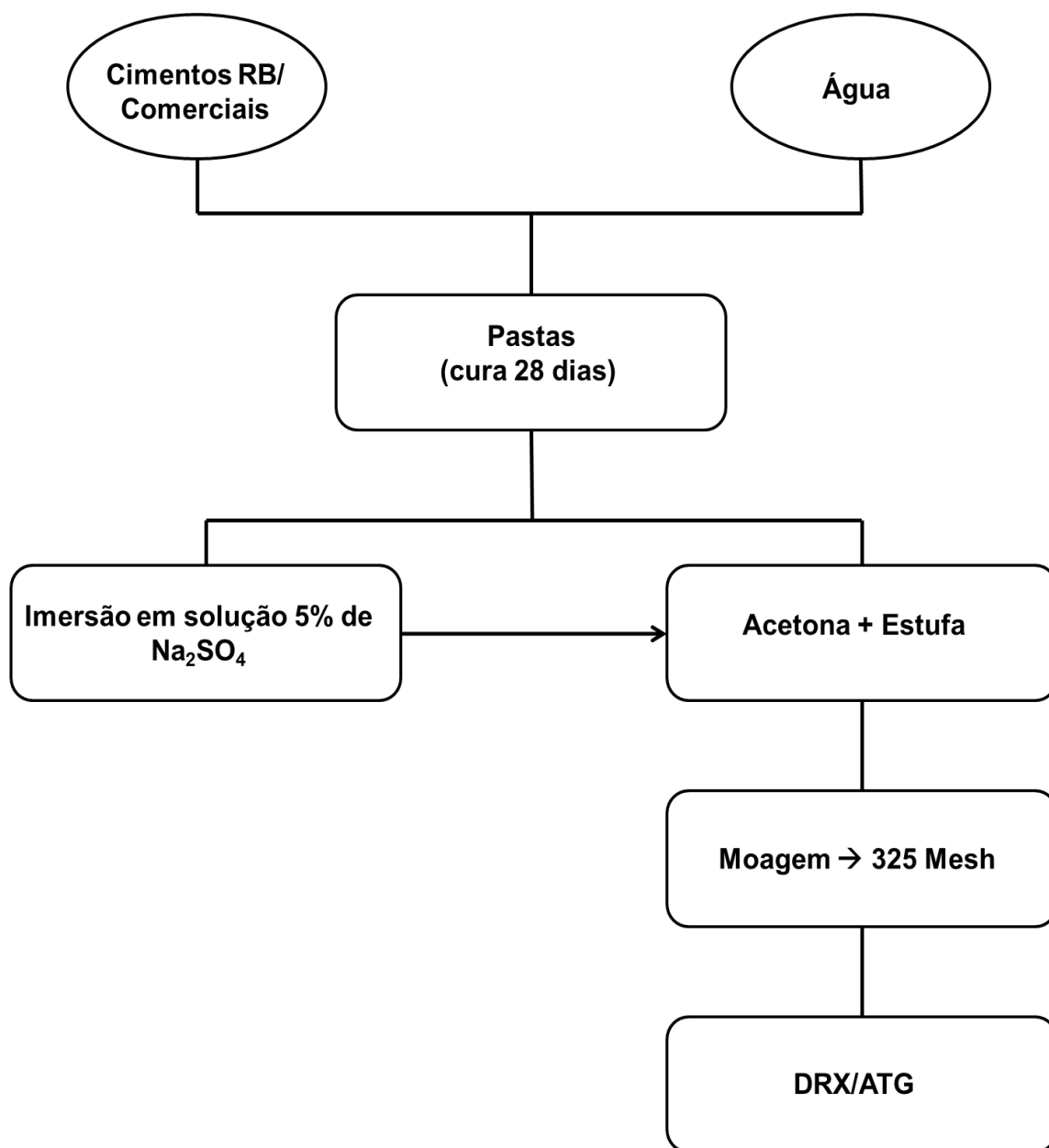


Figura 4.4: Fluxograma do procedimento experimental adotado para os estudos com pastas.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 FOCUS com radiação  $\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), tensão de 40kV, varredura com passo de  $0,02^\circ (2\theta)$ , tempo por passo de 28s e intervalo de varredura de  $5$  a  $75^\circ (2\theta)$ .

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento da marca Netzsch modelo STA449 F3 Jupiter, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$

por minuto de 25°C até 800°C e um fluxo de ar sintético (aproximadamente 20% de O<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub>) de 20 mL/min.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos Cimentos

Os cimentos estudados neste trabalho foram caracterizados por DRX para identificação de suas fases. Como mostra a Figura 5.1, foi possível identificar, em todos os materiais, as principais fases de um cimento Portland:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ , confirmando que o RB pode ser utilizado como matéria-prima para produzir cimentos do tipo Portland. Para cimentos sintetizados, observa-se que há uma fase  $C_3A$  com estrutura ortorrômbica, contendo sódio incorporado na rede em solução sólida, que foi preferencialmente formada devido ao alto teor deste elemento nas matérias-primas utilizadas, destacando-se o RB [46,47].

Nas referências comerciais, os picos referentes à calcita ( $CaCO_3$ ) são intensos devido a adição de filler de calcário (Tabela 3.2). Outro pico observado apenas para os cimentos CPV-ARI e CPII-Z 32 é o referente ao  $MgO$ , provavelmente, devido ao tipo de calcário utilizado para fabricação dos mesmos. Para o All e Allm, não se observou o pico relativo ao gesso, devido ao limite de detecção do DRX que é de 5% (exatamente a quantidade adicionada). Para as referências comerciais, verificou-se que o gesso adicionado se encontra em maior quantidade e é composto por uma mistura de dois tipos: sulfato de cálcio hemi-hidratado e di-hidratado.

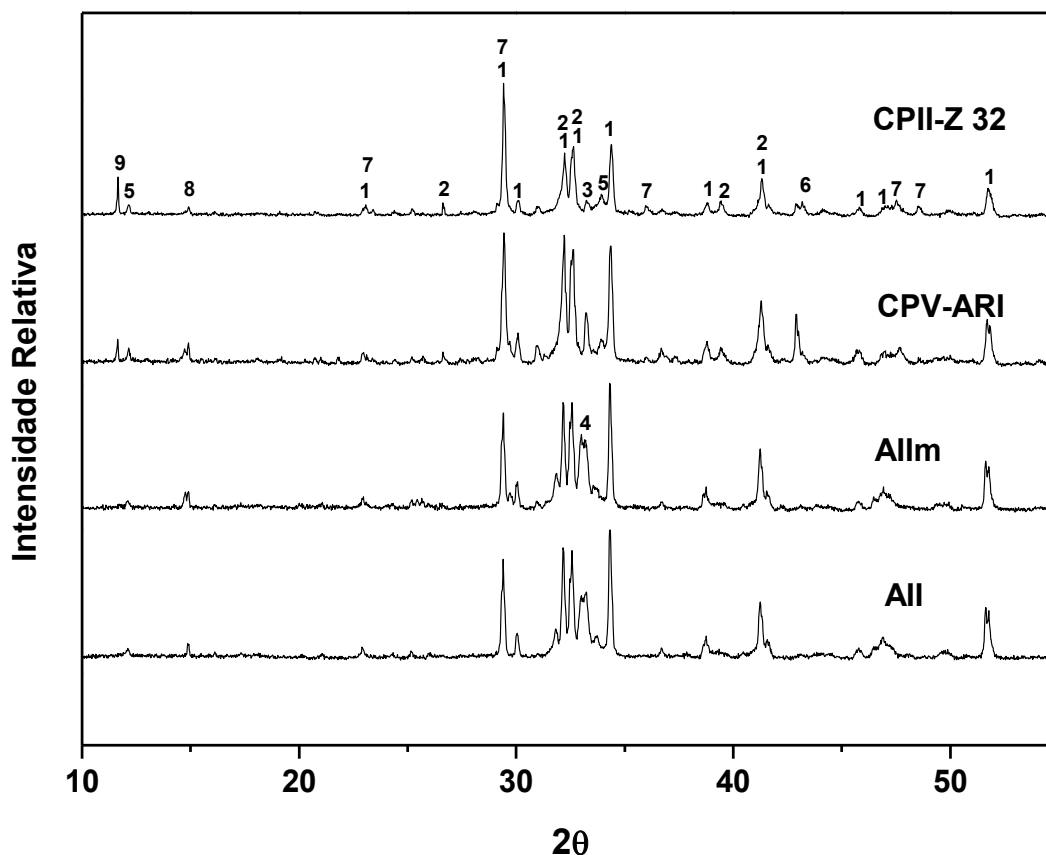


Figura 5.1: Difratogramas de raios X dos cimentos analisados All, Allm, CPV-ARI e CII-Z, sendo: 1-  $C_3S$ , 2-  $C_2S$ , 3-  $C_3A$ , 4-  $NaC_3A$ , 5-  $C_4AF$ , 6-  $MgO$ , 7 -  $CaCO_3$ , 8-  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ , 9-  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ .

As fases anidras do cimento, ao entrar em contato com a água, dão origem aos hidratos que conferem rigidez e consolidam as propriedades de uma estrutura de cimento Portland. Por meio das técnicas de DRX e ATG foi possível caracterizar a formação destes produtos de hidratação, conforme detalhado a seguir.

Os difratogramas das pastas de cimento Portland curadas por 28 dias estão apresentados na Figura 5.2 e mostram que os picos referentes à alita ( $C_3S$ ) deram origem aos de portlandita ( $Ca(OH)_2$ ). A belita ( $C_2S$ ), contudo, ainda está presente em função de sua menor reatividade.

Para o CII-Z 32 e CPV-ARI, verifica-se a presença de gesso di-hidratado e de outros componentes que não hidrataram, tais como  $MgO$  e  $CaCO_3$ .

Para os cimentos All e Allm, verifica-se a presença da fase anidra  $\text{NaC}_3\text{A}$  ortorrômbica e a ausência de etringita, enquanto que, para as referências comerciais, há etringita e não se observa a fase  $\text{C}_3\text{A}$ , que, neste caso, tem a estrutura cúbica. A hidratação dessas fases ocorre na presença de água e gesso, conforme mostrado pelas equações 3.9 e 3.10.

Dessa forma, esses resultados indicam que a reatividade da fase ortorrômbica com a água, na presença de gesso, é menor do que a do  $\text{C}_3\text{A}$  cúbico. Este estudo já foi realizado por outros autores e os resultados são controversos. Uma correlação entre o calor de hidratação e cinética foi apresentada no livro de Taylor, que constatou que a cinética de hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  contendo Na, para os primeiros 3 dias de hidratação é mais lenta do que a do  $\text{C}_3\text{A}$  cúbico [7]. O Trabalho de Stephan e Wistuba [48], contudo, mostrou que a cinética de hidratação da fase  $\text{NaC}_3\text{A}$  é mais rápida, na presença de gesso, para as primeiras idades.

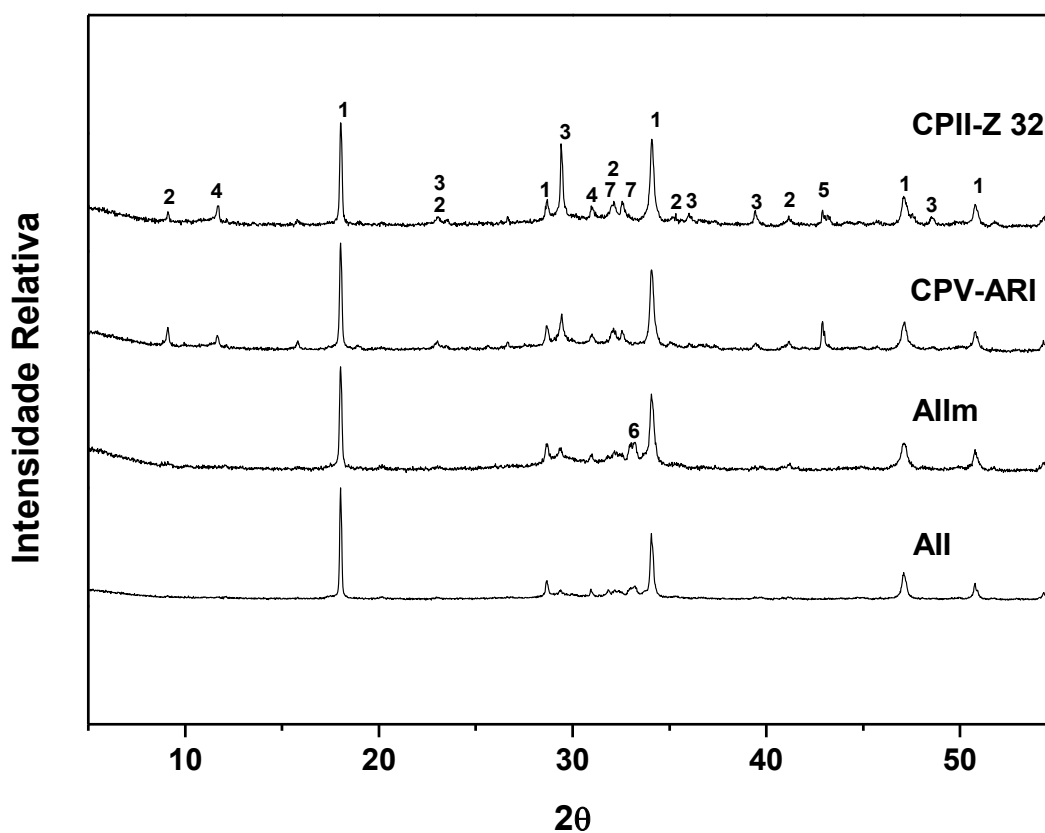


Figura 5.2: Difrátogramas de raios X das pastas dos cimentos analisados curadas por 28 dias, sendo: 1-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômbico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ .

É necessário considerar ainda que outros metais podem estar em solução sólida com a fase  $C_3A$ , alterando significativamente a reatividade da mesma, como mostra a Tabela 5.1 [48]. Observa-se que o  $C_3A$  tem uma alta capacidade de incorporar  $Fe$ , o qual está em alta concentração no RB.

Tabela 5.1: Concentrações limites (em % massa) de óxidos em solução sólida no  $C_3A$  [47,48]

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>
<b>Mínimo</b>	3,1	2,9	0	0,2	0,2
<b>Máximo</b>	6,6	8,3	2,1	4,6	3,85

O  $Fe_2O_3$ , durante a síntese do clínquer, reage para formação de  $C_4AF$ . Quando há excesso deste óxido, contudo, pode haver a sua incorporação por outras fases, tendo o  $C_3A$  uma grande capacidade de formar solução sólida, como indicado pela Tabela 5.1. Uma maneira eficiente de constatar a distribuição dos elementos no clínquer é por análise da microestrutura, conforme apresenta a Figura 5.3. Observam-se partículas de silicatos de cálcio (belita e alita) dispersas em uma fase intersticial, que é composta por  $C_3A$  e  $C_4AF$ , como já indicado na Figura 3.1.



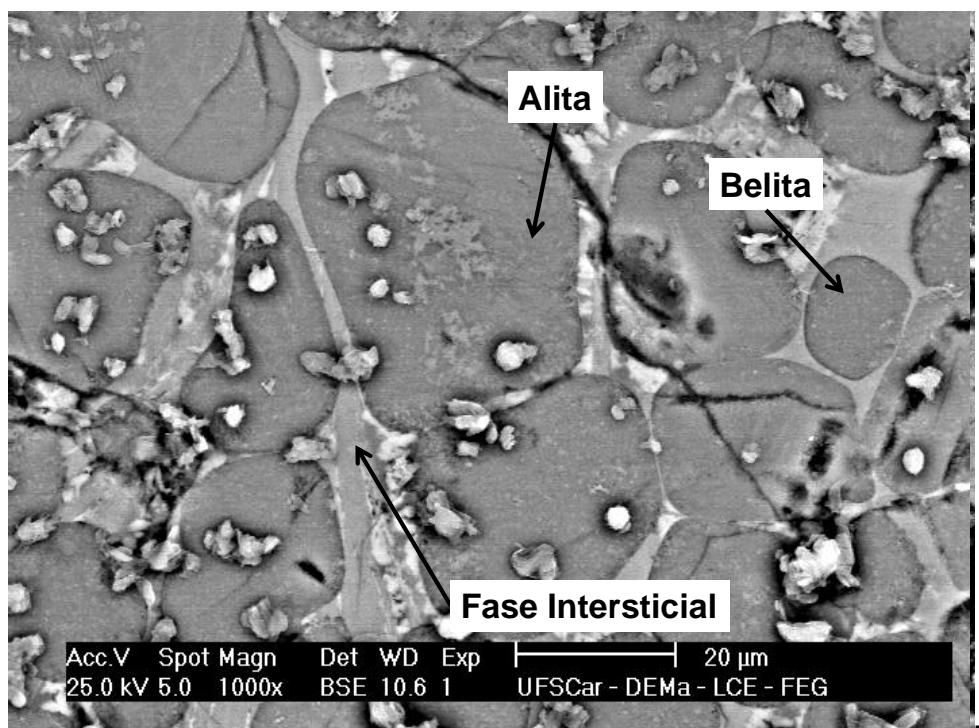


Figura 5.3: Micrografia do clínquer sintetizado com RB utilizado para produzir os cimentos All e Allm.

