

Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores

(Concrete attack by sodium sulfate: mineral additions as a mitigation tool)

J. Hoppe Filho¹, D. J. Souza², M. H. F. Medeiros², E. Pereira³, K. F. Portella⁴

¹Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia - UFOB, R. Prof. José Seabra de Lemos 316, Recanto dos Pássaros, Barreiras, BA, Brasil 47805-100

²Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, Centro Politécnico, Curitiba, PR, Brasil 81531-980

³Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti 4748, Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil 84030-900

⁴Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Centro Politécnico da UFPR, BR 116, km 98, 8813, Curitiba, PR, Brasil 81531-990

Resumo

A degradação do concreto por sulfatos ocorre a partir de suas reações químicas com os compostos hidratados do cimento Portland e que, em estágios avançados, promovem a formação de produtos expansivos que geram a sua fissuração e desagregação. A utilização de adições minerais na composição, em substituição parcial ao cimento, provoca alterações microestruturais que interferem na porosidade da matriz hidratada e, principalmente, na distribuição e na interconectividade dos poros, influenciando no ingresso de água contaminada. No presente trabalho avaliou-se o potencial de mitigação do ataque por íons sulfato quando da inclusão de adições minerais na composição do material. A determinação da variação dimensional de barras de argamassa, conforme a NBR 13.583, foi utilizada para avaliar o potencial de mitigação do material ligante composto por cimento CP V - ARI (referência) e minerais em substituição parcial a este, no teor de 10%, em massa, como sílica ativa, metacaulim, sílica de casca de arroz, filer calcário e quartzoso, além de resíduo de cerâmica vermelha, com diferentes finuras. A argamassa de referência apresentou elevada expansão, bem como as que continham metacaulim, filer calcário e resíduo de cerâmica vermelha, independentemente da distribuição granulométrica. A utilização de sílica ativa, sílica de casca de arroz ou filer quartzoso na composição do material reduziu a expansão a valores aceitáveis, atribuindo resistência ao ataque por sulfatos às argamassas.

Palavras-chave: ataque por sulfatos, mitigação da expansão, adições minerais inertes, adições pozolânicas.

Abstract

Deterioration of the concrete by sulfates occurs through chemical reactions between the hydrated cement compounds and sulfate ion. As a result of these reactions there is in advanced stages the formation of expansive products that cause cracking and disintegration of concrete. The use of mineral additions in the composition of the binder material to partially replace the clinker causes microstructural changes that interfere in porosity of the hydrated matrix and especially the size distribution and pore interconnectivity. This positively or negatively influences the inflow of water containing sulfate ions into the structure. This paper aims to evaluate the mineral admixtures capacity of reducing the sulfate attack in concrete structures. Dimensional changes of Portland cement mortar bars were determined, as required by ABNT NBR 13.583/2014, and were used to evaluate the mitigatory potential binder material composed by cement CP V - ARI (reference) and compositions with partial replacement of 10% by cement mass using: silica fume; metakaolin; rice husk ash; limestone and quartz filler; and red ceramic residue with different milling times. The reference mortar showed high expansion, as well as mortars containing metakaolin, limestone filler and red ceramic residue, regardless of the milling time. The silica fume, rice husk ash and quartz filler in the composition of the binder material of mortar reduced expansion to acceptable levels, making them resistant to attack by sulphates.

Keywords: sulfate attack, expansion mitigation, inert mineral additions, pozzolanic additions.

INTRODUÇÃO

O concreto de cimento Portland deve ser capaz de desempenhar, adequadamente, as funções prescritas em projeto e, por outro lado, resistir à ação dos agentes agressivos

provenientes do meio no qual está inserido. A sua durabilidade em serviço é determinada pela capacidade da estrutura em resistir a quaisquer processos de deterioração [1], o que requer a especificação dos materiais a serem utilizados na sua execução, de forma a estarem intrinsecamente rela-

cionados à agressividade do entorno a que estará sujeito durante a vida útil. Caso contrário, haverá degradação prematura, principalmente quando os materiais utilizados são inapropriados para garantir o desempenho do concreto exposto a determinados agentes deletérios. Na prática, constata-se que inúmeras obras de infraestrutura, com ênfase às expostas em ambientes altamente agressivos, apresentam degradação precoce, remetendo a falhas de especificação prévia que garantam adequada funcionalidade e durabilidade.

A deterioração do concreto, na prática, ocorre por fenômenos físico-químicos que, normalmente, tem origens diversas. Normalmente, estas, encontram-se intrinsecamente relacionadas e reforçam-se mutuamente, tornando-se impossível separar a causa e o efeito [2]. No caso desta investigação, a presença de íons sulfato (SO_4^{2-}) provenientes do meio, na solução dos poros da matriz hidratada, resulta em reação com o hidróxido de cálcio (portlandita), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), formando gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado), etringita secundária (AFt) [3, 4] e, também, a taumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$). A concentração de íons sulfato na solução aquosa dos poros, a composição do cimento Portland utilizado e a permeabilidade e a absorção capilar de água da matriz hidratada são fatores determinantes do grau de degradação por expansão, fissuração, perda de massa e, conseqüentemente, perda de resistência à compressão e de integridade do concreto, podendo levar a estrutura ao colapso [5].

Na maioria dos estudos, duas fases são identificadas: na primeira, ocorre um período de dormência, onde pouca ou nenhum efeito resultante é quantificado e, em seguida, há uma significativa expansão. A teoria mais aceita é de que as reações químicas de sulfatos ou ácido sulfúrico com o material cimentício (por exemplo, com a formação de etringita secundária) causam mudanças microestruturais, o que poderia conduzir a uma perda de resistência à tração e à compressão [6]. No ataque por sulfato, o período de dormência é caracterizado pelo preenchimento dos poros pelo material expansivo formado, enquanto que no período de propagação, ocorre uma redução da resistência à compressão e da dureza superficial [4]. Nas situações onde não há como intervir na agressividade do meio ao qual o concreto estará exposto, passa a ser de suma importância a especificação do cimento Portland a ser empregado e, sobretudo, a redução da permeabilidade e da absorção capilar de água da matriz hidratada [7].

