COMPORTAMENTO DE ARGAMASSAS EXPOSTAS AO ATAQUE POR SULFATOS DE SÓDIO E MAGNÉSIO

Tema: Manutenção, reabilitação e restauro.

Grupo[1]: 1

RONALDO A. MEDEIROS-JUNIOR[1], SABRINA R. PINTO[2], FELIPE L. GRADIN[3], FELIPE N. TORRES[4], GABRIEL H. CAMPOS[5]

[1]Prof. Dr., Departamento de Construção Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná/UFPR, medeirosjunior.ufpr@gmail.com
[2]Eng. Civil Mestre, Universidade Federal do Paraná/UFPR, sabrinarequiao@yahoo.com.br
[3]Eng. Civil, Universidade Federal do Paraná/UFPR, felipe_gradin@hotmail.com
[4]Eng. Civil, Universidade Federal do Paraná/UFPR, felipenogueiratorres@gmail.com
[5]Eng. Civil, Universidade Federal do Paraná/UFPR, gabriel_96campos@outlook.com

RESUMO

O objetivo deste artigo foi analisar o comportamento de argamassas com dois tipos de cimento Portland, expostas a soluções com sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$). Durante a exposição às soluções com sulfatos, foram avaliadas as seguintes propriedades das argamassas: variação linear, variação de massa e velocidade de ultrassom. Foi observada a formação de uma camada de gel sobre as amostras expostas à solução de $MgSO_4$, possivelmente associada a formação de brucita ($Mg(OH)_2$). A intensidade das alterações nas propriedades das argamassas foi afetada pelo tipo de cimento e pelo tipo de sulfato.

Palavras-chave: sulfatos, variação dimensional, ultrassom.

BEHAVIOR OF MORTARS EXPOSED TO SODIUM AND MAGNESIUM SULFATES

ABSTRACT

The objective of this article was to analyze the behavior of mortar with two types of Portland cement, exposed to solutions with sodium sulfate (Na_2SO_4) and magnesium sulfate ($MgSO_4$). The following mortar properties were evaluated: linear variation, mass variation and ultrasonic pulse velocity. A gel layer was formed in the samples exposed to the $MgSO_4$ solution, possibly associated with brucite formation ($Mg(OH)_2$). The intensity of changes in mortar properties was affected by the type of cement and the type of sulfate.

Key-words: sulfates, dimensional variation, ultrasonic pulse velocity.

[1] **Grupo 1:** Oriundos de teses, dissertações e relatórios finais de projetos de pesquisa; ou **Grupo 2:** oriundos de disciplinas de pós graduação, iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso (TCC), pesquisas aplicadas e outros.

1. INTRODUÇÃO

O ataque por sulfatos é o termo utilizado para descrever um conjunto de reações químicas entre íons sulfatos e os componentes produzidos no processo de hidratação da pasta de cimento. Estruturas suscetíveis a este processo de degradação passam por uma transformação de sua microestrutura interna, tendo como resultado a alteração de suas principais propriedades. Em alguns casos, as estruturas afetadas pelo ataque por sulfatos precisam ser reparadas, ou reconstruídas, de acordo com o grau de manifestação do ataque. Os íons sulfatos são encontrados em quantidades consideráveis na natureza. Estes podem ser provenientes da água do mar, de chuva ácida, de esgotos, dos rejeitos industriais, em lençóis freáticos e também mediante a ação antrópica[1-3].

Alguns efeitos perceptíveis do ataque por sulfatos são: expansão volumétrica, destacamento de material, fissuração e possibilidade de perda de coesão. Ocorrem também modificações na porosidade e permeabilidade da argamassa, em seu módulo de elasticidade e na sua resistência à flexão e compressão. Dessa maneira, a durabilidade das estruturas civis é afetada, resultando na diminuição do tempo de vida útil[4].

O objetivo deste artigo é monitorar o comportamento de argamassas expostas ao ataque acelerado de sulfatos de sódio e magnésio durante um período de 42 dias.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Os dois tipos de cimentos analisados foram: cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI) e cimento Portland de alto forno resistente aos sulfatos (CP III RS). A caracterização química dos cimentos utilizados está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização química dos cimentos utilizados.