Para identificar como os elementos estão distribuídos, realizou-se o mapeamento dos mesmos, como apresenta a Figura 5.4. Verifica-se que o *Al* e o *Fe* estão, majoritariamente, na fase intersticial, compondo o  $C_3A$  ou  $C_4AF$ . Os picos de difração de raios X relativos ao  $C_4AF$ , contudo, não foram tão intensos quanto os referentes ao  $NaC_3A$ , para os cimentos preparados com este clínquer (Figura 5.1), indicando que o *Fe*, além de formar a fase ferrita está sendo incorporado pelo  $C_3A$ .

A incorporação de *Fe* pelo  $C_3A$  diminui muito sua reatividade com a água, na presença de íons sulfato (gesso), conforme já estudado por Stephan e Wistuba [48]. Isso ocorre porque a reação para formação de etringita se dá em meio aquoso, com a solubilização dos óxidos do  $C_3A$  na solução básica nos poros da pasta hidratada de cimento Portland e posterior reação com os íons sulfato. Como o  $Fe_2O_3$  é insolúvel em meio básico, a cinética de reação se torna muito mais lenta.

Esta análise é de fundamental importância para a compreensão das transformações químicas ocorridas durante o ataque por sulfato, conforme será

apresentado na próxima seção, pois estes íons reagem preferencialmente com fases anidras e produtos de hidratação contendo alumínio, conforme mostrado na seção 3.4.5.

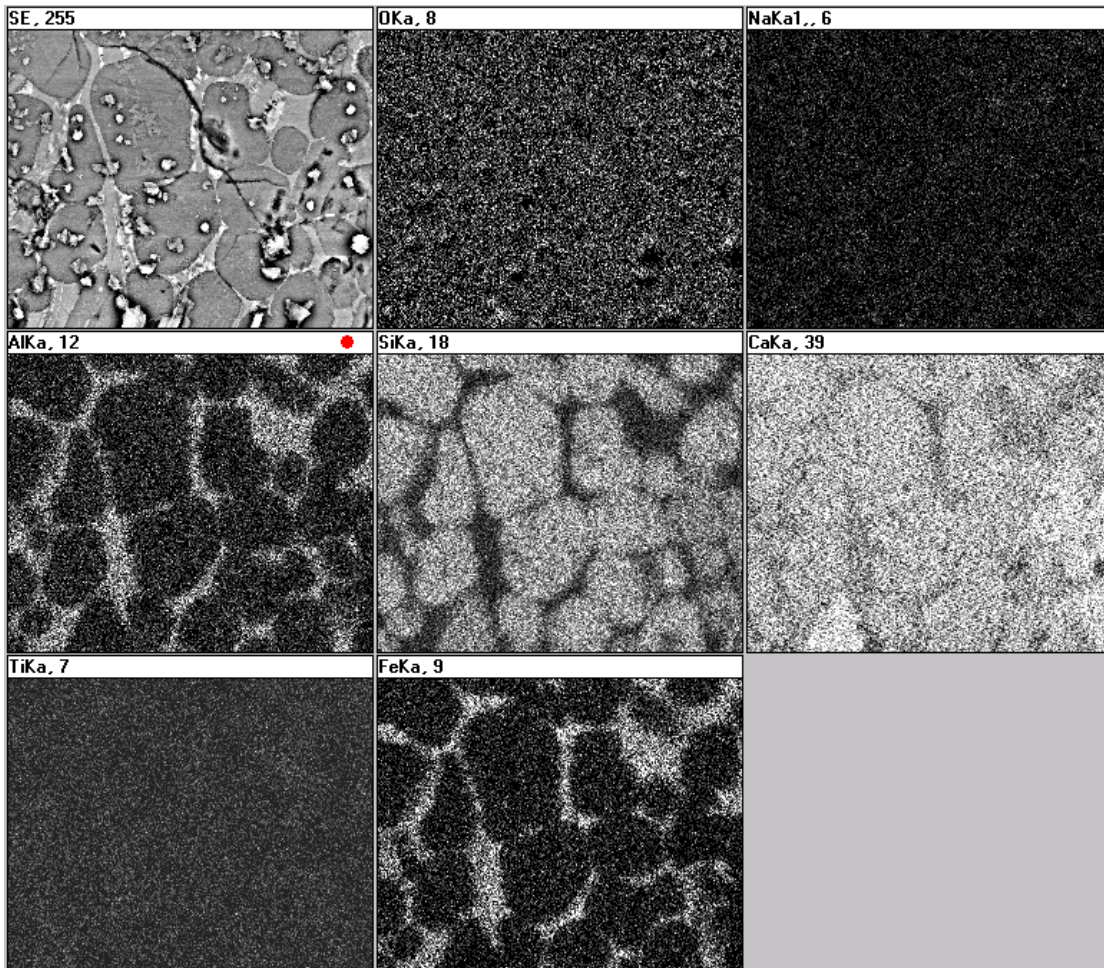


Figura 5.4: Mapeamento dos diferentes elementos na microestrutura do clínquer sintetizado com RB utilizado para produção dos cimentos All e Allm, referente a Figura 5.3.

Outra forma de caracterizar os produtos de hidratação é por análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG), como mostra a Figura 5.5. Entre 80°C e 200°C ocorre a decomposição do gel CSH e da etringita. As pastas de CPV-ARI apresentaram um segundo pico entre 140 e 180°C, devido à transição do sulfato de cálcio di-hidratado para hemi-hidratado [7]. Entre 400°C e 500°C há a desidratação da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e o pico

entre 650°C e 750°C é referente à descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ , que se encontra em maior quantidade para as referências comerciais devido à adição de filer de calcário a estes cimentos [8]. A decomposição do gesso não foi observada para os cimentos sintetizados porque o gesso adicionado já era o hemidratado, enquanto que para o CPV-ARI e CPII-Z 32 havia uma mistura dos dois (di e hemidratado). O calcário presente no All e Allm está em menor quantidade e, provavelmente, é proveniente do gesso adicionado, que contém este composto como impureza.

Para o All (Figura 5.5A), observa-se que a quantidade de CSH é relativamente baixa e que o teor de portlandita é alto. Isso pode ser prejudicial para as propriedades deste cimento, já que a portlandita não contribui para a resistência mecânica e é o produto de hidratação mais susceptível a deterioração. Com a adição pozolânica de microssílica, contudo, verifica-se, como mostra a Figura 5.5B, que houve aumento do teor do CSH e redução da quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Isso ocorreu devido a eficiente reação pozolânica, que atua no consumo de portlandita para formação de CSH, como mostra a equação 3.8. Dessa forma, espera-se que o desempenho mecânico e a durabilidade do cimento com adição de microssílica sejam superiores ao sem adição.

Para as referências comerciais foram observadas algumas diferenças em relação ao All e Allm. Além de um segundo pico referente ao tipo de gesso adicionado, o primeiro pico na DTG é mais estreito e deslocado para 120°C, como mostra a Figura 5.5C e D. Esse resultado é uma decomposição característica da etringita, a qual já foi constatada pelo DRX das pastas desses cimentos. Dessa forma, a formação de etringita durante a hidratação foi maior para os cimentos comerciais do que para os sintetizados com RB.

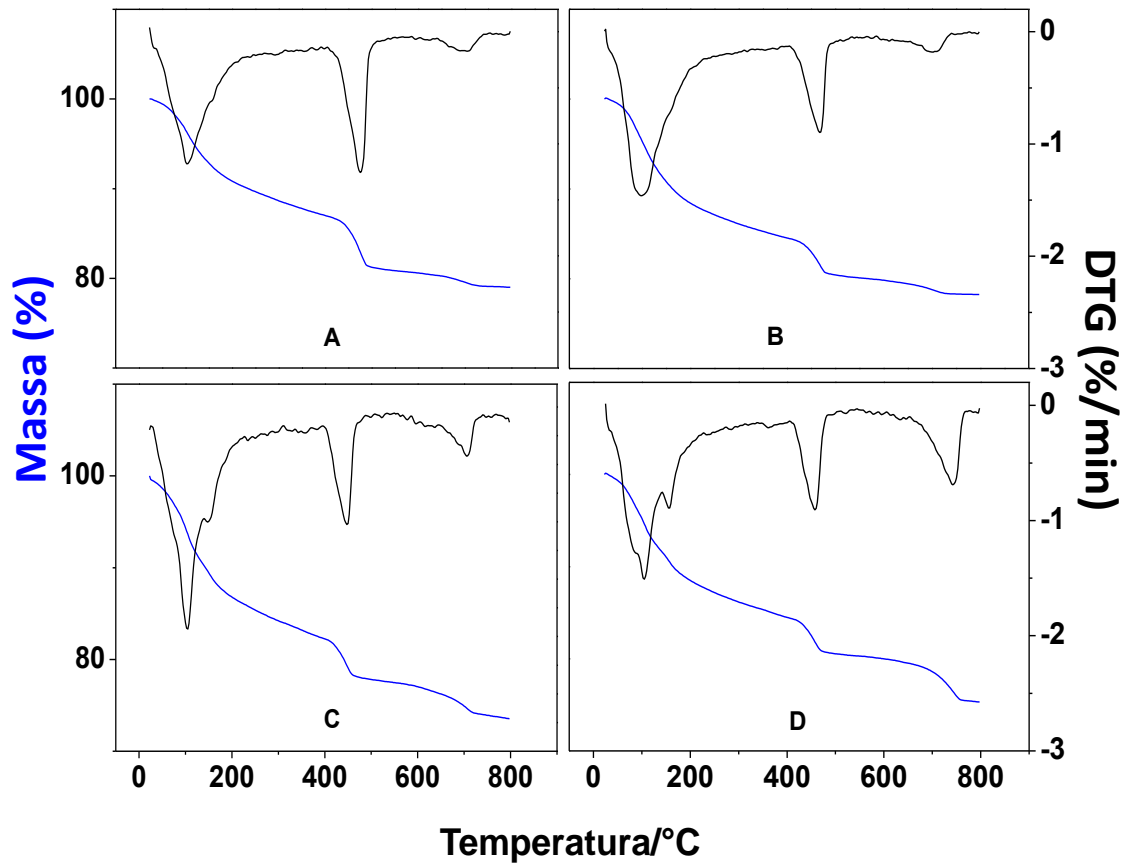


Figura 5.5: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimento Portland curadas por 28 dias, sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPII-Z 32.

Os produtos de hidratação de um cimento Portland proporcionam de resistência mecânica e permite as diversas aplicações para concretos e argamassas. Essas estruturas muitas vezes estão expostas a ação de meios que podem levar a sua degradação, como chuvas ácidas,  $\text{CO}_2$  entre outros. Portanto, a caracterização apresentada nesta seção é muito importante para se compreender os resultados de resistência mecânica, bem como os processos de deterioração, que serão apresentados nas próximas seções.

## 5.2 Ataque por Sulfato de Sódio em Pastas

O ataque por sulfato de sódio foi realizado em pastas com o objetivo de se avaliar a formação de componentes que podem comprometer o desempenho mecânico de uma estrutura hidratada de cimento Portland.

A Figura 5.6 apresenta os resultados de difratometria de raios X das pastas após 7 dias de imersão em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para os cimentos sintetizados, observa-se o surgimento de picos relativos à etringita, enquanto que, para o CPV-ARI e CII-Z 32, houve um aumento da intensidade dos mesmos. Isso ocorreu devido à reação dos íons sulfato com os produtos de hidratação e fases anidras remanescentes do cimento, conforme mostrado pelas equações 3.14, 3.15 e 3.16. Outras fases foram encontradas ainda anidras como  $\text{MgO}$ , e  $\text{CaCO}_3$ , indicando que as mesmas são inertes ou muito pouco reativas com a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

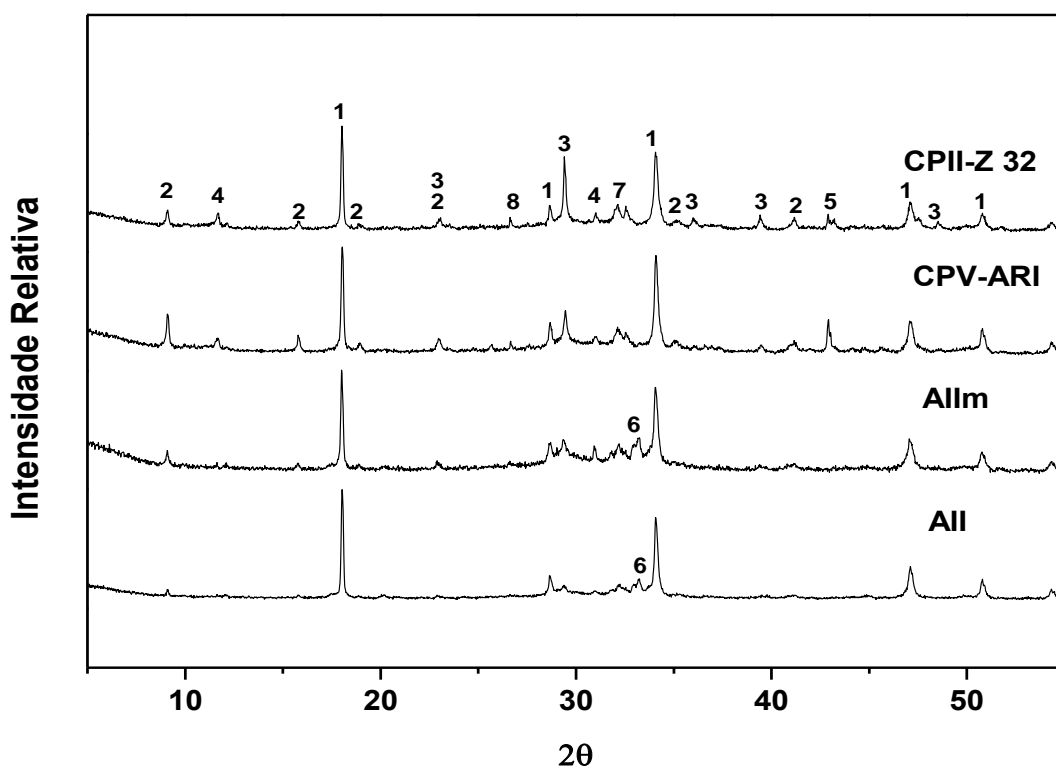


Figura 5.6: Difratogramas de raios X das pastas de cimento Portland após 7 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: 1-  $\text{Ca(OH)}_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ , 8- Quartzo.

Foram realizadas também análises termogravimétricas nas pastas submetidas ao ataque por sulfato, como apresenta a Figura 5.7.

Para todos os materiais houve formação de etringita, indicada pelo pico mais estreito e deslocado para 120°C na DTG [7]. Para o CPV-ARI, confirmando os resultados de DRX, observa-se maiores teores deste hidrato, em relação aos outros cimentos.