Os produtos de hidratação do cimento Portland mais suscetíveis ao ataque externo por sulfatos são o hidróxido de cálcio e os compostos hidratados que contêm alumina. Deste modo, é conveniente utilizar materiais ligantes que reduzam as quantidades finais de, ao menos, um destes compostos, transformando-os em produtos de hidratação mais resistentes. Por conseguinte, diferentes materiais são adicionados à matriz cimentante para aumentar a resistência aos sulfatos, como por exemplo, escória de alto forno [8, 9], cinza volante [10], sílica ativa [11-13], metacaulim

[5, 12, 14, 15], filer calcário [16, 17], entre outros.

A utilização de adições minerais na composição do material ligante, em substituição parcial ao cimento, provoca alterações microestruturais que interferem na porosidade da matriz hidratada e, principalmente, na distribuição do tamanho dos poros e na interconectividade dos mesmos, o que influencia positiva ou negativamente o ingresso de água contendo íons sulfato para o interior da estrutura. As adições minerais, independentemente do tipo (inertes, cimentantes ou pozolânicas), exercem efeito físico sobre a cinética de hidratação do cimento, pelos efeitos de diluição e de nucleação heterogênea [18-20], enquanto as adições ativas (cimentantes e pozolânicas), além do efeito físico, exercem efeito químico, com formação de C-S-H_{SECUNDÁRIO}. As diferentes microestruturas hidratadas formadas quando da presença de adições minerais comportam-se distintamente frente à ação de agentes deletérios. Assim sendo, no presente trabalho o objetivo foi avaliar a influência da substituição parcial do cimento Portland por adições minerais inertes e pozolânicas na expansão de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio, conforme as recomendações da NBR 13.583 [21].

PROGRAMA EXPERIMENTAL

No programa experimental foram investigados materiais e um método de avaliação do potencial mitigativo de adições minerais inertes e pozolânicas no que se refere ao ataque por sulfatos à matriz hidratada. Para tanto, o cimento CP V - ARI, utilizado como referência, teve parte da sua massa (10%, em massa) substituída pelas adições minerais testadas. Tal quantidade foi escolhida em virtude dela representar um teor similar ao utilizado (recomendado) na prática, quando do uso das adições minerais pozolânicas de alta reatividade.

Caracterização dos materiais

O cimento Portland CP V - ARI, de massa específica 3,130 g/cm³ e área específica BET 1,071 m²/g, foi utilizado como referência por ser composto basicamente por clínquer e gipsita (95% no mínimo), cabendo o restante (5% no máximo) ao filer calcário, conforme preconizado na NBR 5.733 [22]. Assim sendo, não houve influência de qualquer adição mineral no sistema de referência avaliado, a não ser do teor de material carbonático permitido por norma. Na Tabela I está apresentada a caracterização físico-química do cimento.

O hidróxido de cálcio, utilizado para a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal das adições minerais, foi caracterizado por análise térmica (TG/DTG), usando o equipamento Mettler-Toledo Star[®] SW 9.30. O reagente químico contém ~ 1,50%, em massa, de água que foi completamente volatilizada até 350 °C e 8,97% de carbonato de cálcio. O hidróxido de cálcio representa 86,93% da massa do material. As adições minerais inertes utilizadas foram o filer calcário e o filer quartzoso. Como adições po-

Tabela I - Características físico-químicas do cimento Portland CP V - ARI utilizado.

[Table I - Physico-chemical characteristics of Portland cement CP V - ARI.]

Análise química										
CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CaO livre (%)	Perda ao fogo (%)	Resíduo insolúvel (%)	Equivalente alcalino (%)	
59,72	18,34	4,12	2,52	5,35	3,05	1,49	3,20	0,63	0,62	
Análise física										
Expansão à quente (mm)	Início de pega (h)	Fim de pega (h)	Consistência normal (%)	Blaine (cm ² /g)	Distribuição granulométrica		Resistência mecânica à compressão			
					# 200 (%)	# 325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
0,50	02:15	03:00	27,60	4370	0,10	2,80	23,40	37,60	42,70	51,10

zolânicas foram utilizadas a sílica de casca de arroz, a sílica ativa, o metacaulim e o resíduo de cerâmica vermelha, com três diferentes finuras. O resíduo de cerâmica vermelha foi obtido a partir da cominuição de blocos de vedação que foram, inicialmente, moídos em moinho de martelo, até a dimensão máxima dos grãos inferior a 4,8 mm, seguido de moagem em moinho de bolas, por 0,5, 1,0 e 1,5 h. As adições minerais foram caracterizadas quanto à massa específica, área específica BET e distribuição granulométrica. A massa específica foi quantificada conforme a metodologia prescrita na norma NBR NM 23 [23]. A área específica pelo método BET foi executada pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio.

A distribuição granulométrica dos materiais foi determinada em granulômetro a laser Cilas 1064, com dispersão do pó em solução alcoólica.

As adições foram caracterizadas por difratometria de raios X em equipamento Rigaku Ultima IV. A medida foi realizada em varredura entre 5° e 75° em 2θ e tempo por passo de 1 s, utilizando-se tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e fenda divergente de 1°. Os minerais foram identificados por comparação com os padrões do “International Centre for Diffraction Data”, ICDD.

A reatividade das adições minerais foi determinada pelo método direto, denominado ensaio Chapelle Modificado, conforme a NBR 15.895 [24], e pelo método indireto com cal, conforme a NBR 5.751 [25].

Ensaio Chapelle modificado (NBR 15.895/2010)

A determinação da capacidade da adição mineral em fixar cal, por ação pozolânica, para a formação de compostos hidratados em ensaio acelerado, consiste, basicamente, em manter sob agitação, por (16 ± 2) h, a (90 ± 5) °C, uma mistura de 1,0 g de adição mineral e 2,0 g de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água, acondicionada em Erlenmeyer polimérico. O resultado foi expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio fixado por grama de adição mineral.

Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (NBR 5.751/2012)

A determinação do IAP com cal, conforme NBR 5.751 [25], requer que as argamassas submetidas ao ensaio de resistência à compressão, aos 7 dias de idade, apresentem, no estado fresco, um índice de consistência pré-estabelecido (225 ± 5) mm determinado na mesa de consistência (“flow table”). Tal recomendação conduz a variados volumes de água de amassamento quando da substituição parcial de cimento Portland pelas diferentes adições minerais, as quais interferem na demanda de água em função das suas características físico-químicas. Na Tabela II, estão apresentadas as proporções de mistura das argamassas, em massa, para os diferentes tipos de adições minerais avaliados.