Propriedade	Unidade	CP V	CP III RS
MgO	%	4,12	5,82
Resíduo Insolúvel	%	0,79	0,70
Perda ao Fogo	%	3,28	2,44
SO_3	%	3,09	1,44
SiO_2	%	19,21	28,02
Al_2O_3	%	4,14	9,21
Fe_2O_3	%	2,96	3,18
CaO	%	60,19	46,22

O agregado miúdo utilizado para fabricação das argamassas foi a areia normal brasileira, produzida pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), conforme norma brasileira ABNT NBR 7214: 2015[5]. A norma ABNT NBR 13583: 2014[6] foi seguida para avaliação do ataque por sulfatos. Essa norma estabelece o traço padrão para as barras de argamassa de 1 : 3,2 : 0,60 (cimento : areia : relação a/c). Para este estudo, foram produzidas 12 barras prismáticas (25x25x285 mm) com cimento CP V ARI e 12 barras com cimento CP lll RS. As 12 barras de cada tipo de cimento foram separadas em 3 grupos de 4 barras, divididas por solução de exposição. As soluções investigadas foram: hidróxido de cálcio (solução padrão de referência), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$).

O preparo da mistura seguiu o procedimento indicado pela norma ABNT NBR 7215: 1997[7]. A argamassa foi colocada nos moldes prismáticos metálicos em duas camadas, as quais foram adensadas manualmente com 20 golpes com um soquete metálico. Ao término da moldagem, os corpos de prova foram armazenados em câmara úmida com condições de temperatura ($23^o \pm 2^oC$) e umidade (acima de 95%) por 4 dias. Após o término desse período, as amostras foram retiradas das formas, e, em seguida, imersas em uma solução saturada de cal por 10 dias (cura final).

É importante destacar que os procedimentos de moldagem, desmoldagem e cura dos corpos de prova seguiram a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 13583: 2014[6], exceto o tempo de cura das amostras, sendo que a norma indica dois dias para cura em câmara úmida e 12 dias para cura intermediária em água. O tempo de cura inicial em câmara úmida foi acrescido em dois dias devido ao fato de que os cimentos com alta porcentagem de escória em sua composição necessitam de mais tempo para apresentar resistência suficiente para realização de desmoldagem, sem possibilidade de quebra.

A respeito do preparo das soluções, a solução de hidróxido de cálcio foi utilizada como um ambiente neutro ao ataque dos sulfatos, servindo como base para comparação dos parâmetros de interesse analisados nesse estudo. Neste caso, foi adicionada 5 gramas de $Ca(OH)_2$ à 800 miligramas de água. Posteriormente, a solução foi misturada com o auxílio de um bastão de vidro. Por fim, o recipiente foi preenchido até completar 1 litro de solução.

Para o preparo da solução de sulfato de sódio, primeiramente foi adicionada 100 gramas de Na_2SO_4 em um recipiente de vidro que continha 800 ml de água destilada; em seguida, o recipiente foi preenchido com água novamente até completar 1 litro de solução; a homogeneização da solução foi feita com o auxílio de um bastão de vidro.

A solução de magnésio, embora não mencionada em [6], foi utilizada como meio agressivo, pois é considerada na literatura como uma solução muito severa a argamassa. A concentração de sulfato de magnésio foi determinada por meio de cálculo estequiométrico para que a solução obtivesse a mesma quantidade em massa do íon SO_4^{2-} contido na solução de sulfato de sódio (67,63 g/L).

ISSN 1984-8757

Por fim, as barras de argamassa, submersas nas soluções, foram colocadas em uma estufa à temperatura de 40°C por um período de 42 dias. A variação dimensional das barras de argamassa foi medida com o auxílio de um extensômetro, seguindo os procedimentos indicados pela norma ABNT NBR 13583: 2014[6]. Primeiramente, as barras de argamassa foram retiradas das soluções e dispostas em uma câmara climatizada, com controle de temperatura (23 ± 2°C), por 10 minutos para estabilização da temperatura. Após isso, a leitura da dimensão linear foi executada por meio de pórtico metálico contendo relógio comparador de resolução de 0,001mm.

A medição do comprimento das barras foi executada a cada 14 dias (2 semanas), ao longo de um intervalo de 42 dias (6 semanas). De acordo com a norma ABNT NBR 13583: 2014[6], a expansão de cada barra é dada pela diferença entre o valor medido na idade correspondente (L_x), pelo valor indicado na primeira medição (L_0), dividida pelo seu comprimento efetivo (L_e = 250 mm), multiplicado por 100. A variação dimensional calculada para cada solução agressiva é comparada com a variação dimensional da solução padrão de hidróxido de cálcio. Dessa forma, os resultados são apresentados em forma de variação dimensional resultante.