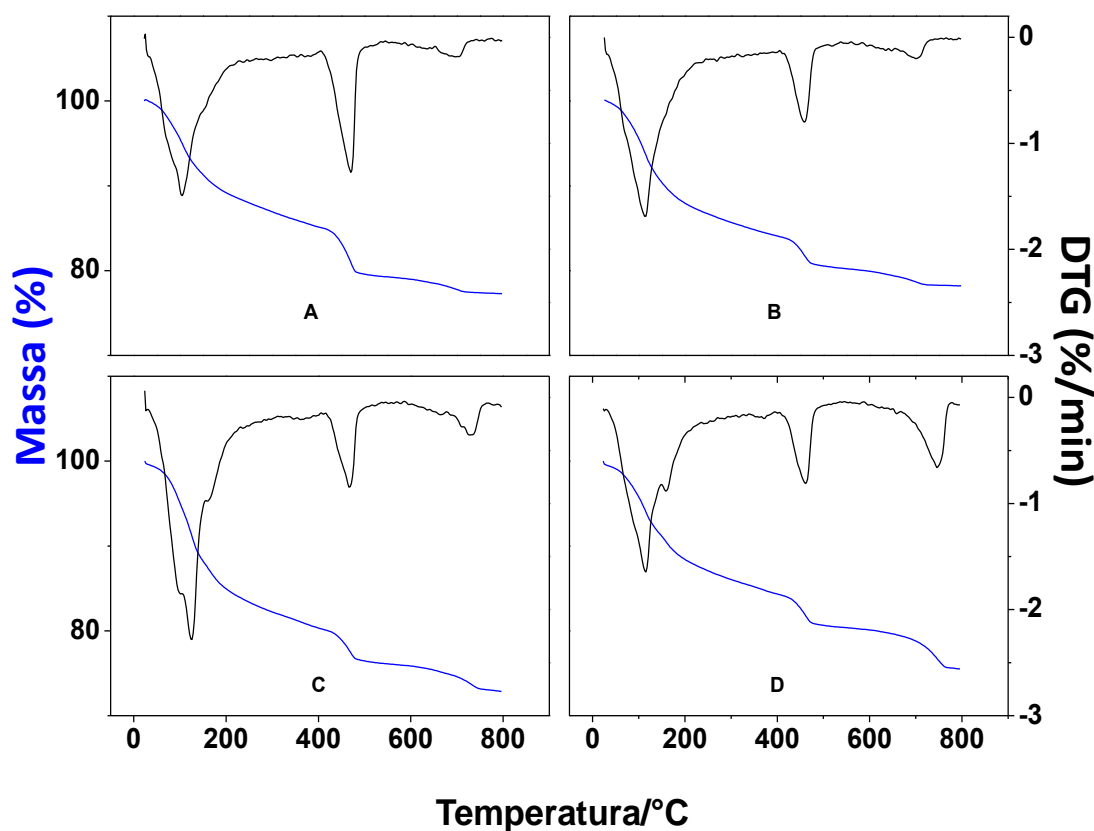


Figura 5.7: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas, após 7 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPII-Z 32.

Após 28 dias de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as pastas dos cimentos estudados foram analisadas para avaliação da continuidade da reação com a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e a Figura 5.8 mostra os resultados de difratometria de raios X.

Para os cimentos sintetizados, observa-se que os picos de etringita são menos intensos do que aqueles dos comerciais, e que os relativos à fase  $\text{NaC}_3\text{A}$  ainda existem, indicando que a reatividade da mesma, frente à solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , também é menor.

Isso provavelmente ocorreu porque o *Fe* proveniente do RB está em solução sólida no  $\text{C}_3\text{A}$ , diminuindo significativamente a cinética da reação para formação de etringita. Este resultado é muito promissor os cimentos sintetizados, já que os efeitos negativos da formação deste hidrato, como fissuração e perda de resistência mecânica, demorarão mais para ocorrer, levando a um maior tempo de vida útil das estruturas preparadas com estes cimentos.

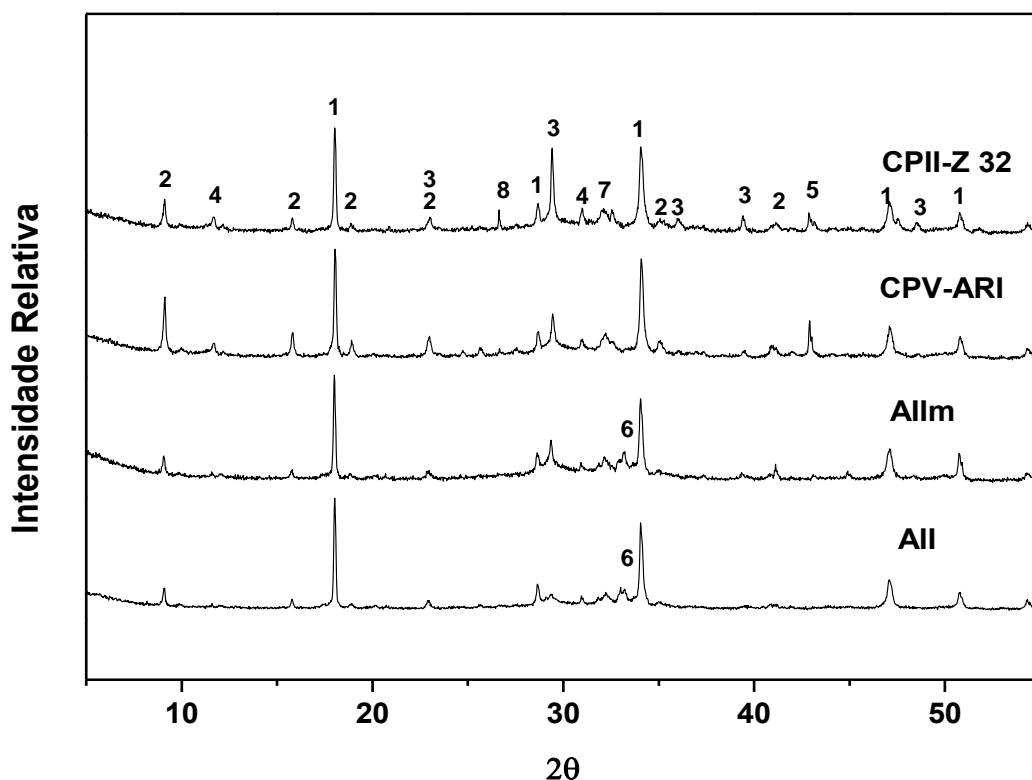


Figura 5.8: Difratogramas das pastas dos cimentos analisados após 28 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: 1-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2- Etringita, 3-  $\text{CaCO}_3$ , 4-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5-  $\text{MgO}$ , 6-  $\text{NaC}_3\text{A}$ (ortorrômbico), 7-  $\text{C}_2\text{S}$ , 8- Quartzo.

Os resultados das análises termogravimétricas realizadas após 28 dias de ataque estão apresentados na Figura 5.9 e mostram que, para todos os cimentos, houve um aumento do teor de etringita, tendo o CPV-ARI a maior quantidade. Outro parâmetro analisado foi a diminuição da concentração de portlandita, pela reação com o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (equação 3.13). O consumo de portlandita, após 28 dias de ataque, foi de, aproximadamente, 20% para o All, CPlI-Z 32 e CPV-ARI, e 12% para o Allm. Estes resultados mostram que o cimento sintetizado, apesar de ter o maior teor de portlandita, apresentou o mesmo desempenho que as referências comerciais brasileiras e que a adição de microssilica foi eficiente para melhorar a resistência ao ataque.

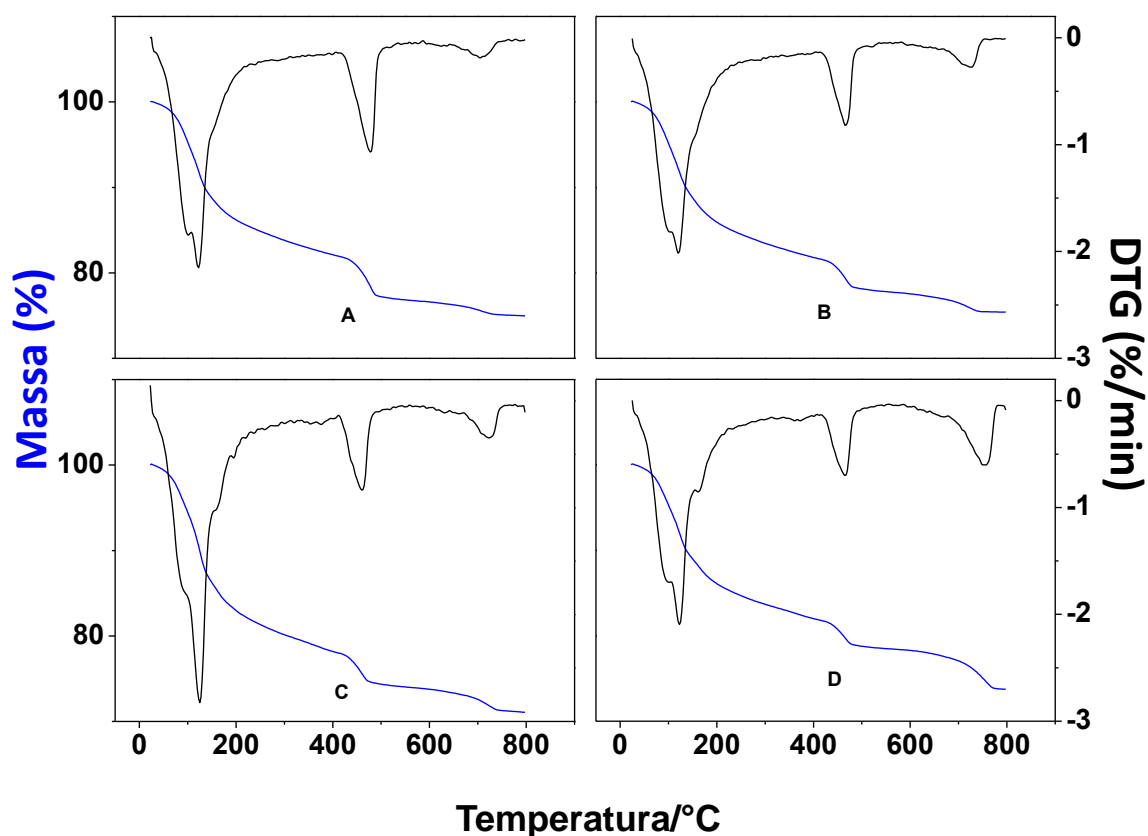


Figura 5.9: Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas, após 28 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sendo: A) All, B) Allm, C) CPV-ARI, D) CPlI-Z 32.



### 5.3 Estudos com Argamassas

Antes de serem submetidas aos diferentes meios deletérios, as argamassas foram caracterizadas quanto a sua estrutura de poros, a qual também exerce forte influência sobre o desempenho das mesmas. Os valores de porosidade aparente das argamassas preparadas com CII-Z 32 e AII foram os mais altos como mostra a Tabela 5.2. Com a adição de microssílica ao cimento sintetizado, houve uma significativa redução de 29,8%, alcançando-se um valor comparável ao da referência comercial CPV-ARI.

Tabela 5.2: Porosidade aparente das argamassas após 28 dias de cura

<b>Argamassa</b>	<b>Porosidade Aparente (% vol.)</b>	<b>Desvio Padrão (%vol)</b>
<b>AII</b>	9,33	0,91
<b>AIIIm</b>	6,55	0,37
<b>CII-Z 32</b>	8,68	0,45
<b>CPV-ARI</b>	6,27	0,26

Além da porosidade aparente, a distribuição de tamanho de poros também foi analisada. O diâmetro médio (D50), encontrado pelo ensaio de porosimetria de Hg (Figura 5.10), foi de 0,04, 0,04, 0,05 e 0,1  $\mu\text{m}$  para as argamassas de AIIIm, CII-Z 32, CPV-ARI e AII, respectivamente. Para o AII, esse parâmetro é 100% maior do que o das referências CII-Z 32 e CPV-ARI, o que dificulta a avaliação do desempenho frente às soluções agressivas, uma vez que a deterioração seria mais intensa para o material com maiores D50 e porosidade aparente (Tabela 5.2). Com a adição de microssílica ao cimento sintetizado, houve uma redução de mais de 50% neste valor, que passou a ser muito próximo ao da argamassa de CPV-ARI, seguindo os resultados de porosidade aparente. Esse efeito já foi observado no trabalho de Aye e Oguchi [22], que constataram que houve uma redução de aproximadamente 75% no tamanho médio de poros das argamassas de cimento Portland com adição de microssílica. Nota-se também na Figura 5.10, que os maiores tamanhos de

poro das quatro argamassas analisadas estão atingindo valores um pouco acima de 10  $\mu\text{m}$ .

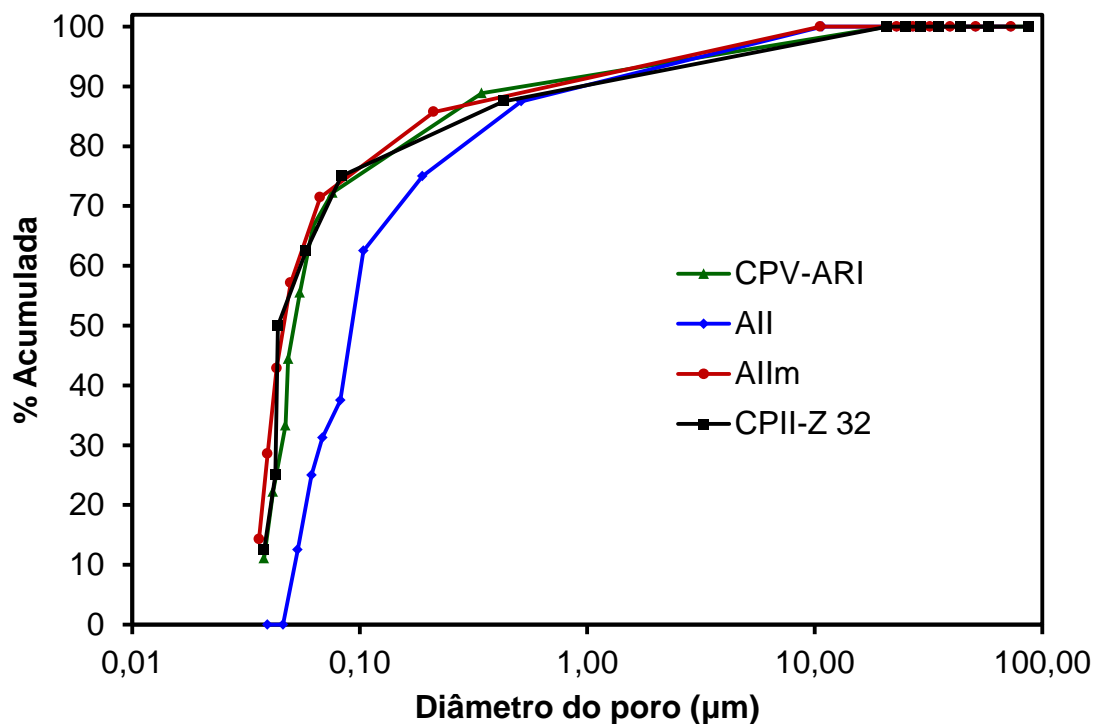


Figura 5.10: Distribuição de tamanho de poros das argamassas dos cimentos analisados curadas por 28 dias.

Esses resultados são muito importantes, uma vez que qualquer solução agressiva permeia através da porosidade aberta e interconectada de uma estrutura porosa, que, portanto, exerce grande influência sobre a durabilidade de um concreto ou argamassa.

### 5.3.1 Ataque por Sulfato às Argamassas

#### 5.3.1.1 Avaliação Mecânica

As argamassas foram avaliadas frente a uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pelo monitoramento da resistência à compressão uniaxial e por análise da

microestrutura em função do tempo de ataque. Os resultados mecânicos antes da imersão estão apresentados na Figura 5.11, com os valores de porosidade aparente correspondentes. A argamassa de All adquiriu a menor resistência, em parte devido à sua alta porosidade e baixo teor do gel CSH (Figura 5.5). No entanto, a adição de 8% de microssílica melhorou o desempenho em 39%. Observa-se também que, apesar dos valores de porosidade aparente das argamassas preparadas com Allm e CPV-ARI serem próximos, a resistência à compressão uniaxial da primeira é significativamente mais alta. Isso ocorreu porque a microssílica atua tanto como um "microfiler" como uma pozolana, para formar o gel CSH, que contribui expressivamente para a melhoria do desempenho mecânico.