O método normativo preconiza a moldagem de três corpos de prova cilíndricos (φ 50 x 100) mm a serem mantidos, por 1 dia a (23 ± 2) °C e, posteriormente, submetidos à cura térmica, por 6 dias a (55 ± 2) °C para, então, ser realizado o ensaio de resistência à compressão aos 7 dias. A atribuição de pozolanidade à adição mineral requer, aos 7 dias, uma resistência à compressão mínima de 6,0 MPa, conforme estabelecido na NBR 12.653 [26].

Variação dimensional de barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio

A eficiência em mitigar o ataque por sulfatos das adições minerais estudadas foi avaliada a partir da determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland com dimensões 25 mm x 25 mm x 285 mm, expostas à solução de sulfato de sódio, conforme indicado na NBR 13.583 [21]. As argamassas, produzidas na proporção de 1,0: 3,2 (material ligante:agregado miúdo - areia normal brasileira), em massa, foram moldadas na relação água/material ligante 0,60, onde o volume de água foi estabelecido em relação à soma da massa de cimento e da adição mineral. Na pesquisa foram produzidas duas séries compostas por 4

Tabela II - Proporções de mistura das argamassas para a determinação do IAP com cal.
 [Table II - Mixing proportions of mortars for the determination of the pozzolanic activity index with lime.]

Argamassas		Massa (g)			Relação Água/Ligantes ² (g/g)	
		Hidróxido de cálcio	Areia normal ¹	Adição mineral		Água
Adições	Fíler calcário			250,70	180,00	0,51
INERTES	Fíler quartzoso			241,40	200,00	0,58
	Sílica ativa			202,40	340,00	1,11
	Metacaulim			232,10	270,00	0,80
Adições	Sílica de casca de arroz	104,00	936,00	196,90	200,00	0,66
ATIVAS	Resíduo de cerâmica vermelha - 0,5 h			244,20	150,00	0,43
	Resíduo de cerâmica vermelha - 1,0 h			244,20	150,00	0,43
	Resíduo de cerâmica vermelha - 1,5 h			244,20	150,00	0,43

¹ Areia normal brasileira (NBR 7.214 [27]): 234 g de cada fração granulométrica. ² Relação água/ligantes: quociente entre a massa de água e a soma das massas de hidróxido de cálcio e da adição mineral, contidas na argamassa = [água]/[hidróxido de cálcio + adição mineral].

corpos-de-prova cada, com uma massa de 500 g de cimento. A alteração da composição do material ligante, para todas as séries, resultou no consumo de 450 g de cimento CP V - ARI e de 50 g de adição mineral, mantendo-se o volume de água de amassamento das argamassas constante, ou seja, de 300 mL. A massa de areia normal brasileira (NBR 7.214 [27]) utilizada na mistura foi de 1600 g, composta por 400 g de cada fração granulométrica. As séries testadas, em uma primeira etapa, foram curadas em câmara úmida por 48 h e, posteriormente, foram imersas em solução de água saturada com cal por 12 dias (segunda etapa). Na terceira etapa da cura, os corpos de prova foram divididos em duas séries de 4 barras onde, a primeira série foi imersa em solução de sulfato de sódio e a segunda, em água saturada com cal, ambas submetidas à cura térmica, por 42 dias, à temperatura de (40 ± 2) °C. A expansão resultante das barras de argamassa, em porcentagem, determinadas após 14, 28 e 42 dias de cura térmica, conforme recomendado na NBR 13.583 [21], foi determinada a partir da diferença entre a expansão média das barras expostas à solução agressiva de sulfato de sódio e a expansão média das barras expostas à água saturada com cal.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Características físico-químicas das adições minerais

Os resultados das caracterizações de área específica BET e de massa específica das adições minerais, em conjunto com suas composições químicas medidas por XRF, encontram-se apresentadas na Tabela III.

Na Fig. 1 estão apresentadas as curvas de XRD das amostras de fíler calcário e de fíler quartzoso, respectivamente. Nas amostras de fíler calcário foram identificadas como fases químicas predominantes a calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e quartzo (SiO_2) e do fíler quartzoso, o quartzo. Os difratogramas dos materiais não apresentaram

halo amorfo e, portanto, não dispunham de fração vítrea passível de reatividade química com os compostos do cimento.

Os teores de cal fixados pelas adições minerais, quantificados pelo ensaio Chappelle Modificado, visando à classificação das adições minerais (com um mínimo de 436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, NBR 15.895/2010) estão apresentados na Tabela IV. O fíler calcário, em função da sua composição química, apresenta incompatibilidade com o princípio do ensaio, portanto, o método não foi aplicado a este material. O fíler quartzoso interagiu quimicamente com a cal, porém o teor fixado foi inferior ao mínimo recomendado para a classificação como adição pozolânica e, por isso, foi considerado inerte. A sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim fixaram a cal em teores superiores a 1.100 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de adição, o que os caracteriza como adições pozolânicas de alta reatividade. Já, o resíduo de cerâmica vermelha, após a moagem por 0,5 h, foi capaz de fixar cal em cerca de 454 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, ou seja, próximo ao valor mínimo recomendado. Para os tempos de moagem superiores (1,0 h e 1,5 h), o incremento na capacidade de fixar cal foi, respectivamente, 516 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ e 537 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, valores muito próximos ao da moagem por 0,5 h, não influenciando na prática, na capacidade de fixação de cal desta adição mineral. Assim sendo, atribuiu-se a esta composição mineral uma baixa reatividade. No entanto, sua reatividade se assemelha à da cinza volante oriunda de diferentes locais de queima de carvão mineral no sul do Brasil. Gava e Prudêncio Jr [28] obtiveram um consumo 369 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante, valor, inclusive, inferior ao mínimo recomendado para a sua classificação como pozolana. Kanning [29] obteve, como valor médio, o consumo de 437 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante, o que lhe conferiu pozolanicidade, porém com baixa reatividade.

Pela análise do difratograma de raios X mostrado na Fig. 2a, para a sílica de casca de arroz, pode-se verificar que o material particulado apresentou uma parcela mineral no seu estado amorfo ou vítreo, com picos de difração resultantes

Tabela III - Características físico-químicas das adições minerais.

[Table III - Physical and chemical characteristics of mineral additions.]