Além da variação dimensional, após a estabilização da temperatura, foi registrada a massa dos corpos de prova de argamassa. Este procedimento foi feito a cada 14 dias, com o auxílio de uma balança digital, com precisão de 0,1g, para avaliar a variação da massa ao longo do tempo.

A velocidade de propagação de ondas ultrassônicas foi determinada conforme ensaio estabelecido pela norma ABNT NBR 8802: 2013[8]. A determinação da velocidade de propagação ultrassônica foi realizada após a etapa de verificação de massa. O referido ensaio foi adotado por ser capaz de fornecer informações sobre o interior do corpo de prova, como a existência de microfissuras, vazios, deterioração e uniformidade do material. Empregou-se o equipamento Pundit PL 200 da marca Proceq, com uma frequência de onda adotada de 250 kHz e propagação de onda a cada 9,3 µs.

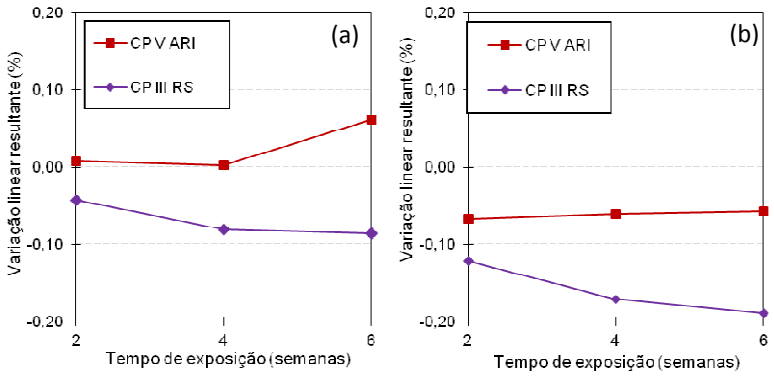
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Variação dimensional

Os resultados referentes à variação linear resultante das barras de argamassa expostas à solução de sulfato de sódio e de sulfato de magnésio são apresentados nas Figuras 1 e 2.

ISSN 1984-8757

Figura 1 – Variação linear resultante – argamassas expostas à solução de: (a) sulfato de sódio; (b) sulfato de magnésio



Fonte: Os autores

Analisando inicialmente os resultados do ataque por sulfato de sódio (Figura 1a), verifica-se que houve uma variação dimensional positiva, ou seja, uma expansão nas amostras compostas com cimento CP V ARI. Além disso, essa expansão ultrapassou o valor limite proposto por Marciano[9] de 0,03% aos 42 dias (6 semanas). Portanto, tal cimento não apresenta resistência ao ataque por sulfato de sódio. As argamassas com cimento CP III RS não apresentaram comportamento expansivo em relação ao sulfato de sódio, sendo consideradas, portanto, resistentes ao ataque desses íons. A baixa resistência apresentada pelo CP V ARI referente ao ataque por sulfato de sódio está associada à maior disponibilidade de aluminatos, representada pelo alto teor de C_3A, e de portlandita, devido ao alto teor de clínquer presente neste cimento. Com base na fórmula apresentada na norma brasileira ABNT NBR 5737: 1992[10], o cimento CP V ARI apresentou um teor de C_3A igual a 5,96%. Isso significa que esse critério atenderia um dos requisitos da referida norma para ser admitido como um cimento resistente aos sulfatos (teor de C_3A inferior a 8%). Esta análise reforça a hipótese de que tal definição normativa empregava um limite desfavorável à durabilidade, assim como desproporcional aos limites de outras normas internacionais, como exemplos as normas europeia e americana EN 196-1: 2016[11] e ASTM C-1157: 2003[12], de 3 e 5%, respectivamente. Contudo, a norma ABNT NBR 5737: 1992[10] foi recentemente substituída pela norma NBR 16697: 2018[13], que contempla como requisito para resistência aos sulfatos uma expansão inferior a 0,03% após 56 dias.