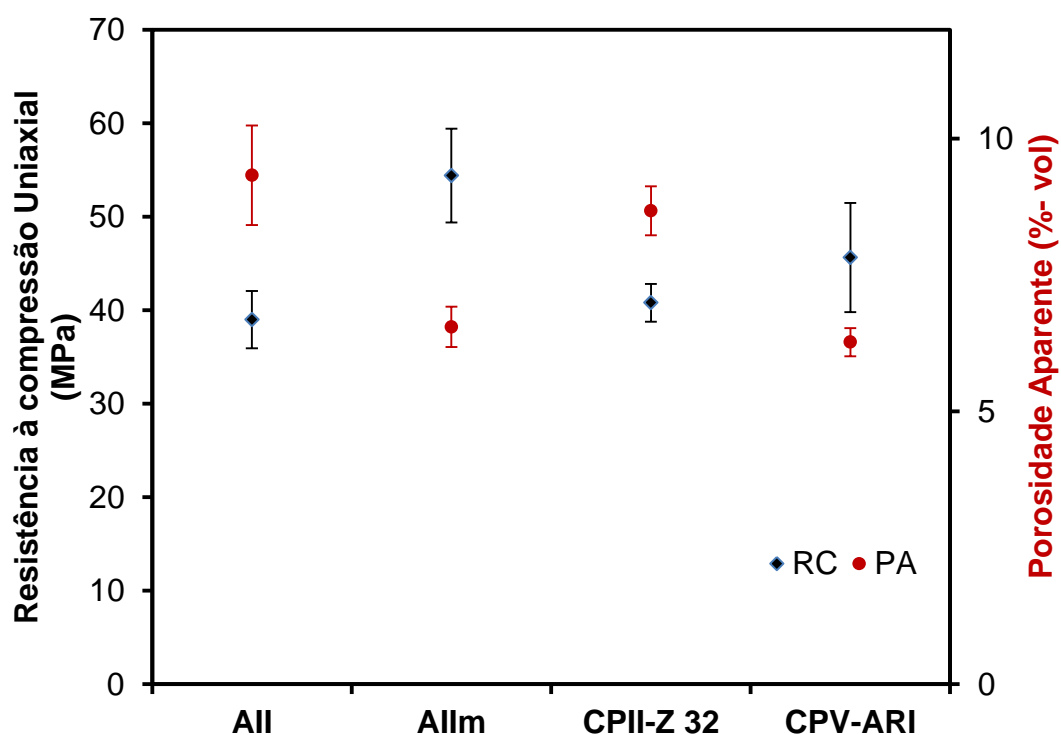


Figura 5.11: Resistência à compressão uniaxial (RC) e porosidade aparente (PA) das argamassas de All, Allm, CII-Z 32 e CPV ARI, após 28 dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão uniaxial em função do tempo de ataque por sulfato estão apresentados na Figura 5.12, em que o tempo zero indica o tempo dos 28 dias de cura.

A resistência à compressão uniaxial das argamassas preparadas com All e CPV-ARI aumentou até 56 dias e depois diminuiu após 112 dias de imersão. A argamassa de CII-Z 32 também adquiriu resistência até os 56 dias de exposição, porém, após 112 dias, não houve queda significativa. Para o Allm, a variação ao longo do tempo de ataque foi muito pequena, considerando as barras de erro, apresentando uma ligeira queda após 112 dias imersão.

Após serem imersas na solução sulfatada, as argamassas reagem com os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  por mecanismos que variam de acordo com o cátion presente. No caso do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ocorre, primeiramente, a reação com a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para formar gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), que, então, reage com os componentes do cimento que contêm alumínio para formar etringita ( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ), conforme já mostrado pelas equações 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16 [35]. Os produtos formados se depositam nos poros da argamassa, densificando-a. Em seguida, devido ao caráter expansivo dos hidratos depositados, são criadas tensões internas que, após um determinado tempo, fissuram o concreto ou argamassa [35]. Portanto, o aumento de resistência à compressão uniaxial após 56 dias de ataque observado para o All, CII-Z 32 e CPV-ARI é devido à deposição de etringita e gipsita nos poros da argamassa, enquanto a queda de resistência após 112 dias é decorrente de expansões e fissurações no corpo de prova.

Fatores como porosidade aparente e tamanho médio de poro das argamassas, bem como a composição química do cimento influenciam fortemente a resistência a meios sulfatados. A difusão destes íons através da argamassa é dificultada em um material com menores valores de porosidade e de tamanho médio de poro, o que torna a deterioração mais branda. O teor de portlandita também deve ser considerado, uma vez que este hidrato é muito susceptível ao ataque e reage facilmente com o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , conforme mostrado pela equação 3.13. Assim, os melhores resultados obtidos para a argamassa de Allm são em virtude dos menores valores de porosidade aparente (Tabela 5.2) e de D50 (Figura 5.10), além do menor teor de portlandita (Figura 5.5).

A argamassa preparada com All apresentou o pior desempenho devido a sua alta porosidade aparente, além de um alto teor de portlandita. Contudo, o comportamento mecânico ao longo do tempo de ataque foi semelhante ao

daquela preparada com o cimento comercial CPV-ARI, havendo queda de resistência à compressão uniaxial somente após 112 dias de imersão. Este resultado é muito positivo e, provavelmente, se deve a vantagem química do All, que possui uma fase  $\text{NaC}_3\text{A}$  menos reativa, conforme detalhado pelas transformações químicas ocorridas durante o ataque por sulfato (seção 5.2).

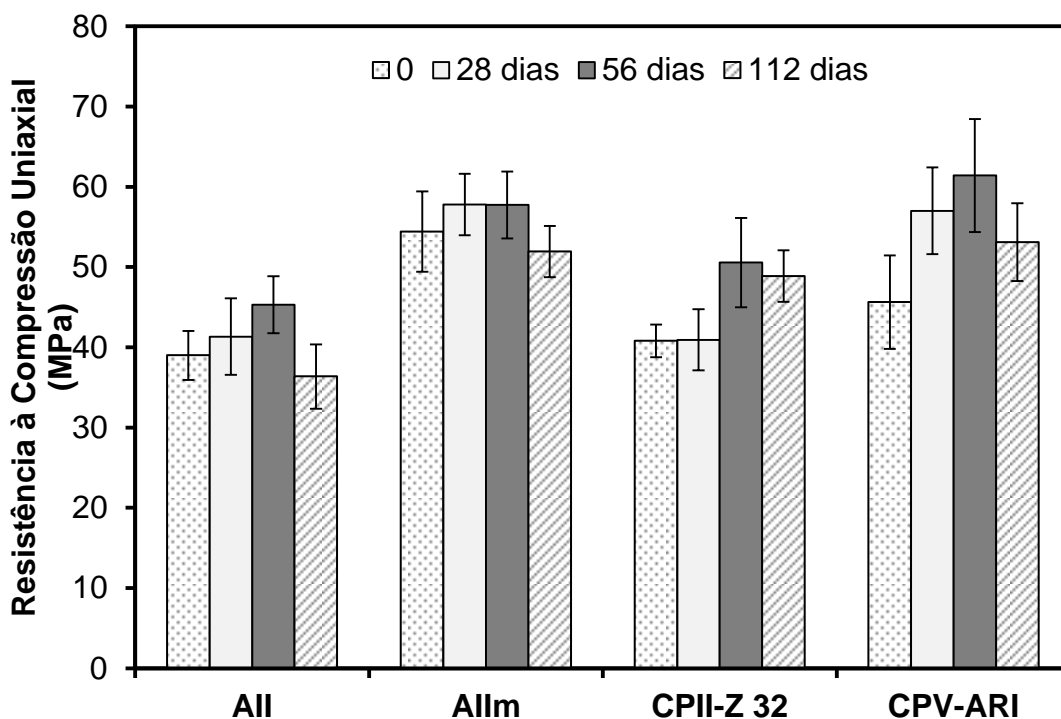


Figura 5.12: Resistência à compressão uniaxial das argamassas após 0, 28, 56 e 112 dias de ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Com a finalidade de se compreender as transformações microestruturais que ocorrem durante este processo de deterioração, em todas as idades de avaliação de resistência mecânica, a microestrutura das argamassas foi analisada por meio de micrografias de sua secção transversal.

### 5.3.1.2 Avaliação Microestrutural

A Figura 5.13 apresenta imagens em diferentes períodos de ataque da argamassa preparada com All. Após 28 dias de cura (Figura 5.13 A), a

microestrutura apresenta grande quantidade de poros, o que é coerente com a porosidade aparente apresentada na Tabela 5.2 e contribui para a menor resistência à compressão uniaxial apresentada na Figura 5.11. Após 28 e 56 dias de ataque, observam-se regiões brancas, que, provavelmente, são produtos das reações que ocorrem entre os produtos de hidratação do cimento e os íons sulfato. Esses hidratos se depositam nos poros da argamassa e proporcionam um aumento de 16% na resistência à compressão uniaxial, como mostrado na Figura 5.12. Após 112 dias de ataque, observam-se buracos (Figura 5.13 D) na microestrutura devido ao caráter expansivo dos componentes formados, ocasionando uma queda de 20% na resistência à compressão uniaxial em relação aos 56 dias.

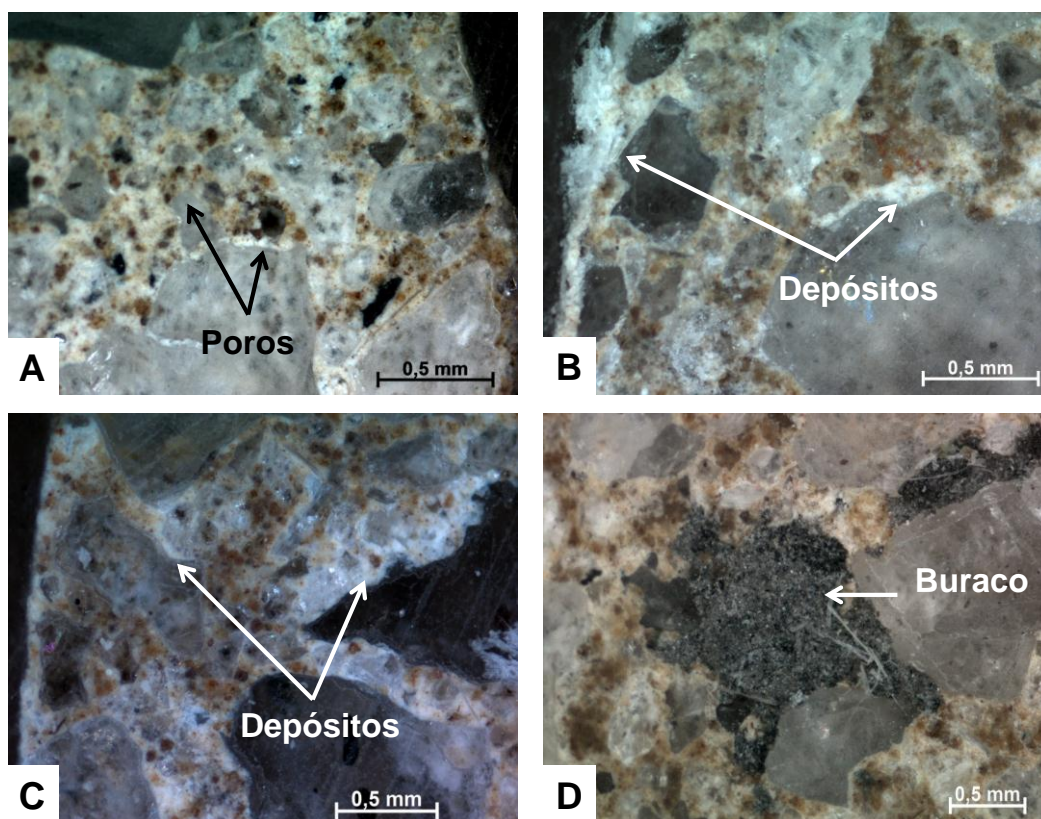


Figura 5.13: Micrografias da argamassa de All após A) 28 dias de cura, B) 28 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , C) 56 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , D) 112 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

As amostras correspondentes às Figuras 5.13 C e D foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após 56 dias de ataque, como

mostra a Figura 5.14, observa-se a formação de trincas e a microanálise realizada no ponto indicado confirma a formação de etringita e gipsita na matriz cimentícia da argamassa.

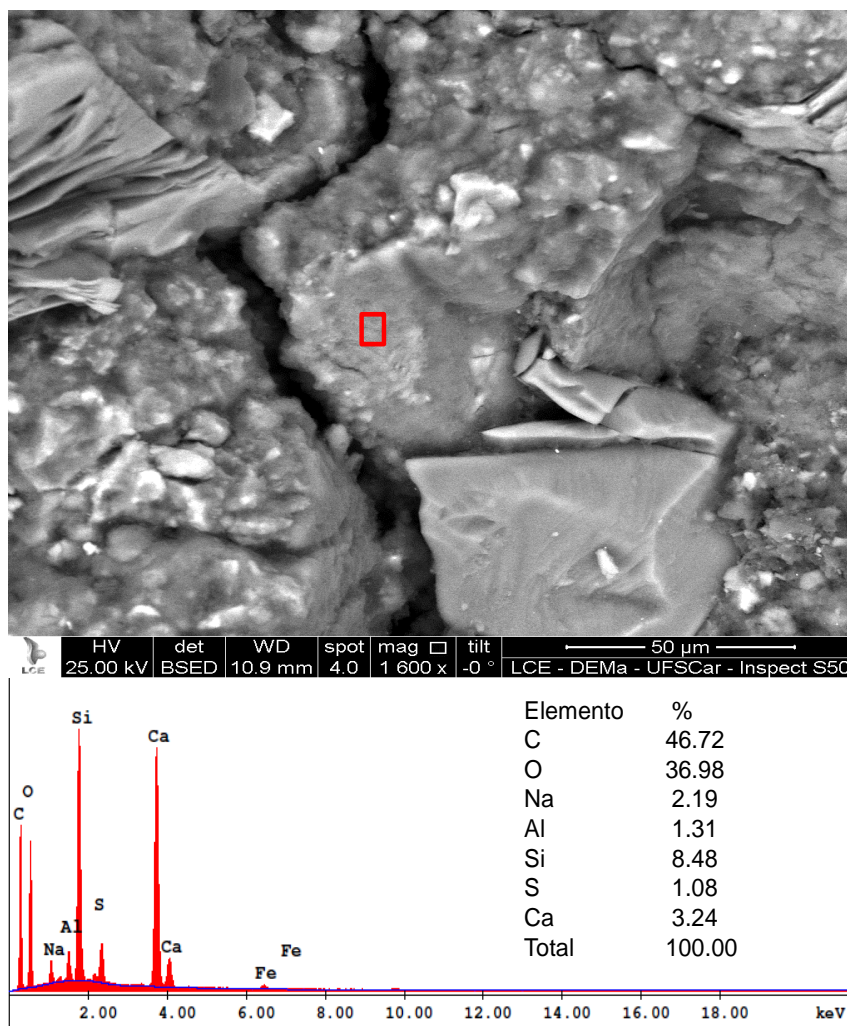


Figura 5.14: Micrografia por MEV da argamassa de AII após 56 dias de ataque.

A análise por MEV realizada na argamassa de AII após 112 dias de ataque está apresentada na Figura 5.15, em que é possível confirmar que a microestrutura se encontra muito deteriorada com trincas e formação de gipsita na matriz cimentícia. A avaliação da microestrutura de argamassas após o ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  já foi realizada por Cohen, Santhanam e Olek [35], que mostraram que a deterioração pela formação de gipsita apresenta um padrão muito semelhante ao apresentado na Figura 5.15.