Adições minerais		Caracterização física				
		Área específica BET (m ² /kg)	Massa específica (g/cm ³)			
Adições	Filer calcário	1,41	2,700			
Inertes	Filer quartzoso	1,23	2,600			
Adições Ativas	Sílica ativa	20,20	2,180			
	Metacaulim	23,20	2,500			
	Sílica de casca de arroz	14,70	2,120			
Cimento	Resíduo de cerâmica vermelha, (0,5; 1; 1,5) h	12,50	2,630			
	CP V ARI	1,07	3,130			

Adições minerais		Análise química					
		CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)
Adições	Filer calcário	84,16	-1,76	1,15	0,52	11,07	0,36
Inertes	Filer quartzoso	-	99,00*	-	-	-	-
Adições Ativas	Sílica ativa	-	>90,00	-	-	-	-
	Metacaulim	-	51,00	41,00	-	-	-
	Sílica de casca de arroz	0,78	93,77	0,19	0,20	0,25	1,35
	Resíduo de cerâmica vermelha, (0,5; 1; 1,5) h	-	55,30	35,50	5,30	-	1,3

Notas: a composição química em termos de traços dos elementos, ou seja, a concentração total, não foi considerada para a totalização da massa das adições minerais. * partículas passantes na peneira com abertura de malha de 45 µm (325 Mesh);

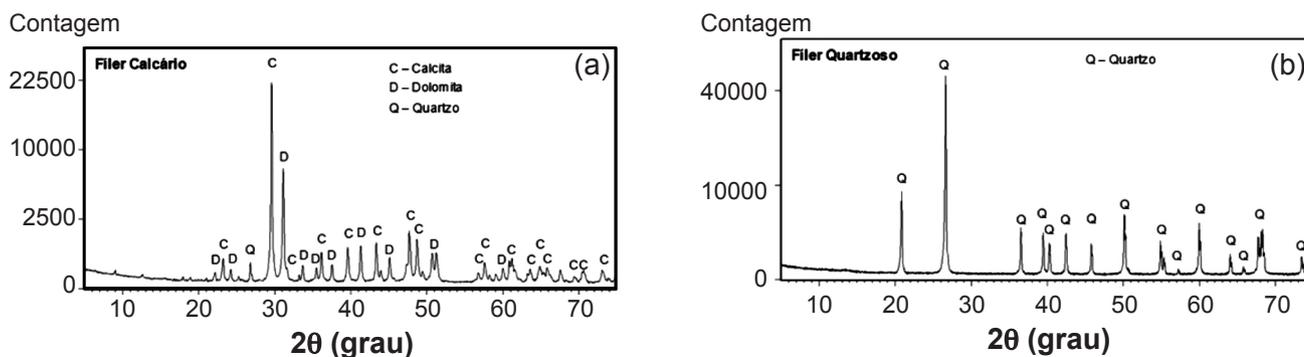


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos minerais: filer calcário e filer quartzoso, respectivamente, em conjunto com as fases químicas predominantes identificadas com o banco de dados do ICDD.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the minerals: limestone filler and quartzite filler, respectively, together with the prevailing chemical steps identified with the ICDD database.]

da cristalinidade de sua fase predominante, a cristobalita. Na Fig. 2b, observou-se que a composição mineral da sílica ativa apresentou um halo amorfo, característico de sua alta reatividade química com, praticamente, ausência de cristalinidade. Já, na Fig. 2c, pode ser visualizado o difratograma resultante da metacaulinita, com picos referentes ao quartzo, SiO₂, à caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄, e à muscovita KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂, e uma região com halo amorfo ou estrutura vítrea, composta por sílica e alumina. O resíduo de cerâmica vermelha

apresentou um difratograma das fases químicas predominantes compostos pelo quartzo (SiO₂), ilita, com fórmula química geral (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂,H₂O] e hematita (Fe₂O₃), além do halo amorfo característico de fração vítrea, conforme apresentado na Fig. 3. Com estes resultados, atribuiu-se que os fileres quartzoso e calcário são inertes em termos de reatividade com a composição do cimento Portland; a sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim constituem as adições pozolânicas de alta reatividade; e os resíduos

Tabela IV - Teor de cal fixado pelas adições minerais em ensaio Chapelle modificado (NBR 15.895/2010).

[Table IV - Lime content fixed by mineral additions by Modified Chapelle test (NBR 15895/ 2010.)]

Adição mineral	Consumo de cal (mg Ca(OH) ₂ /g adição)
Fíler calcário	Método não aplicável
Fíler quartzoso	140
Sílica de casca de arroz	1.336
Sílica ativa	1.542
Metacaulim	1.193
	Tempo de moagem: 0,5 h
Resíduo de cerâmica vermelha	Tempo de moagem: 1,0 h
	Tempo de moagem: 1,5 h

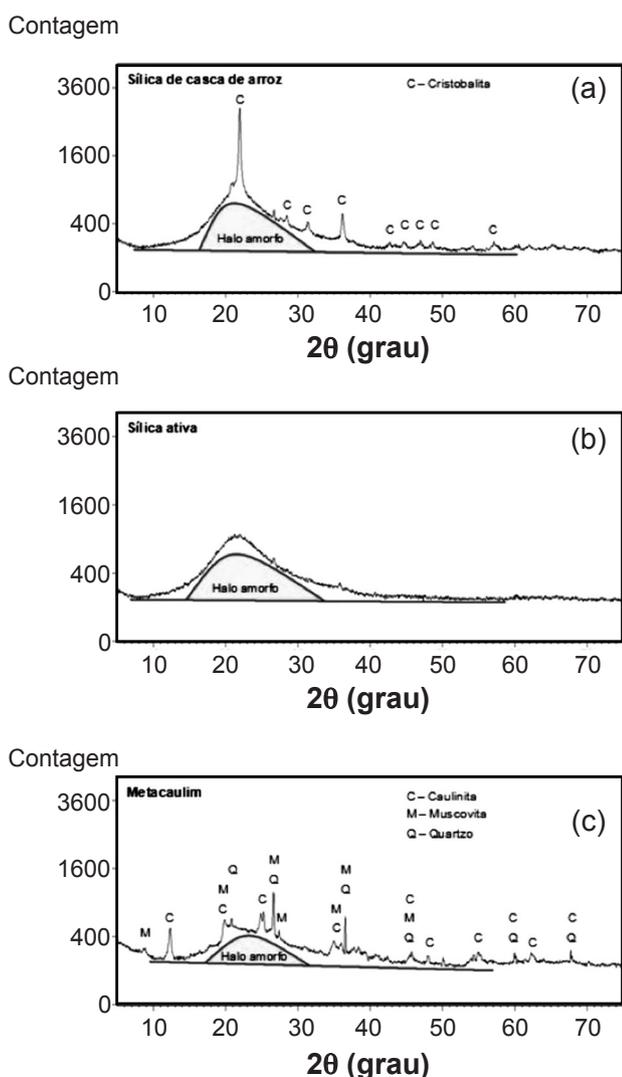


Figura 2: Difrátogramas de raios X da (a) sílica de casca de arroz, (b) sílica ativa e (c) metacaulim, respectivamente.
 [Figure 2: X-ray diffraction patterns of (a) silica from rice hull, (b) silica fume and (c) metakaolin, respectively.]

de cerâmica vermelha, com diferentes finuras, os materiais de baixa reatividade.