Em relação ao sulfato de magnésio (Figura 1b), todos os cimento avaliados (CP V ARI e CP III RS) não apresentaram expansão até o final da exposição de 42 dias. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para avaliar os dados. O teste de ANOVA demonstrou que não houve influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, tanto do tipo de cimento, como da solução de exposição sobre os resultados de variação dimensional linear para o período de exposição de 42 dias. Souza[14], ao investigar o ataque por sulfato de sódio e magnésio, também verificou igualdade estatística entre séries com diferentes

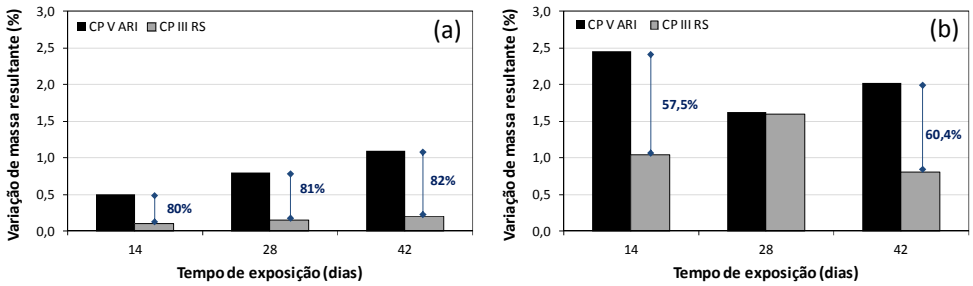
adições minerais para o mesmo período de 42 dias. O autor ainda comenta que tais resultados são indicativos que esse tempo de ensaio seja insatisfatório. Diante disso, os resultados aqui apresentados reforçam a importância do prolongamento do período de exposição.

A reação de sulfatos de magnésio com o $Ca(OH)_2$ tem como produtos a gipsita e a brucita ($Mg(OH)_2$); a formação da brucita é o principal diferencial quando em comparação ao ataque do Na_2SO_4. Além disso, a maior agressividade do $MgSO_4$ esta na capacidade de descalcificação do C-S-H, resultando em M-S-H. Ao longo da inspeção visual, foi possível a identificação de uma camada composta por um gel esbranquiçado, indicativo da formação de brucita. A formação de brucita na superfície das amostras pode desempenhar uma função de barreira protetora ao reduzir a difusão de íons sulfato, em função da sua baixa solubilidade. Tais observações explicam a boa estabilidade dimensional apresentada pelas argamassas frente ao sulfato de magnésio no período curto de análise. Contudo, geralmente para períodos prolongados (próximo aos 140 dias), o ataque por sulfato de magnésio é reconhecidamente mais agressivo e o efeito barreira provocado pela formação da brucita se torna incapaz de evitar as expansões e desagregações das matrizes cimentícias.

3.2. Variação de massa

As variações de massa das séries avaliadas estão apresentadas na Figura 2. A comparação de médias entre as séries mostraram-se estatisticamente diferentes através do teste de ANOVA.

Figura 2 - Variação de massa – argamassas expostas à solução de: (a) sulfato de sódio; (b) sulfato de magnésio



Fonte: Os autores

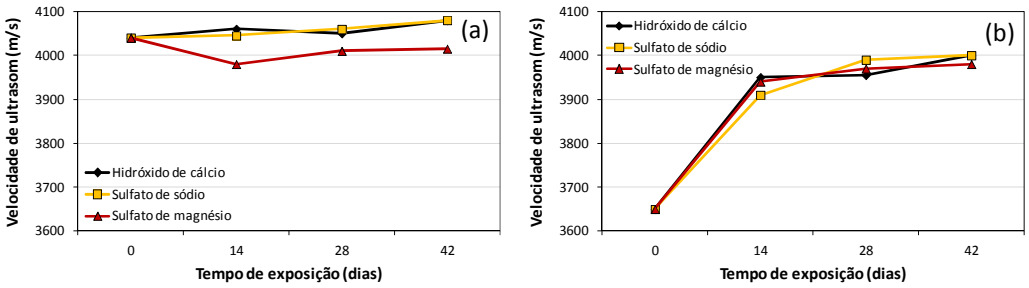
De acordo com a Figura 2a, o aumento de massa foi superior (em torno de 80%) para as argamassas contendo cimento CP V ARI, comparativamente ao cimento CP III RS, ambas expostas à solução de sulfato de sódio. O aumento de massa está associado à formação de produtos da reação entre os íons sulfatos e fases hidratadas, que se depositam nos espaços vazios disponíveis e promovem a densificação da amostra. Além disso, ocorre também maior absorção da própria solução de exposição, o que influencia no ganho de massa. Comparando

um mesmo tipo de cimento e as diferentes soluções de sulfatos (Figuras 2a e 2b), pode-se observar que as argamassas tendem a ganhar mais massa quando expostas ao sulfato de magnésio. É curioso observar que aos 28 dias, ambas as argamassas (contendo CP V ARI ou CP III RS) tenderam a apresentar o mesmo valor de ganho de massa na exposição ao sulfato de magnésio (Figura 2b), em torno de 1,5%.