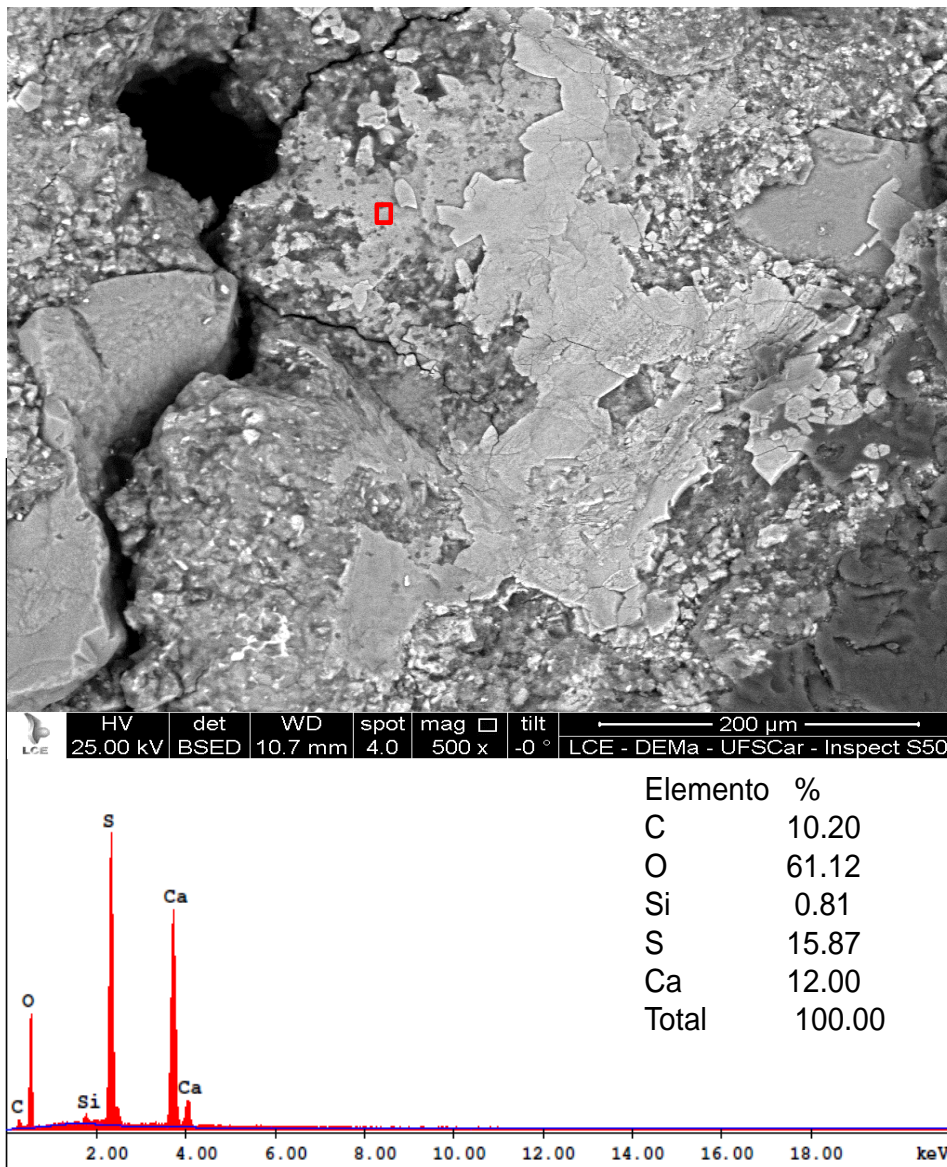


Figura 5.15: Micrografia por MEV da argamassa de All após 112 dias de ataque.

As micrografias da argamassa preparada com Allm em função do tempo de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  estão apresentadas na Figura 5.16. A adição de microssílica ao cimento sintetizado reduziu a quantidade de poros da argamassa após 28 dias de cura, obtendo-se uma microestrutura mais compacta, inclusive na interface matriz/agregados. Estes resultados corroboram os de menor porosidade aparente apresentados na Tabela 5.2 e as análises termogravimétricas, que indicaram maior concentração de CSH (Figura 5.5). Como consequência, houve o expressivo aumento de 39% na



resistência à compressão uniaxial (Figura 5.11) em relação à argamassa de All. Ao longo de 28 e 56 dias de ataque, é possível observar a formação de novos produtos oriundos das reações com os íons sulfato. Após 112 dias (Figura 5.16 D), houve formação de algumas trincas que ocasionaram uma queda de 10% na resistência mecânica em relação aos 56 dias, como mostrado na Figura 5.12.

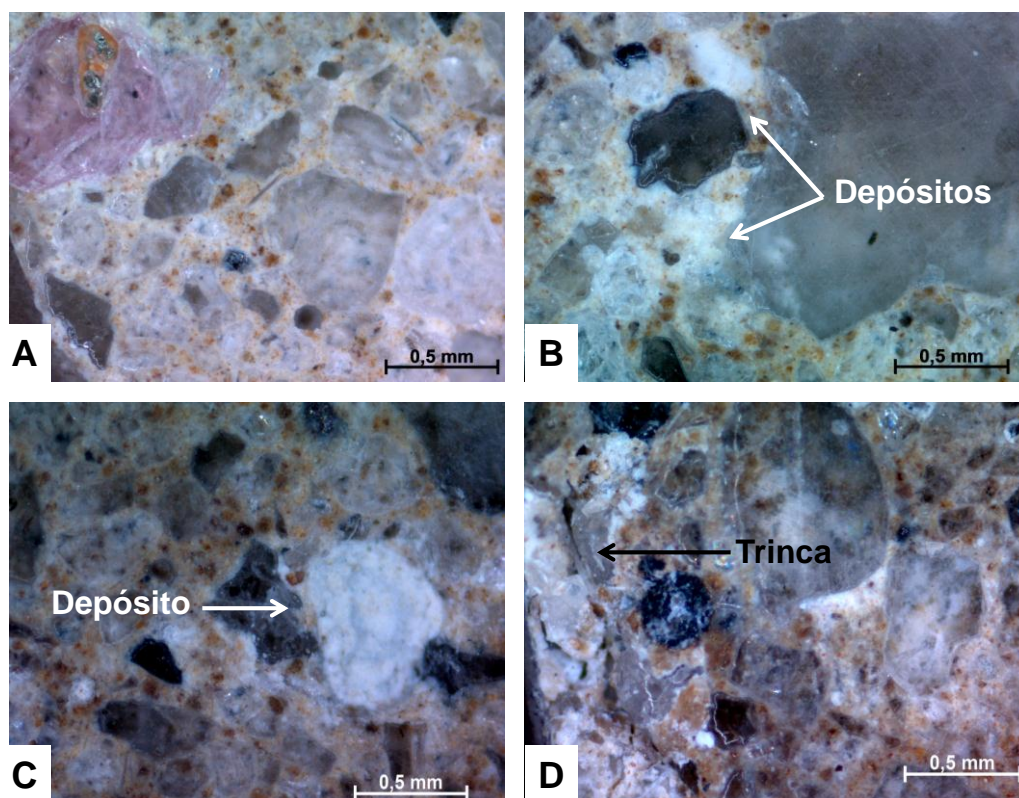


Figura 5.16: Micrografias da argamassa de Allm após a) 28 dias de cura, b) 28 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) 56 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , d) 112 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A análise por MEV da secção transversal da argamassa de All após 56 dias de ataque está apresentada na Figura 5.17, na qual se observa a formação de trincas na microestrutura, bem como de gipsita na matriz cimentícia, indicada pela microanálise realizada. Essas trincas só foram constatadas por MEV, porém não ocasionaram queda de resistência à compressão uniaxial, como mostrado na Figura 5.12.

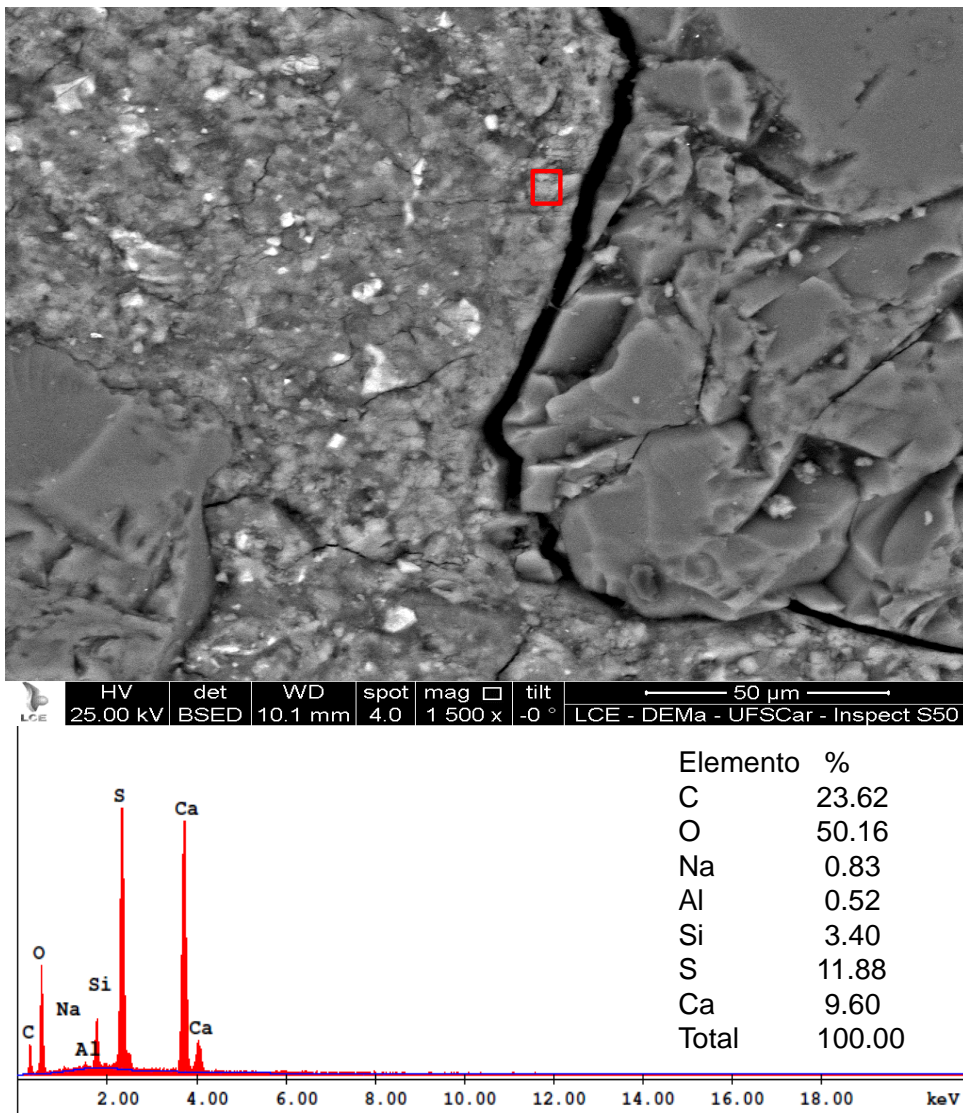


Figura 5.17: Micrografia por MEV da argamassa de Allm após 56 dias de ataque.

A análise por MEV realizada após 112 dias de ataque (Figura 5.18) mostra um poro da argamassa de Allm contendo depósitos em formato de agulha, que são característicos da cristalização de etringita. A microanálise neste caso não pôde ser realizada porque, como se trata de uma cavidade, a captação dos fótons no detector de EDS é dificultada. Observa-se também que a microestrutura se encontra menos deteriorada do que a da argamassa de All, o que confirma o melhor desempenho obtido com adição de microssílica.

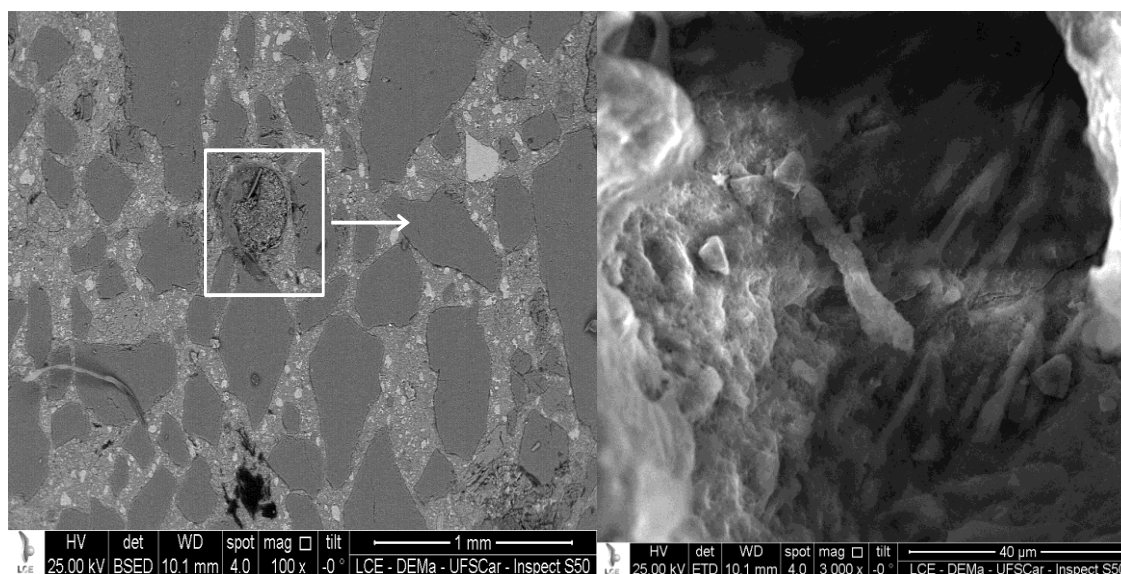


Figura 5.18: Micrografias por MEV da argamassa de Allm após 112 dias de ataque.

A Figura 5.19 apresenta as imagens de secções transversais da argamassa de CPII-Z 32 em função do tempo de imersão na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A microestrutura após 28 dias de cura se mostrou porosa, como já constatado pelos resultados de porosidade aparente. Após 28 dias de ataque, não houve mudanças significativas em relação aos 28 dias de cura, o que é coerente com a inalterada resistência mecânica apresentada na Figura 5.12. Após 56 dias de ataque, observa-se formação de novos produtos entre a matriz e os agregados, que ocasionou um aumento na resistência à compressão uniaxial de 24 % (Figura 5.12). Após 112 dias de ataque, a microestrutura não apresentou muitas trincas, o que explica o fato de não haver queda de resistência mecânica.

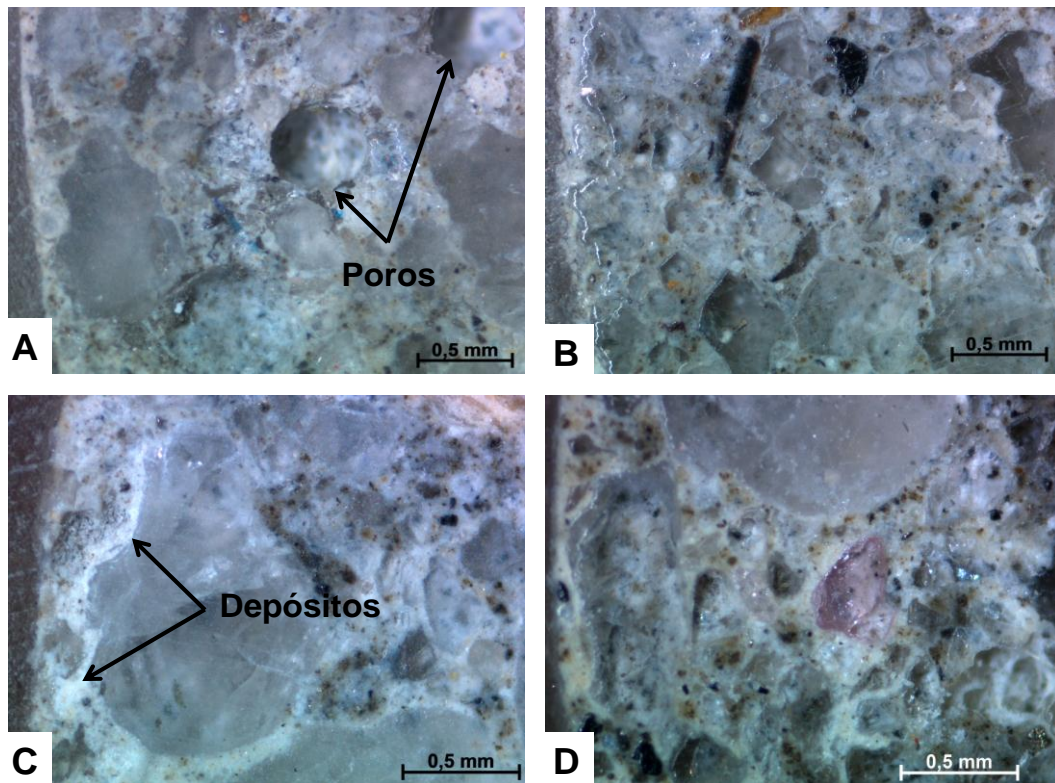


Figura 5.19: Micrografias da argamassa de CII-Z 32 após A) 28 dias de cura, B) 28 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , C) 56 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , d) 112 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A análise por MEV da argamassa de CII-Z 32 após 56 dias de ataque (Figura 5.20) confirma que a microestrutura está menos deteriorada em relação às outras analisadas. É possível observar ainda a cristalização de etringita indicada cristais depositados em formato de agulha.