Na Fig. 4, estão apresentadas as distribuições granulométricas do cimento e das adições minerais inertes e pozolâ-

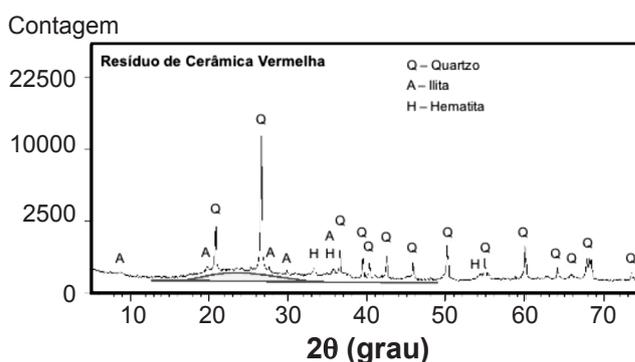


Figura 3: Difrátograma de raios X do resíduo de cerâmica vermelha.
 [Figure 3: X-ray diffraction pattern of the ceramic red residue.]

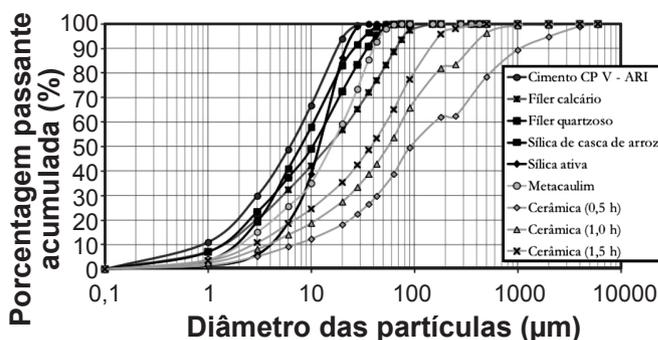


Figura 4: Distribuição granulométrica do cimento e das adições minerais inertes e pozolânicas.
 [Figure 4: Particle size distribution of cement, inert and pozzolanic mineral additions.]

nicas. Pela análise gráfica correspondente, pode-se atribuir que os resíduos de cerâmica vermelha tiveram processos de moagem diferenciados com distribuição bimodal do tamanho médio de partículas a partir de 1 h de ensaio e que, mesmo assim, o processo de cominuição não foi suficiente para se obter uma distribuição média de partículas (em torno de 90, 60 e de 13 µm) próximas da obtida para o cimento, em torno de 6 µm, o qual foi o menor entre todas as amostras medidas.

Os fileres calcário e quartzoso apresentaram distribuições granulométricas médias em torno de 11 µm. As pozolanas tiveram distribuições granulométricas médias entre 8 µm

(sílica de casca de arroz) e 10 μm (sílica ativa e metacaulim), também, superiores ao do cimento Portland.

Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal

Na Fig. 5, estão apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas contendo os diferentes tipos de adições minerais. As argamassas contendo os fileres calcário e quartzoso, bem como aquelas com baixa reatividade (resíduos de cerâmica cominuidos há diferentes tempos), apesar de ter sido observado um aumento do valor da propriedade com o tempo de moagem, apresentaram resistências à compressão inferiores ao mínimo de 6,0 MPa e, portanto, não puderam ser consideradas adições minerais pozolânicas.

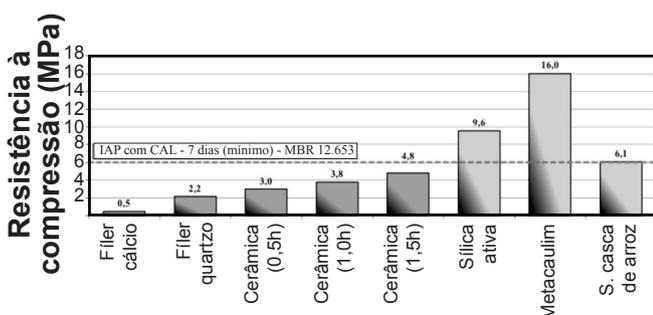


Figura 5: Resistência à compressão de argamassas com hidróxido de cálcio e diferentes adições minerais, conforme preconiza a NBR 5.751.

[Figure 5: Compressive strength of mortars with different calcium hydroxide and mineral additions, as recommended by NBR 5751.]

Com relação a esta metodologia, algumas considerações têm de ser feitas, sendo a primeira relacionada à avaliação do potencial reativo de adições minerais com cal hidratada, pelo método indireto normatizado. Esta determinação está baseada na resistência à compressão de corpos de prova moldados com proporção de mistura volumétrica dos materiais particulados fixa e de água variável, já que as argamassas, no estado fresco, devem apresentar um índice de consistência pré-estabelecido (225 ± 5) mm. Neste ensaio, conforme a NBR 5.751 [25], não há qualquer restrição quanto ao volume de água de amassamento, o que resulta, para cada adição mineral avaliada, uma determinada relação água/ligantes. Desde que a demanda de água de mistura para conferir à argamassa o índice de consistência pré-estabelecido depende das características físico-químicas da adição mineral, principalmente, da distribuição granulométrica e da área específica BET, não há como realizar uma análise comparativa dos resultados de resistência à compressão obtidos aos 7 dias de idade, uma vez que o volume de água de amassamento variado interfere, diretamente, na porosidade da matriz no estado endurecido e, conseqüentemente, na capacidade portante dos diferentes materiais. Desta forma, os resultados devem ser relacionados, somente, ao valor mínimo de resistência à compressão que, para o ensaio com cal hidratada, é de 6,0 MPa, conforme preconizado, arbitrariamente, na NBR 12.653 [26].