3.3. Velocidade de ultrassom

Os resultados da velocidade de ultrassom, em função da solução de exposição, estão apresentados nas Figuras 3a e 3b, para os cimentos CP V ARI e CP III RS, respectivamente.

Figura 3 – Velocidade de ultrassom – argamassas com: (a) CP V ARI; (b) CP III RS



Fonte: Os autores

Segundo as Figuras 3a e 3b, nota-se que, em geral, a velocidade de ultrassom das argamassas aumentou com o tempo de exposição. Ao final dos 42 dias de exposição, todas as séries atingiram velocidades próximas a 4000 m/s. O aumento da velocidade de ultrassom foi mais sensível nas séries com CP III RS, principalmente entre o dia 0 e o dia 14 de exposição. Esse comportamento é justificado tendo em vista o processo de hidratação mais lento em cimentos com escória de alto forno.

A velocidade de ultrassom para as argamassas com CP V ARI (Figura 3a) expostas à solução de sulfato de magnésio é levemente inferior a velocidade dos corpos de prova na solução de referência (hidróxido de cálcio). Contudo, as argamassas na solução de sulfato de sódio tiveram valores semelhantes aos de referência. Já para as argamassas com cimento CP III RS (Figura 3b), os resultados de velocidade de ultrassom foram semelhantes, independentemente da solução. Portanto, neste caso, a avaliação do ataque por sulfato em argamassas com cimento de escória, no período de tempo analisado (42 dias), não se mostrou válida através do ensaio de ultrassom. Borsoi[15] também relata que o monitoramento de amostras por meio de leituras de velocidade de ultrassom não foi capaz de identificar mudanças devido ao ataque de sulfato ao longo de 5 anos de exposição. É possível que a deposição dos produtos da reação – etringita e gipsita – tenha promovido uma densificação das amostras, ao se acomodar nos vazios disponíveis, favorecendo assim a

manutenção da velocidade de ultrassom. Esse comportamento mostra-se coerente aos resultados de variação de massa para tais séries. Além disso, o período de exposição adotado pode não ter sido suficiente para provocar mudanças nas propriedades físicas e mecânicas, como o surgimento de fissuras nas séries avaliadas. Como as reações dos íons sulfato com os produtos de hidratação ocorrem a partir da superfície da amostra, as mudanças devido ao ataque podem não ter atingido as partes internas das argamassas, as quais se mantiveram íntegras.

4. CONCLUSÕES

De maneira resumida, os resultados desse artigo levaram as seguintes conclusões: dentro do período de 42 dias analisados neste artigo, apenas as argamassas com CP V ARI expostas a solução de sulfato de sódio apresentaram expansão superior ao limite recomendado na literatura, sendo classificadas como não resistentes aos sulfatos. As amostras com cimento CP V ARI apresentaram maior ganho de massa, comparativamente ao cimento CP III RS. Em paralelo, para um mesmo tipo de cimento, as argamassas expostas ao sulfato de magnésio apresentaram maior ganho de massa, comparativamente a solução de sulfato de sódio. As leituras de velocidade de ultrassom apresentaram dificuldade de serem relacionadas com as soluções de exposição, principalmente para as argamassas com CP III RS.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC) da UFPR, a CAPES, ao CNPQ e a Fundação Araucária.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate Attack on Concrete**. 1. ed. Londres e Nova Iorque: Spon Press, 2002.

2. SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado**. 2006. Dissertação (mestrado em engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

3. SOUZA, D. J.; YAMASHITA, L. Y.; DRANKA, F.; MEDEIROS, M. H. F.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Repair mortars incorporating multiwalled carbon nanotubes: shrinkage and sodium sulfate attack. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 04017246, p. n/a, 2017.

4. TIKALSKY, P. J.; ROY, D.; SCHEETZ, B.; KRIZE, T. Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.32, n.8, p.1239–1246, 2002.

5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7214:** Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT 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: ABNT, 2014.

7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8802**: Concreto endurecido — Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

9. MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, 1993.

10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

11. EUROPEAN COMMITTEE FOR STARDARDIZATION. **EN 196-1:** Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. Europa:CEN, 2016.

12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-1157**: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697**: Cimento portland – requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

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

15. BORSOI, A. Sulfate attack on blended Portland cements. **Aci Special Publications**, v. 192, p. 417-432, 2000.