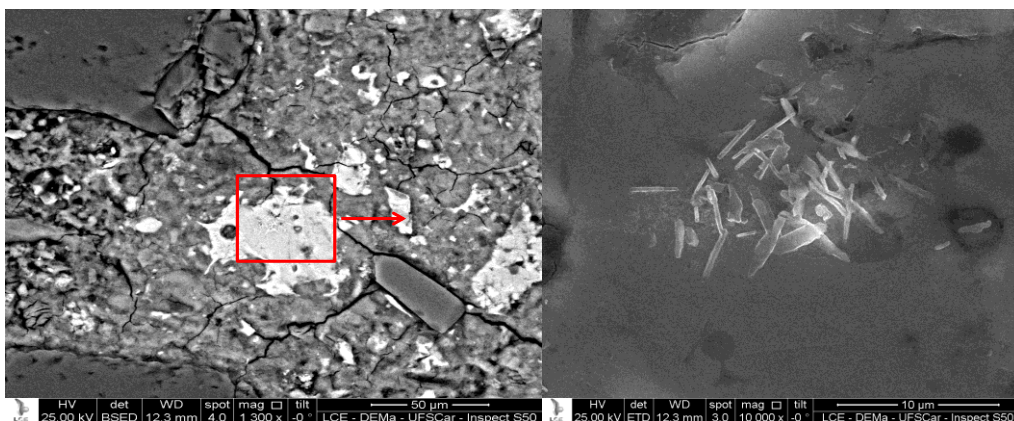


Figura 5.20: Micrografia por MEV da argamassa de CII-Z 32 após 56 dias de ataque.

A Figura 5.21 mostra a análise da microestrutura da argamassa de CII-Z 32 por MEV após 112 dias. Verifica-se a formação de gipsita na matriz cimentícia, indicada pela microanálise realizada, porém, não se observa trincas, confirmando que a argamassa de CII-Z 32 apresentou a maior resistência ao ataque por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

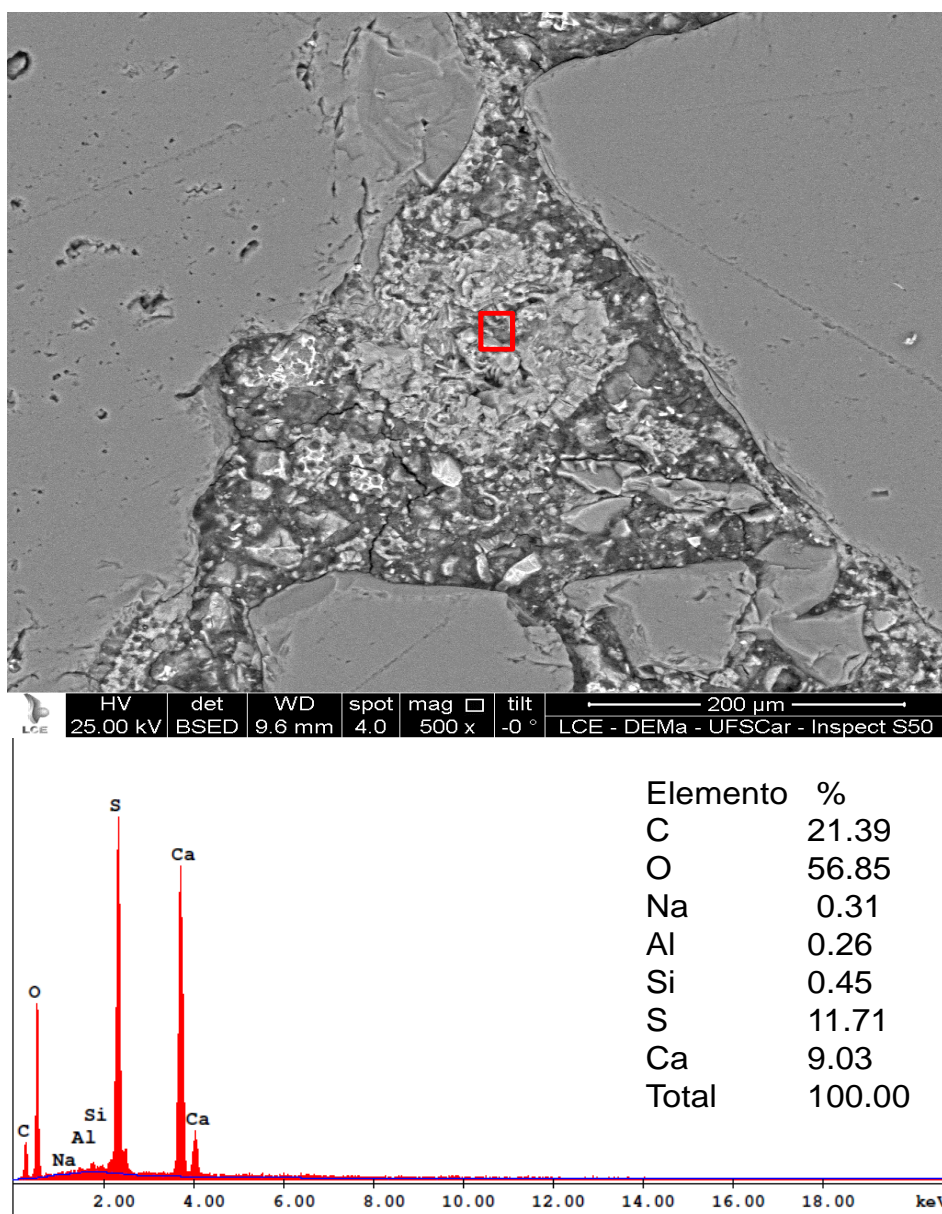


Figura 5.21: Micrografia por MEV da argamassa de CII-Z 32 após 112 dias de ataque.

A Figura 5.22 apresenta as micrografias das seções transversais da argamassa de CPV-ARI em função do tempo de ataque pela solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A microestrutura, após 28 dias de cura, é muito semelhante com a da argamassa de Allm (Figura 5.16 A), com uma matriz cimentícia compacta envolvendo os agregados e baixa porosidade. Após 28 e 56 dias de ataque, são formados produtos que se depositam nos poros, levando a um aumento de 35% na resistência à compressão uniaxial (Figura 5.12). Após 112 dias de ataque, houve a formação de algumas trincas, que levaram a uma queda de 13% na resistência mecânica em relação aos 56 dias, como mostrado na Figura 5.12.

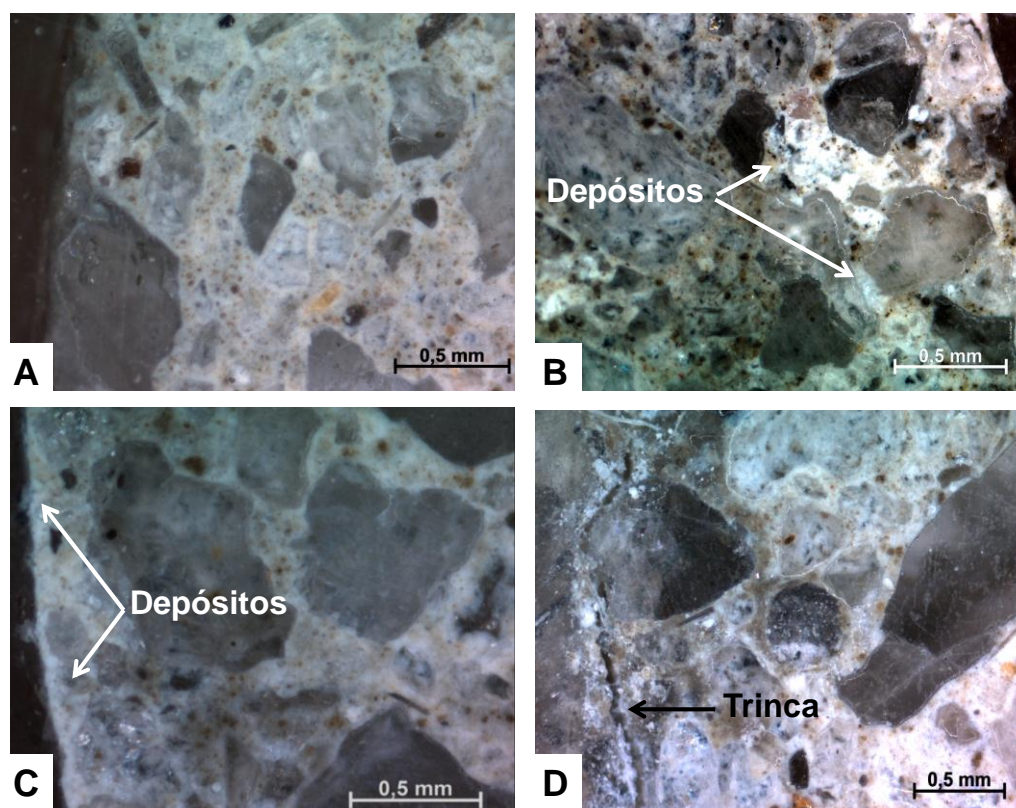


Figura 5.22: Micrografias da argamassa de CPV-ARI após a) 28 dias de cura, b) 28 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) 56 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , d) 112 dias em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A análise por MEV da secção transversal da argamassa de CPV-ARI após 56 dias está apresentada na Figura 5.23, confirmando que houve formação de etringita na matriz cimentícia, bem como de algumas trincas.

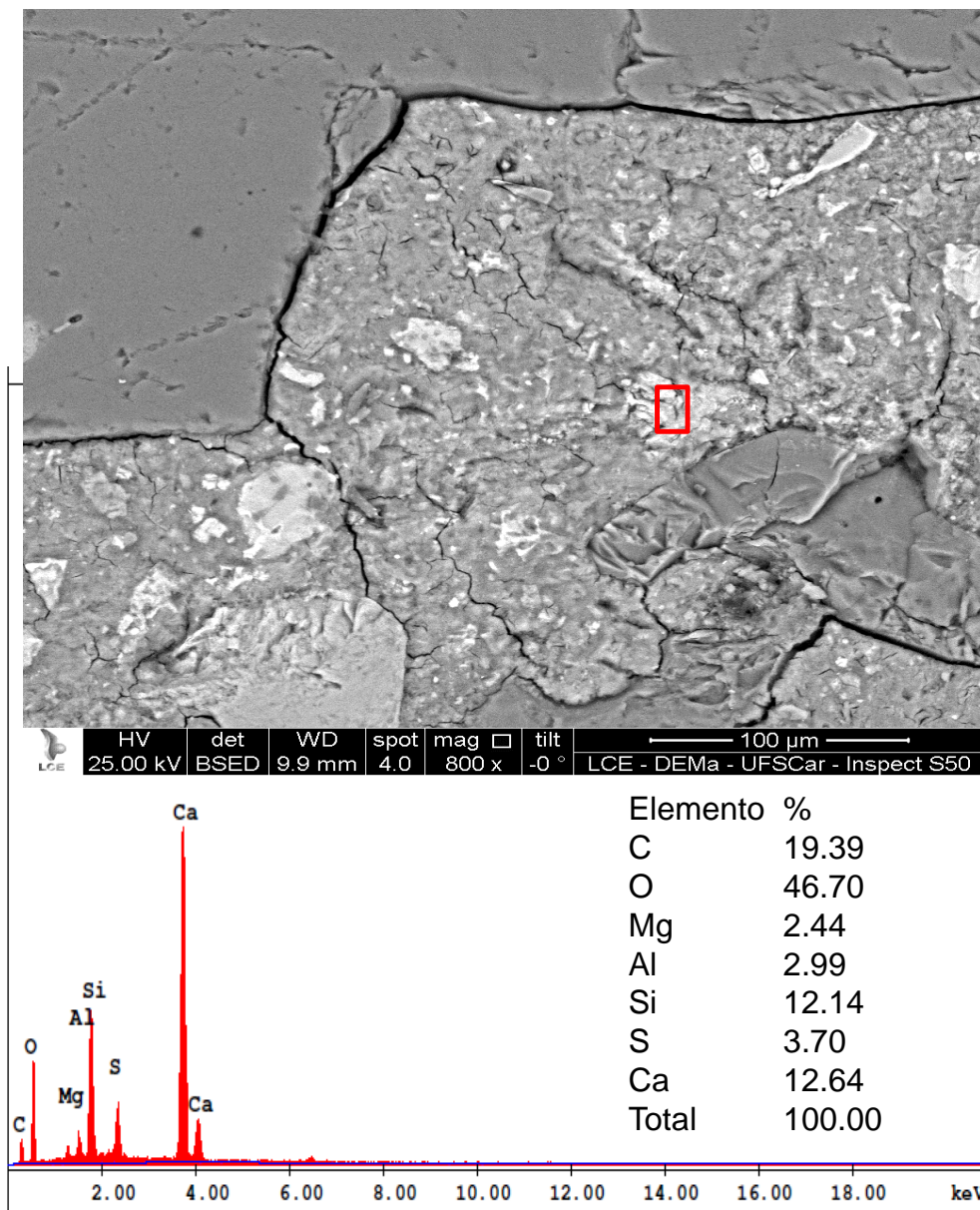


Figura 5.23: Micrografia por MEV da argamassa de CPV-ARI após 56 dias de ataque.

Após 112 dias de ataque, observa-se que a microestrutura de CPV-ARI se encontra muito deteriorada com a formação de trincas e de gipsita na matriz cimentícia, conforme mostra a Figura 5.24.

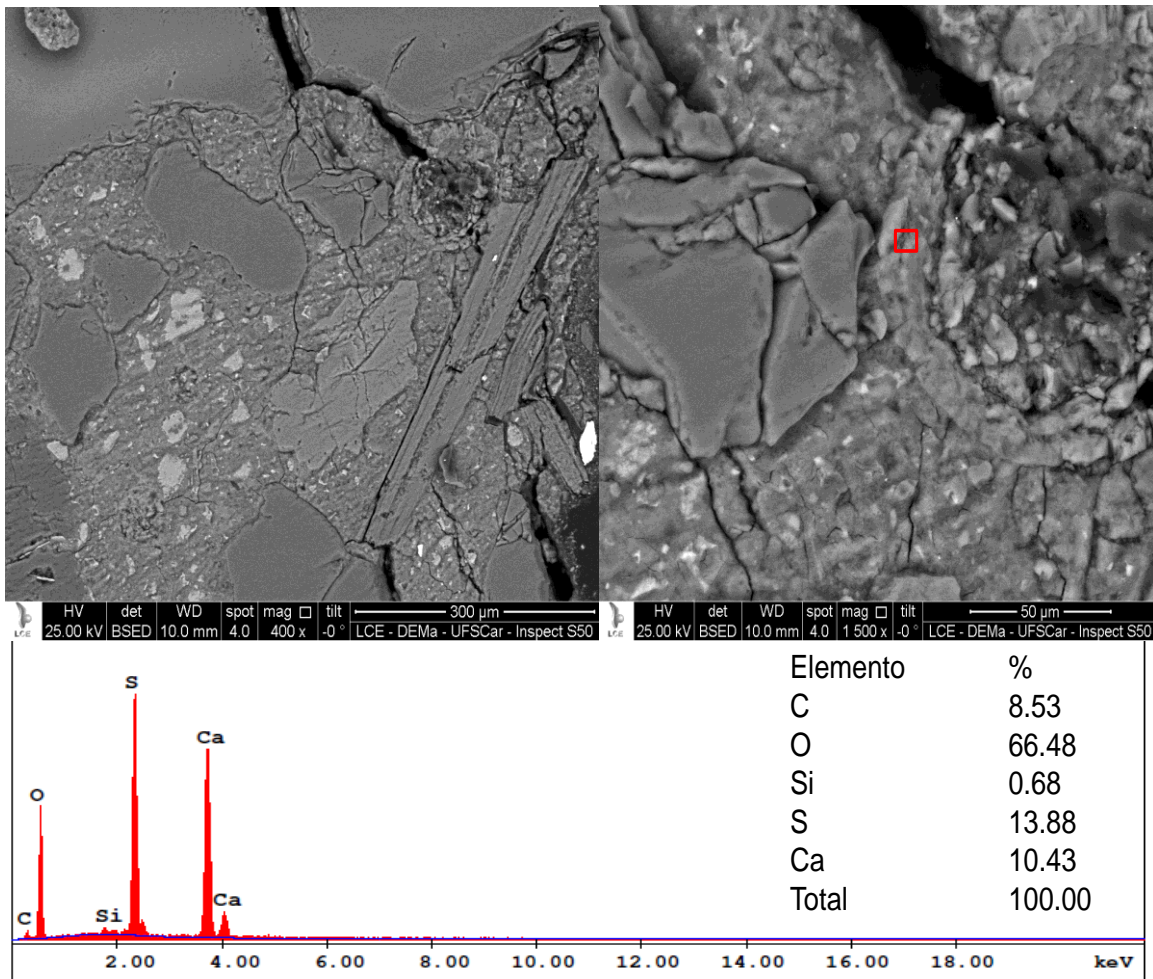


Figura 5.24: Micrografia por MEV da argamassa de CPV-ARI após 112 dias de ataque.