Em termos dos tempos de moagem diferenciados para

os resíduos de cerâmica vermelha a evolução da resistência mecânica última com o aumento da sua finura ou de sua distribuição média do tamanho de partículas poderia ter sido influenciada negativamente, como mencionado anteriormente, pela necessidade de se adequar a dosagem com a quantidade de água de amassamento para a obtenção de uma mesma consistência (225 ± 5) mm. Isto não aconteceu, haja vista não ter ocorrido variação na área específica BET medida, conforme ilustrado na Tabela III. No entanto, pode-se considerar que o aumento da resistência à compressão em função da finura do resíduo de cerâmica vermelha decorreu da alteração no empacotamento das partículas atrelado à maior formação de compostos hidratados por atividade pozolânica e, também, de sua constituição vítrea, apesar de ter uma menor proporção relativa ao das outras adições minerais, de 31,0%. A variação na resistência mecânica à compressão das argamassas reativas foi resultado de sua própria atividade pozolânica e, também, das suas finuras, o que propiciou uma maior capacidade em fixar a cal, conforme os resultados do ensaio Chappelle Modificado apresentado na Tabela IV. As adições minerais ativas, isto é, a sílica ativa, a sílica de casca de arroz e o metacaulim, em virtude de suas reatividades (porção amorfa resultante do difratograma de raios X, correspondentes a: 100% - por ser considerada referência, 91,5% e 49,3%, respectivamente), apresentaram resistências à compressão, aos 7 dias, superiores ao limite estabelecido na ABNT NBR 12.653, de 9,6 MPa, 6,1 MPa e 16,0 MPa, respectivamente. Assim sendo, foram classificadas como pozolanas para a incorporação na composição de cimento Portland composto ou pozolânico. A argamassa contendo metacaulim apresentou a maior resistência à compressão dentre as adições pozolânicas estudadas (16,0 MPa, aos 7 dias), mesmo tendo menor proporção reativa pelas fases amorfas. As diferentes relações água/ligantes utilizadas no amassamento das argamassas, como comentado anteriormente, interferiram na resistência à compressão e, desta forma, a argamassa com metacaulim tendeu a apresentar a maior capacidade portante quando comparada à argamassa com sílica ativa, já que esta última demandou maior volume de água de mistura. A argamassa com sílica de casca de arroz, apesar de demandar a menor quantidade de água de mistura, apresentou a menor resistência à compressão, indicando que esta adição apresentou a menor taxa de reação pozolânica em comparação com as demais, embora seja capaz de fixar maior quantidade de cal que o metacaulim, conforme mostrado nos resultados do Chappelle Modificado (Tabela IV).

A argamassa com sílica de casca de arroz apresentou resistência à compressão muito próxima do limite mínimo exigido pela ABNT NBR 12.653 [26] para classificá-la como pozolana, mesmo possuindo um teor de sílica vítrea de 91,5%, decorrente da queima em leito fluidizado. Segundo Hoppe Filho *et al.* [31], a atividade pozolânica da cinza de casca de arroz é significativa mesmo quando queimada sem controle de temperatura, onde há presença de fração cristalina, inerte à reação com o hidróxido de cálcio. Pelos seus resultados de Hoppe Filho *et al.* [32], pode-se observar que a cinza de casca de arroz queimada em leito fluidizado

consumiu praticamente toda a cal disponível no sistema ao término do ensaio, conforme as prescrições da ABNT NBR 5.751, o que evidenciou a alta reatividade desta adição, independentemente da resistência à compressão obtida. Portanto, a classificação de adição mineral baseada única e exclusivamente na determinação da atividade pozolânica pelo método do IAP com cal não é recomendado, haja vista a possibilidade de esgotamento da reserva alcalina quando as pozolanas de alta reatividade são avaliadas. Tal condição implica em disponibilidade de matriz vítrea e falta de cálcio para a formação dos compostos hidratados e, conseqüentemente, a interrupção na evolução da resistência à compressão.

Resistência ao ataque por sulfatos de argamassas contendo as adições minerais

Na Fig. 6, está apresentada a expansão resultante (A_e) da argamassa de referência e das argamassas com adições minerais na composição do material ligante, nas idades de 14, 28 e 42 dias, conforme estabelecido na NBR 13.583 (ABNT, 2014).

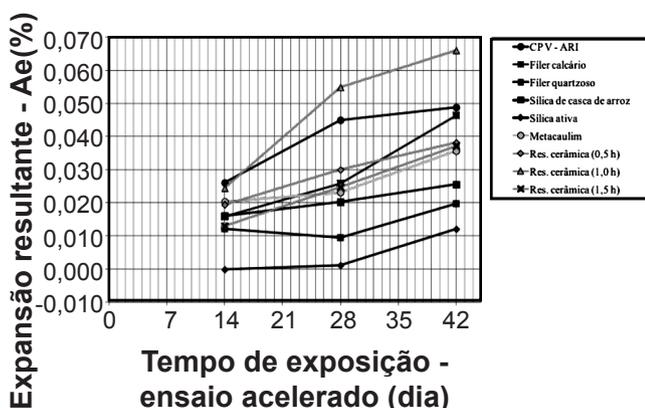


Figura 6: Resultados gráficos da expansão das argamassas contendo adições minerais na composição do material ligante, nas idades de 14, 28 e 42 dias, conforme método de ensaio NBR 13.583.

[Figure 6: Expansion of mortars containing mineral additions in the composition of the binder material, at ages 14, 28 and 42 days, according to NBR 13583.]