Considerando a avaliação das transformações químicas ocorridas durante o ataque por sulfato de sódio, apresentada na seção 5.2, o cimento sintetizado apresentou uma vantagem química devido à cinética mais lenta de reação de formação de etringita. Contudo, os resultados da argamassa preparada com All não foram muito positivos, provavelmente, porque a porosidade aparente da mesma é muito alta, resultando em uma deterioração mais intensa.

A adição de microsilica se mostrou promissora neste aspecto, melhorando muito o desempenho devido à redução da porosidade, ao aumento do teor do gel CSH e à redução da concentração de portlandita. Os melhores resultados, no entanto, foram verificados para a argamassa preparada com



CPII-Z 32, que contém uma mistura de filer de calcário e pozolana como aditivos.

### 5.3.2 Ataque Ácido às Argamassas

O ataque ácido foi avaliado por ensaios gravimétricos em argamassas submetidas, separadamente, a duas soluções ácidas:  $H_2SO_4$  e HCl. A Figura 5.25 apresenta os resultados de ataque por HCl, em que houve uma perda de massa gradativa ao longo de 70 dias de 13,2%, 17,0%, 23,3% e 24,0% para as argamassas preparadas com Allm, All, CPV-ARI e CPII-Z 32, respectivamente.

A ação do HCl sobre as estruturas de cimento Portland ocorre pelo ataque aos produtos de hidratação, sendo a portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) o componente mais reativo da pasta hidratada. O  $CaCl_2$  formado (equação 3.12) é solúvel e facilmente lixiviado, expondo os outros hidratos à deterioração. O  $CaCO_3$ , que se encontra nos cimentos comerciais como aditivo, também é muito reativo com o HCl. Trata-se de uma reação muito comum no processo de calagem em solos ácidos, aos quais se adiciona calcário para, entre outros objetivos, neutralização pela formação do sal  $CaCl_2$  [49].

Assim, o desempenho da argamassa preparada com All foi muito positivo, apesar de uma porosidade mais alta, provavelmente, devido à ausência de filer de calcário nestes cimentos. A adição de microssílica ao All melhorou ainda mais sua resistência, indicando que a utilização de pozolanas pode ser utilizada para melhorar a resistência a este ataque, conforme já constatado por outros trabalhos [16,31].

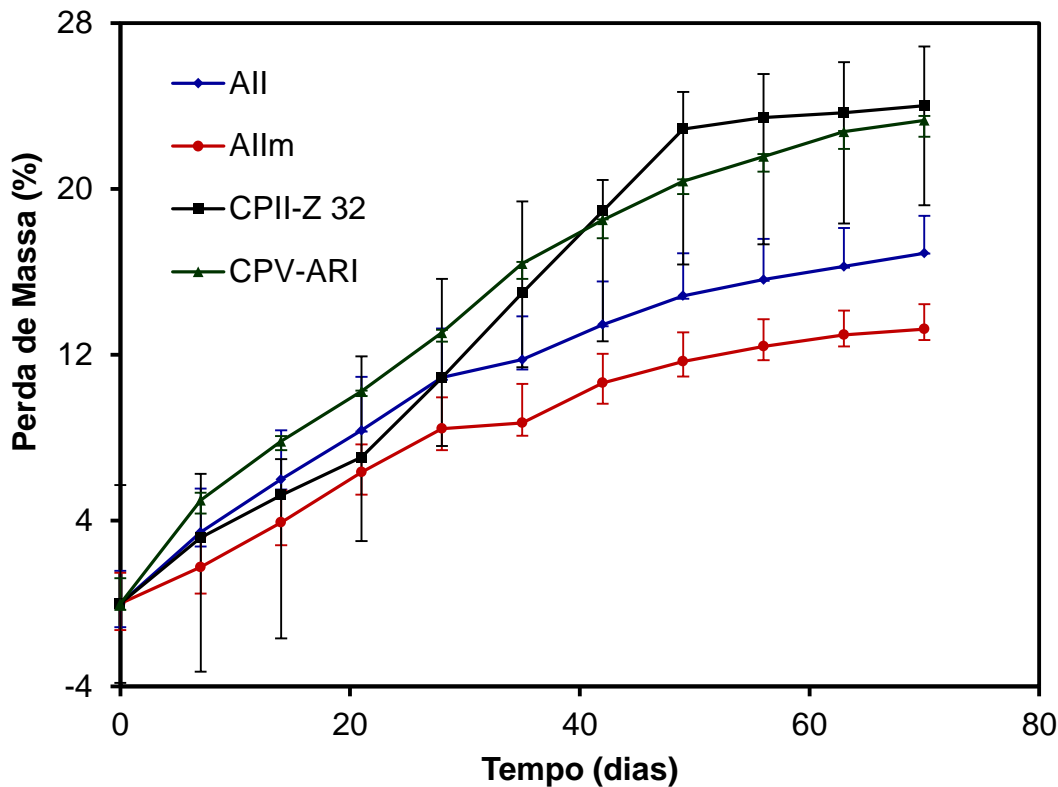


Figura 5.25: Perda de massa das argamassas por ataque por HCl em função do tempo.

A ação da solução de ácido sulfúrico  $1 \text{ Mol L}^{-1}$  sobre as argamassas, como mostra a Figura 5.26, foi bem mais forte do que a do ácido clorídrico, devido ao seu maior poder corrosivo. A perda de massa para as argamassas preparadas com Allm, CPV-ARI, CII-Z 32 e All foi de, respectivamente, 69,0%, 73,0%, 73,5% e 81,0 % em 21 dias.

A portlandita também é o produto de hidratação mais susceptível a este ataque e forma gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conforme mostrado pela equação 3.11, que é lixiviada, levando a desintegração dos corpos de prova.

A utilização de microssílica se mostrou eficiente para melhorar a resistência ao ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , já que a argamassa de Allm obteve o melhor desempenho. As argamassas preparadas com os cimentos comerciais, que contêm filer de calcário, também apresentaram um bom desempenho, indicando que a utilização deste aditivo, ao contrário do que ocorre para o HCl,

também melhora a resistência a este meio deletério, conforme já constatado na literatura [16].

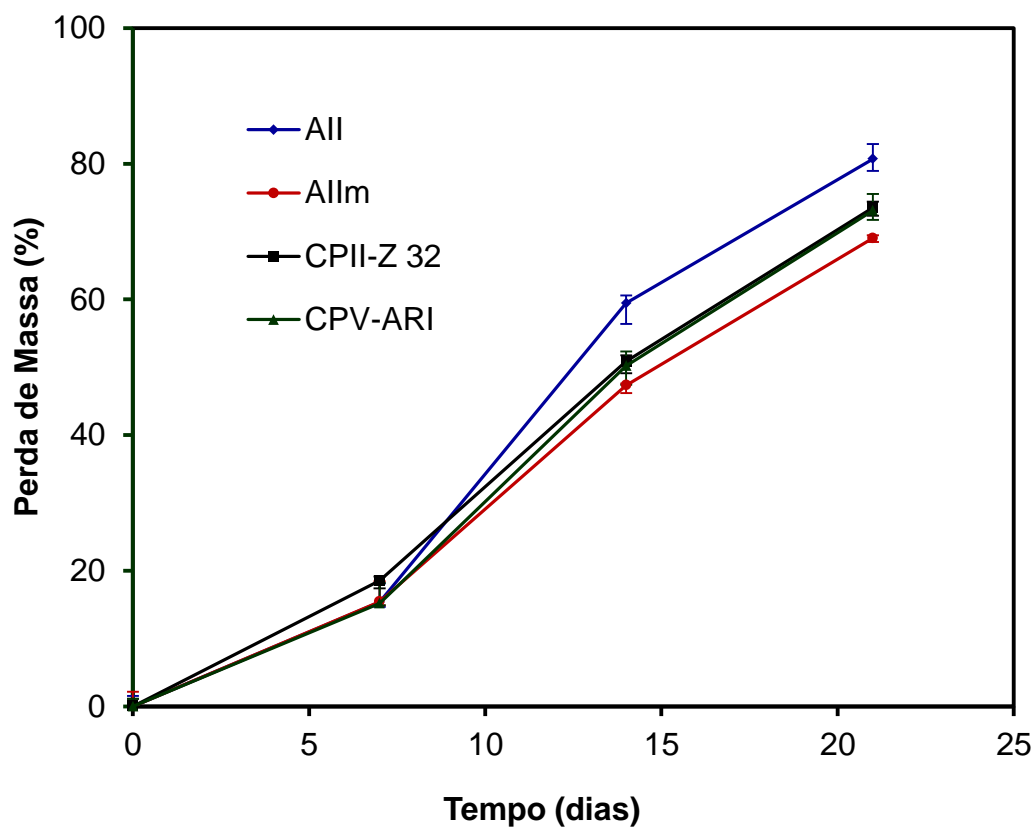


Figura 5.26: Perda de massa das argamassas por ataque por  $H_2SO_4$  em função do tempo.

Os resultados de ataque ácido mostraram que a escolha de um cimento e de seus aditivos deve ser realizada baseando-se no ambiente de aplicação. A utilização de pozolana se mostrou eficiente frente ao ataque pelos dois ácidos, enquanto o filer de calcário apenas frente ao  $H_2SO_4$ .

### 5.3.3 Lixiviação das Argamassas em Água

Os estudos de lixiviação foram realizados pela imersão das argamassas em água destilada e análise periódica da solução aquosa contendo os íons lixiviados.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da análise química da água após 7 e 28 dias de lixiviação da argamassa preparada com All. Observa-se que o elemento encontrado em maior quantidade é o sódio, devido ao RB utilizado como matéria-prima para síntese deste cimento. Após 28 dias de lixiviação, a concentração deste elemento aumentou cerca de 60 % em relação a 7 dias.

A quantidade em massa de sódio foi estimada em um volume de 250 mL de água, que foi o utilizado na avaliação da lixiviação. Considerando que cada corpo de prova contém 3820 mg de cimento, que é a fonte majoritária dos metais encontrados, calculou-se também o teor de sódio nessa massa. Assim, comparando este resultado com o primeiro, foi possível estimar a porcentagem em massa de sódio proveniente dos cimentos analisados que foi lixiviada. Para essa relação, realizou-se conversão da análise química apresentada na Tabela 4.1 de base óxido para elementar e, para os cimentos All e Allm, foi feita uma ponderação da quantidade em massa utilizada de gesso, microsilica e clínquer.

Dessa forma, a massa de sódio em 3820mg de All é de 80,8 mg e a porcentagem em massa lixiviada após 28 dias por 250 mL de água foi de 21,3%.

Tabela 5.3: Análise química da água de lixiviação das argamassas preparadas com All em função do tempo.

	7 dias		28 dias	
	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)
<b>Na</b>	<b>45,007 ± 3,493</b>	<b>11,252 ± 0,873</b>	<b>71,160 ± 3,712</b>	<b>17,790 ± 0,928</b>
<b>Ca</b>	12,693 ± 3,169	3,173 ± 0,792	9,720 ± 3,087	2,429 ± 0,772
<b>Si</b>	1,339 ± 0,209	0,335 ± 0,052	2,510 ± 0,850	0,627 ± 0,212
<b>Al</b>	0,681 ± 0,032	0,170 ± 0,008	1,550 ± 0,078	0,387 ± 0,020
<b>Fe</b>	0,027 ± 0,026	0,007 ± 0,006	0,010 ± 0,003	0,002 ± 0,001
<b>Ga</b>	0,001 ± 0,001	0,000	0,000	0,000
<b>Mg</b>	0,036 ± 0,015	0,009 ± 0,004	0,040 ± 0,001	0,011 ± 0,000
<b>S</b>	0,249 ± 0,089	0,062 ± 0,022	0,480 ± 0,121	0,119 ± 0,030
<b>Ti</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cr</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cu</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Ni</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>V</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Zn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>B</b>	0,000	0,000	0,000	0,000

A água de lixiviação da argamassa de Allm apresentou uma concentração de sódio cerca de 40% mais baixa após 7 dias e 50% mais baixa após 28 dias, em relação ao All, como mostra a Tabela 5.4. Após 28 dias, observou-se um aumento de aproximadamente 30% na concentração deste elemento, em contraste com os 60 % apresentados para a argamassa de All.

A porcentagem em massa de sódio lixiviado do Allm por 250 mL de água após 28 dias foi de 12,8%, que também é muito menor do que a do All.

Estes resultados mostram que o sódio se encontra mais protegido pela adição da microssílica, o que é de fundamental importância para se evitar danos pela reação álcali-agregado ou prejuízo ao meio ambiente, por exemplo.

Os outros elementos encontrados apresentaram concentração muito próxima com a água de lixiviação da argamassa preparada com All.

Tabela 5.4: Análise química da água de lixiviação das argamassas preparadas com Allm em função do tempo.

	7 dias		28 dias	
	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)
<b>Na</b>	<b>27,370 ± 2,398</b>	<b>6,843 ± 0,599</b>	<b>36,100 ± 2,179</b>	<b>9,025 ± 0,545</b>
<b>Ca</b>	12,760 ± 1,045	3,190 ± 0,261	11,210 ± 3,686	2,803 ± 0,922
<b>Si</b>	2,690 ± 0,427	0,673 ± 0,107	6,780 ± 2,993	1,694 ± 0,748
<b>Al</b>	0,665 ± 0,097	0,166 ± 0,024	0,790 ± 0,251	0,197 ± 0,063
<b>Fe</b>	0,036 ± 0,047	0,009 ± 0,012	0,000	0,000
<b>Ga</b>	0,001 ± 0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mg</b>	0,076 ± 0,010	0,019 ± 0,003	0,030 ± 0,018	0,007 ± 0,004
<b>S</b>	0,315 ± 0,041	0,079 ± 0,010	0,810 ± 0,321	0,202 ± 0,080
<b>Ti</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cr</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cu</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Ni</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>V</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Zn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>B</b>	0,000	0,000	0,000	0,000

Uma análise comparativa foi realizada com referências comerciais e a Tabela 5.5 mostra a análise química da água de lixiviação da argamassa de CPlI-Z 32 após 7 e 28 dias. Observa-se que a concentração de sódio lixiviado nas duas idades é significativamente menor, em relação às argamassas preparadas com All e Allm.

No entanto, porcentagem em massa lixiviada após 28 dias por 250 mL de água foi de 16,4%, que é um valor maior do que o encontrado para a argamassa de Allm.

Tabela 5.5: Análise química da solução de lixiviação das argamassas preparadas com CPlI-Z 32 em função do tempo.

	7 dias		28 dias	
	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)
<b>Na</b>	<b>6,626 ± 0,981</b>	<b>1,657 ± 0,245</b>	<b>9,260 ± 1,331</b>	<b>2,316 ± 0,333</b>
<b>Ca</b>	14,160 ± 0,648	3,540 ± 0,162	16,310 ± 7,331	4,078 ± 1,833
<b>Si</b>	1,863 ± 0,251	0,466 ± 0,063	3,880 ± 1,350	0,971 ± 0,338
<b>Al</b>	0,752 ± 0,062	0,188 ± 0,016	1,280 ± 0,357	0,321 ± 0,089
<b>Fe</b>	0,005 ± 0,001	0,001 ± 0,000	0,010 ± 0,003	0,002 ± 0,001
<b>Ga</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mg</b>	0,073 ± 0,050	0,018 ± 0,012	0,130 ± 0,111	0,032 ± 0,028
<b>S</b>	0,759 ± 0,082	0,190 ± 0,021	1,560 ± 0,482	0,389 ± 0,120
<b>Ti</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cr</b>	0,002 ± 0,001	0,000	0,000	0,000
<b>Cu</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Ni</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>V</b>	0,000	0,000	0,010 ± 0,009	0,002 ± 0,002
<b>Zn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>B</b>	0,000	0,000	0,000	0,000

Para a argamassa de CPV-ARI (Tabela 5.6), a concentração de sódio após 28 dias de lixiviação também é muito menor, mas a porcentagem em massa lixiviada após 28 dias por 250 mL de água foi de 22,9%, que foi o maior valor encontrado.

Tabela 5.6: Análise química da solução de lixiviação das argamassas preparadas com CPV- ARI em função do tempo.

	7 dias		28 dias	
	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Massa em 250 mL (mg)
<b>Na</b>	<b>10,273 ± 0,551</b>	<b>2,568 ± 0,138</b>	<b>12,990 ± 0,221</b>	<b>3,248 ± 0,055</b>
<b>Ca</b>	12,691 ± 4,424	3,173 ± 1,106	9,320 ± 0,716	2,331 ± 0,179
<b>Si</b>	2,372 ± 0,185	0,593 ± 0,046	5,310 ± 1,322	1,328 ± 0,331
<b>Al</b>	1,124 ± 0,049	0,281 ± 0,012	1,300 ± 0,249	0,326 ± 0,062
<b>Fe</b>	0,002 ± 0,003	0,000	0,000 ± 0,001	0,000
<b>Ga</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mg</b>	0,046 ± 0,003	0,012 ± 0,001	0,100 ± 0,036	0,026 ± 0,009
<b>S</b>	1,199 ± 0,070	0,300 ± 0,018	2,320 ± 0,463	0,579 ± 0,116
<b>Ti</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cr</b>	0,059 ± 0,079	0,015 ± 0,020	0,020 ± 0,002	0,004 ± 0,000
<b>Cu</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Ni</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>V</b>	0,000	0,000	0,010 ± 0,008	0,002 ± 0,002
<b>Zn</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>B</b>	0,000	0,000	0,000	0,000

Para todas as amostras, observou-se que a concentração de cálcio praticamente não variou de 7 para 28 dias de lixiviação, indicando que houve uma saturação deste elemento ainda nos primeiros 7 dias.

Pôde-se verificar também que o sódio é mais dificilmente lixiviado em cimentos com adição de pozolanas, já que as argamassas preparadas com CII-Z 32 e Allm apresentaram percentuais mássicos de lixiviação deste elemento semelhantes entre si e menores do que os outros (CPV-ARI e All). Isso ocorre porque os materiais pozolânicos promovem a diminuição da concentração de álcalis e de seus hidróxidos correspondentes na solução de poro da estrutura hidratada, os quais passam a ser quimicamente ligados com



os produtos de hidratação do cimento e, portanto, se tornam menos reativos [50].

Apesar da concentração de sódio ser muito mais alta na solução de lixiviação das argamassas de All e Allm, os valores encontrados após 28 dias são inferiores ao limite máximo de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  estabelecido pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde, que classifica a potabilidade da água [51]. A Figura 5.27 mostra o perfil de concentração de sódio em função do tempo de lixiviação. O desafio do projeto é sair da situação apresentada na Figura 5.27A para aquela observada nas soluções das argamassas de cimentos comerciais. Com a adição de microssílica (Figura 5.27B) houve uma melhora significativa deste comportamento, no entanto, ainda existem desafios que consistem tanto na formulação de clínqueres com menor teor de sódio quanto na utilização de diferentes aditivos para que este objetivo seja alcançado.

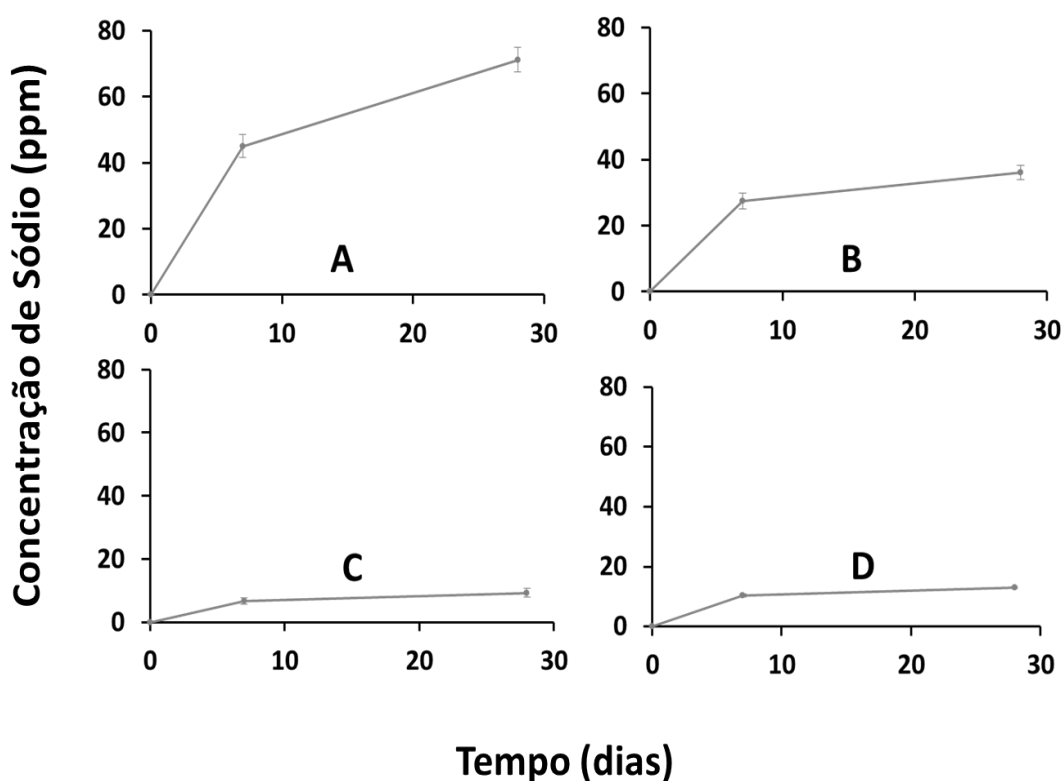


Figura 5.27: Concentração de sódio em função do tempo de lixiviação das argamassas preparadas com: A) All, B) Allm, C) CPII-Z 32 e D) CPV-ARI.

Com relação aos outros elementos, a concentração encontrada foi muito próxima para todas as amostras, indicando que a incorporação do RB para fabricação de cimento Portland, na concentração que foi utilizada, não ocasiona liberação de componentes prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde pública, como *Cr* ou *V*, que estão presentes em baixa concentração no RB e são cancerígenos. No entanto, esta análise elementar não foi exaustiva.

#### **5.4 Considerações Finais**

Neste trabalho, avaliou-se a durabilidade de argamassas e pastas de cimentos do tipo Portland preparados com um clínquer contendo 13 % em massa de RB.

Um dos desafios encontrados consistiu na seleção dos ensaios de durabilidade, principalmente pela pequena quantidade de clínquer gerada na síntese e pelo fato de não haver uma aplicação definida para o cimento desenvolvido, visto que a mesma define os ensaios mais relevantes. Apesar disso, os resultados obtidos foram importantes para direcionar as próximas etapas do projeto.

Foi possível constatar que as principais fases que compõem o cimento Portland foram formadas no cimento sintetizado All. No entanto, sua estrutura hidratada apresentou algumas deficiências, tais como o alto teor de portlandita e a alta porosidade das argamassas. A adição de microssílica pôde sanar esses problemas, proporcionando um ganho de resistência à compressão uniaxial após 28 dias de cura. Este aditivo também se mostrou eficiente para melhorar a resistência das argamassas ao ataque ácido, por sulfato e uma diminuição na quantidade de sódio lixiviada por água.

Considerando que foram obtidos bons resultados com os cimentos comerciais que contêm filer de calcário, que a utilização de microssílica se mostrou eficiente para melhorar todas as propriedades do cimento sintetizado e que o volume de produção de cimento Portland comum (CPI) é muito baixo

(Figura 3.2), testes com outros tipos de aditivos em diferentes concentrações devem ser realizados em trabalhos futuros, em conjunto com o desenvolvimento de formulações de clínquer contendo menor teor de sódio, para que se possa otimizar a composição química de um cimento Portland contendo RB como matéria-prima e iniciar testes pilotos.



## 6. CONCLUSÕES

Os cimentos preparados com o clínquer contendo 13% em massa de RB, apesar de não apresentarem um alto teor de  $C_4AF$ , conforme esperado pelo alto teor de  $Fe$  do resíduo, teve este elemento incorporado em solução sólida no  $NaC_3A$ . Com isso, houve uma diminuição da reatividade dessa fase com a solução de sulfato de sódio para formação de etringita, melhorando a durabilidade das estruturas preparadas com estes cimentos.

A adição de microssílica ao All resultou em uma microestrutura menos deteriorada e em uma perda de resistência mecânica 50% menor das argamassas devido ao ataque por  $Na_2SO_4$ . Contudo, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o CII-Z 32, que contém uma mistura de filer calcário e pozolana.

As argamassas de Allm e All foram mais resistentes ao ataque por HCl, em virtude da ausência de calcário, visto que o mesmo é muito reativo com este ácido. Em relação ao  $H_2SO_4$ , os cimentos contendo este aditivo apresentaram bons resultados, embora não os melhores.

Assim, a combinação adequada de aditivos é uma importante ferramenta que pode ser utilizada para melhorar a durabilidade das estruturas frente a meios sulfatados e ácidos.

Os ensaios de lixiviação mostraram que, dentre os elementos que puderam ser analisados, não houve liberação em excesso de componentes tóxicos pelas argamassas de All e Allm em relação às referências comerciais, indicando que a incorporação do RB para fabricação de clínquer, na concentração que foi utilizada, não prejudica o meio ambiente ou a saúde humana. Observou-se apenas uma alta concentração de sódio, que, no entanto, permaneceu dentro do limite de potabilidade de água ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ). A adição de microssílica também foi muito positiva neste caso, já que diminuiu em 50% a concentração de sódio após 28 dias.

As argamassas e pastas preparadas com o cimento All apresentaram deficiências na estrutura hidratada que, de um modo geral, pioraram sua

durabilidade, dificultando a comparação com as referências comerciais. A utilização de microssílica igualou os parâmetros analisados e proporcionou uma durabilidade igual ou superior àquela obtida para os cimentos CII-Z 32 e CPV-ARI, que são amplamente comercializados no Brasil. Portanto, a utilização de RB como matéria-prima para cimentos do tipo Portland se mostra como uma alternativa possível, promissora e sustentável.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Em trabalhos futuros deverão ser realizados testes com diferentes tipos de aditivos ao clínquer contendo RB, tais como escória de alto-forno, pozolanas (inclusive microssílica em outros teores) e pó de calcário, na tentativa de encontrar a formulação mais adequada para o cimento sintetizado. A utilização de cinzas volantes como aditivo ao clínquer contendo RB também será estudada.

Além disso, outros ensaios de durabilidade deverão ser realizados com estes cimentos, destacando-se os de deterioração por carbonatação e por reação álcalis-agregado.





## 8. BIBLIOGRAFIA

1. SILVA FILHO, B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista da Matéria, 12, 2007. 322-338.
2. PARAMGURU, R. K.; RATH, P. C.; MISRA, V. N. Trends in Red Mud Utilization - A Review. Mineral Processing and Extractive Metall Rev., 26, 2005. 1-29.
3. Red Mud Project. Disponível em: <<http://www.redmud.org/Ajka.html>>. Acesso em: 12 de maio 2012.
4. Red Mud Project. Disponível em: <[http://www.redmud.org/Industrial\\_Uses.html](http://www.redmud.org/Industrial_Uses.html)>. Acesso em: 10 de maio 2012.
5. Red Mud Project. Disponível em: <[http://www.redmud.org/All\\_Projects.html](http://www.redmud.org/All_Projects.html)>. Acesso em: 10 de maio 2012.
6. MONTINI, M. Aplicações do resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)-UFSCar, São Carlos, 2009.
7. TAYLOR, H. F. W. The Chemistry of Cements. Londres: Academic Press Inc. (London LTD), v. 1, 1992. 168-389 p.
8. CENTURIONE, S. L.; KIHARA, Y. Concreto. Ensino Pesquisa e Realizações- O cimento Portland. São Paulo: Ibracon, 2005. 296-322 p.
9. NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. São Paulo: Pini, 1997.

10. JOHANSEN, V. Cement Production and Cement Quality, Materials Science of Concrete I. The American Ceramic Society, Westerville, 1989. 1-126.
11. TENÓRIO, J. A. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 2006. 1-8.
12. Associação Brasileira de cimento Portland. Guia Básico de utilização de cimento Portland. 2002.
13. Relatório Anual- Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. 2010.
14. ANDRADE, T. Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações-Tópicos Sobre Durabilidade do Concreto. São Paulo: Ibracon, 2005.
15. CYR, M. et al. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined. Construction and Building Materials, 23, 2009. 3457-3467.
16. KENAI , S.; GHRICI , M.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural natural pozzolana and limestone blended cements. Cement and Concrete Composites, 29, 2007. 542-549.
17. CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. Journal of Environmental Management, 90, 2009. 1435-1441.
18. SENSALÉ, G. R. Effect of rice husk ash on durability of cementitious materials. Cement and Concrete Composites, 32, 2010. 718-725.
19. VEJMEJKOVÁ, E. et al. High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. Construction and Building Materials, 24, 2010. 1404-1411.

20. BONEN, D.; KHAYAT, K. H. Characterization and pozzolanic properties of silica fume stored in an open pond. *Cement and Concrete Research*, 25, 1995. 395-407.
21. NILI, M.; AFROUGHSABET, V. The effects of silica fume and polypropylene fibers on the impact resistance and mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 24, 2010. 927-933.
22. AYE, T.; OGUCHI, C. T. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. *Construction and Building Materials*, 25, 2011. 2988-2996.
23. SHANNAG, M. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 22, 2000. 399-406.
24. GUDMUNDSSON, G.; OLAFSSON, H. Alkali-silica reactions and silica fume 20 years of experience in Iceland. *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. 1289-1297.
25. METHA, P. K. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini Ltda, 1994.
26. ARMANGE, L. C. et al. Utilização de Areia de Fundição Residual para uso em Argamassa. *Revista Matéria*, 2005. 51-62.
27. MELLER, N.; KYRITSIS, K.; HALL, C. The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate<sub>14</sub>-hydrate to katoite hydrogarnet and b-anhydrite: An in-situ synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2009. 2743-2747.
28. Queda de arquibancada da Fonte Nova provoca maior tragédia do futebol brasileiro. *Jornal O Globo*, 2007.
29. PEREIRA, F. Análise estrutural de cortina atirantada em iminência de colapso devido à corrosão de armaduras. CREA-RN, 2011.

- 30.CHATVEERA , B.; LERTWATTANARUK , P. Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 92, 2011. 59-66.
- 31.BERGAMASCHI, J. M.; JOEKES, I. Ataque ácido à argamassa comum e com escória: um estudo cinético e gravimétrico de degradação. Dissertação (Mestrado em Química/Físico-Química) UNICAMP, Campinas, 2007.
- 32.GHRICI, M.; KENAI, S.; MEZIANE, E. Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural pozzolana. *Journal of Materials Science*, 41, 2006. 6965-6972.
- 33.SELMO, G. Estudo de argamassas com agregados reciclados contaminados por gesso de construção. Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2004.
- 34.BARBOSA DE SOUZA, R. Susceptibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método acelerado. Dissertação (Mestrado-Escola Politécnica- Engenharia de Construção Civil e Urbana) USP, São Paulo, 2006.
- 35.COHEN, M.; SANTHANAM, M.; OLEK, J. D. Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results. *Cement and concrete research*, 32, 2002. 915-921.
- 36.JUENGER, M.; CHEN, I. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements. *Journal of Materials Science*, 46, 2011. 2568-2577.
- 37.TIKALSKY, P. J. et al. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32, 2002. 1239–1246.
- 38.LEE, J. . D. Química Inorgânica não tão concisa. Loughborough-Inglaterra: Edgard Blucher, 1996.

39. COHEN, M. D.; SANTHANAMA, M.; OLEKB, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look part 2. Proposed mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 33, 2003. 341-346.
40. ASTM C1012. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, 2009.
41. MILETIC, S. et al. Portland cement degradation in ammonium-sulfate solution. *Cement and Concrete Research*, 28, 1998. 713-725.
42. MACÍAS, A.; GOÑI, S.; MADRID, J. Limitations of Köch-Steinegger test to evaluate the durability of cement pastes in acid medium. *Cement and Concrete Research*, 29, 1999. 2005-2009.
43. GUERRERO, A.; GOÑI, S.; ALLEGRO, V. R. Effect of temperature on the durability of class C fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste: Synergy of chloride and sulphate ions. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 2009. 903-908.
44. ASTM C133 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, 1994.
45. ASTM C267. Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes, 2006.
46. TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*, B116, 2004, 103-110.
47. GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. *Cement and Concrete Research*, 34, 2003. 657-664.
48. STEPHAN, D.; WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 36, 2006. 2011-2020.

49.KAWAZAKI, L. I. et al. Determinação condutométrica de carbonato residual do calcário aplicado no solo por análise em fluxo. Química Nova, São Paulo, 23, 2000. 560-562.

50.THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. Cement and Concrete Research, 41, 2011. 1224-1231.

51.Ministério da Saúde. Disponível em:

<[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>.

Acesso em 27 de junho de 2012.