Os resultados evidenciaram que as adições minerais reduzem a expansão resultante das argamassas, exceto pelo resíduo de cerâmica vermelha, moído durante 1,0 h. O comportamento diferenciado do resíduo de cerâmica vermelha em função da distribuição granulométrica conduz à incerteza quanto a sua eficiência em mitigar o ataque por íons sulfato, o que de fato não ocorreu com as demais adições minerais estudadas. A exposição da argamassa de cimento CP V - ARI à solução de sulfato de sódio resulta na conversão do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) em etringita (AFt) e no consumo de íons cálcio em solução para a precipitação de gipsita. A formação da etringita está relacionada ao teor de C_3A (aluminato tricálcico) presente na composição do cimento Portland que, ao hidratar-se na presença de gipsita, forma etringita (AFt) seguido de

conversão para monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). A precipitação da gipsita decorrente do ataque por sulfatos requer fonte de íons cálcio, o que resulta em consumo destes íons solubilizados na solução aquosa dos poros. A portlandita é o principal responsável em repor a concentração de íons cálcio da solução e, na sua ausência, haverá descalcificação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) para prover íons cálcio à solução e precipitar a gipsita decorrente do ataque por sulfatos. Tais reações envolvem os produtos hidratados do cimento Portland, porém, cabe salientar que a hidratação das fases anidras ocorre, no ensaio acelerado, em paralelo ao ataque por sulfatos e, portanto, os produtos deletérios formados podem incorporar parte dos constituintes das fases anidras disponibilizadas na solução aquosa dos poros. O filer calcário aos 42 dias demonstrou uma expansão semelhante ao observado na argamassa de referência, apesar de ter apresentado uma taxa de crescimento diferenciada da mesma, mesmo com a redução do teor de cimento na mistura, ou seja, com a redução do teor de C_3A . Tal resultado deve ter sido conseqüente da disponibilidade de CaO da adição mineral, favorecendo à formação da gipsita. Também, no que se refere à microestrutura, o filer calcário propicia maior porosidade do sistema e menor resistência à compressão, haja vista o volume de água de mistura ser mantido constante, ou seja, a relação água/cimento é maior do que no caso da referência. A maior porosidade permite maior penetração da solução aquosa de sulfato de sódio ao interior das barras de argamassa, propiciando maior interação dos íons sulfato com a matriz hidratada e, conseqüentemente, maior formação de produtos deletérios. O filer quartzoso reduziu a expansão resultante da argamassa em cerca de 60%, apesar de propiciar maior porosidade da matriz e menor resistência à compressão. A incorporação desta adição mineral inerte reduziu o teor de C_3A no sistema e não disponibilizou qualquer reagente na mistura, já que o quartzo não se solubiliza em solução com pH elevado. Assim sendo, o teor de compostos deletérios formados foi reduzido em relação à argamassa de referência, melhorando o desempenho em mitigar o ataque por sulfatos. As adições pozolânicas foram eficientes em reduzir a taxa de expansão bem como o seu valor limite, sendo resultante da redução da disponibilidade do CH para a reação com os íons sulfato. As adições compostas basicamente por sílica amorfa (sílica ativa e sílica de casca de arroz) apresentaram melhor desempenho que o metacaulim, composto por sílica e alumina, com suas frações cristalina e amorfa. A sílica ativa e a sílica de casca de arroz, em solução com elevado pH, solubilizam gradativamente a sílica que compõe a matriz vítrea das partículas e, por atividade pozolânica, consomem a portlandita para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-Hsecundário). A atividade pozolânica ocorre em paralelo à hidratação do cimento Portland, alterando a microestrutura da matriz hidratada, principalmente, a distribuição do tamanho dos poros e a interconectividade da rede capilar. Assim, como comentado anteriormente as alterações decorrentes do efeito químico das pozolanas reduzem a disponibilidade de portlandita na matriz hidratada, formando compostos em seu interior, normalmente na região

de poros, restringindo ou retardando o ingresso posterior dos íons sulfato ao interior das barras de argamassa. Portanto, a substituição parcial do cimento Portland por pozolana reduz o teor de C_3A e de portlandita remanescente no sistema, aumentando o teor de $C-S-H$, e conseqüentemente a sua resistência mecânica, resultando em alterações microestruturais que dificultam o ataque por sulfatos. O metacaulim, por conter em sua composição uma parcela de sílica e de alumina no seu estado amorfo, quando adicionado na argamassa propicia a formação dos compostos silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$), sílico-aluminato de cálcio hidratado ($C-A-S-H$) e aluminato de cálcio hidratado ($C-A-H$), além de favorecer à conversão da etringita para monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) [32, 33], durante o processo de cura da mistura. Na presença de íons sulfato, no entanto, observa-se que esta adição mineral favorece a formação de compostos expansivos, tais como a gipsita e a etringita, conseqüentes da reatividade das formas amorfas como a alumina, e dos aluminatos formados.

Na NBR 13.583 [21] não está mencionada a expansão resultante limite para considerar a argamassa resistente ao ataque por solução de sulfato de sódio. Assim sendo, os resultados obtidos no ensaio são meramente comparativos, sem garantir o desempenho do material em serviço. Marciano [34] propôs como expansão resultante limite, aos 42 dias, o valor de 0,030%, abaixo do qual a argamassa pode ser considerada resistente ao ataque por sulfatos. Na Fig. 7, está apresentada a expansão resultante, aos 42 dias, das argamassas estudadas em conjunto com o limite proposto por Marciano [34]. Como pode ser observado, com exceção do metacaulim, as adições minerais consideradas pozolânicas tiveram efeito de mitigação da expansão resultante do ataque de íons sulfato nas argamassas de cimento Portland CP V-ARI. Entre as adições consideradas inertes, o filer quartzoso proporcionou redução na expansão resultante das argamassas. As demais adições minerais estudadas, apesar de diminuir a expansão resultante, com exceção para a argamassa com adição de resíduo de cerâmica vermelha moída por 1,0 h, não propiciaram redução capaz de atingir o valor de 0,030%, ou seja, mantiveram-se acima do limite proposto.

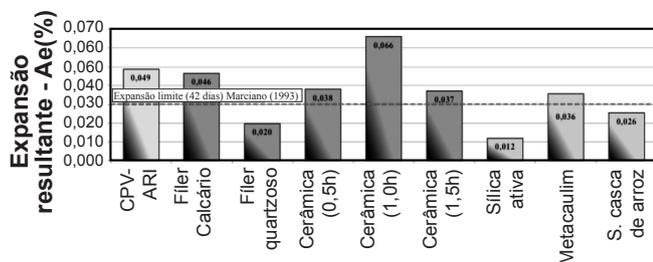


Figura 7: Expansão resultante, aos 42 dias, das argamassas contendo adições minerais na composição do material ligante, conforme recomendações da NBR 13.583, e limite de expansão resultante proposto por Marciano [34].

[Figure 7: Resulting expansion, after 42 days, of mortars containing mineral additions in the composition of the binder material as the NBR 13583 recommendations and resulting limit of expansion proposed by Marciano [34].]

CONCLUSÕES

A obtenção do índice de consistência pré-estabelecido na norma ABNT NBR 5.751 [25] pela variação do volume de água de amassamento, sem qualquer restrição, influencia na resistência à compressão das argamassas avaliadas, não permitindo a comparação dos resultados. Assim sendo, a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) para pozolanas com elevada área específica demandará grande volume de água de mistura, reduzindo significativamente a resistência à compressão da argamassa e, em alguns casos, a resistência à compressão mínima (6,0 MPa) pode não ser atingida, o que não atribui pozolanidade à adição, apesar desta ser reconhecidamente capaz de fixar considerável teor de cal. O metacaulim apresentou o maior IAP com cal, superando a sílica ativa e a sílica de casca de arroz. As adições minerais inertes não atingiram a resistência mínima de 6,0 MPa, assim como o resíduo de cerâmica vermelha, embora a maior finura tenha propiciado incremento na resistência à compressão. Pelo IAP com cal não foi atingido o limite mínimo para o classificar como pozolana, ao contrário do obtido pelo ensaio Chappelle Modificado, mesmo sendo considerada uma pozolana de baixa reatividade. A substituição parcial do cimento Portland CP V - ARI por adições minerais, em teores de 10% em massa, propiciou a redução da expansão resultante conforme ensaio acelerado preconizado pela NBR 13.583 [21], exceto pelo resíduo de cerâmica vermelha moído por 1,0 h. O problema resultante deste ensaio está na avaliação do limite de expansão capaz de causar efeitos deletérios e necessidades de reparo, uma vez que não há na norma de referência, nenhuma inferência sobre este. Na literatura, um dos trabalhos consultados [34], estabeleceu como limite uma expansão igual ou inferior a 0,030%. Com este critério, independente de ser um valor real, o filer quartzoso, a sílica ativa e a sílica de casca de arroz, em 10%, em massa, de substituição ao cimento utilizado, foram capazes de mitigar o ataque por sulfatos externos. O metacaulim, uma adição pozolânica que contém alumina e sílica na composição da matriz amorfa, apesar de apresentar elevada atividade pozolânica e reduzir a expansão resultante da argamassa, não foi eficiente em mitigar o ataque por sulfatos, considerando o limite máximo de 0,030% proposto por Marciano [34].

REFERÊNCIAS

- [1] F. P. Glasser, J. Marchand, E. Samson. *Cem. Concr. Res.* **38**, 2 (2008) 226.
- [2] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, "Concreto - Microestrutura, propriedades e materiais", 3 IBRACON, S. Paulo (2008).
- [3] M. O'Connell, C. McNally, M. G. Richardson, *Construction Building Mater.* **27**, 1 (2012) 368.
- [4] W. Ouyang, J. Chen, M. Jiang, *Construction Building Mater.* **53** (2014) 419.
- [5] N. M. Al-Akhras, *Cem. Concr. Res.* **36**, 9 (2006) 1727.
- [6] F. Weritz, A. Taffe, D. Schaurich, G. Wilsch, *Constructon Building Mater.* **23** (2009) 275.
- [7] A. M. Neville, J. J. Brooks, *Tecnologia do concreto*, 2ª

Ed. Bookman, Porto Alegre (2013).

- [8] H. N. Atahan, D. Dikme, *Construction Building Mater.* **25**, 8 (2011) 3450.
- [9] M. Komljenovic, Z. Bascarevic, N. Marjanovic, V. Nikolic, *Construction Building Mater.* **49** (2013) 31.
- [10] P. Chindaprasirt, P. Kanchanda, A. Sathonsaowaphak, H. T. Cao, *Construction Building Mater.* **21** (2007) 1356.
- [11] S. T. Lee, H. Y. Moon, R. N. Swamy, *Cem. Concr. Composites* **33**, 12 (2005) 1939.
- [12] A. A. A Hassan, M. Lachemi, K. M. A. Hossain, *Cem. Concr. Composites* **34** (2012) 801.
- [13] Y. Senhadji, G. Escadeillas, M. Mouli, H. Khelafi, *Powder Technology* **254** (2014) 314.
- [14] R. Siddique, J. Klaus, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 392.
- [15] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas, *Construction Building Mater.* **55** (2014) 313.
- [16] M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour, *Cem. Concr. Composites* **29** (2007) 542.
- [17] S. T. Lee, R. D. Hooton, H. S. Jung, D. H. Park, C. S. Choi, *Cem. Concr. Res.* **38** (2008) 68.
- [18] P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, *Cem. Concr. Res.* **33**, 12 (2003) 1939.
- [19] V. Rahhal, V. Bonavetti, L. Trusilewicz, C. Pedrajas, R. Talero, *Construction Building Mater.* **27**, 1 (2012) 82.
- [20] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, P. Dangla, *Construction Building Mater.* **27**, 1 (2012) 560.
- [21] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13583, “Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio”, Rio de Janeiro (2014).
- [22] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 5733, “Cimento Portland de alta resistência inicial”, Rio de Janeiro (1991).
- [23] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR NM 23, “Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica”, Rio de Janeiro (2001).
- [24] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15895, “Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado”, Rio de Janeiro, RJ (2010).
- [25] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 5751, “Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal”, Rio de Janeiro, RJ (2012).
- [26] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 12653, “Materiais pozolânicos - Requisitos”, Rio de Janeiro, RJ (2012).
- [27] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7214, “Areia Normal para ensaio de Cimento”, Rio de Janeiro, RJ (2012).
- [28] G. P. Gava, L. R. Prudêncio Jr., *Concr. Res.* **59** (2007) 729.
- [29] R. C. Kanning. Tese Dr., Universidade Federal do Paraná, PR (2013).
- [30] F. Deschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, J. Neubauer, *Cem. Concr. Res.* **52** (2013) 169.
- [31] J. Hoppe Filho, S. I. Tanaka, M. R. Garcez, G. C. Isaia, 54º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON **1** (2012).
- [32] J. Hoppe Filho, A. Gobbi, R. S. Tanaka, E. Pereira, M. H. F. Medeiros, 55º Cong. Bras. Concreto, IBRACON **1** (2013).
- [33] E. A. Medina, Diss. Mestrado, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (2011).
- [34] Z. A. N. Marciano, Diss. Mestrado, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (1993).

(*Rec. 19/02/2015, Rev. 19/03/2015, Ac. 21/03/2015*)