



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

DIFUSÃO DE CLORETO E ATAQUE POR SULFATOS EM PASTAS E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND

JÚLIO TAKEHIRO MARUMBO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Luís Felipe C. P. De Lima**

**São Paulo
1997**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DIFUSÃO DE CLORETOS E ATAQUE POR SULFATOS EM PASTAS
E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND

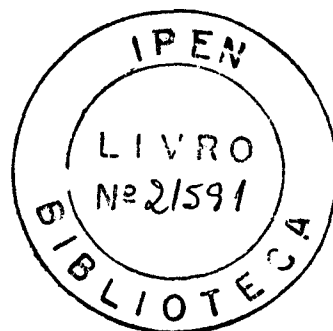
JÚLIO TAKEHIRO MARUMO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Reatores Nucleares de
Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. LUIS FILIPE C.P. DE LIMA

SÃO PAULO

1997



À minha esposa, Maria Helena.
Aos meus pais, Yuichi e Rosa.
Aos amigos.

Agradecimentos

Ao Dr. Luis Filipe C.P. de Lima, pela orientação, dedicação, discussões, incentivo e confiança.

Ao Dr. Achilles Alfonso Suarez (*in memoriam*), pelo apoio e orientação dados no início deste trabalho.

À amiga Vera Lucia Keiko Isiki, pela dedicação, pelo companherismo e pela grande ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos Goro Hiromoto, José Claudio Dellamano e Shigueaki Baba, pelas discussões e sugestões.

Aos colegas do Departamento de Rejeitos Radioativos, pelo auxílio, apoio e incentivo.

À Dra. Bárbara Maria Rzycki, pelas discussões e sugestões.

Ao Sr. Nildemar Aparecido Messias Ferreira e Sr. Mariano Castagnet, da Divisão de Caracterização Física da Diretoria de Materiais do IPEN, pela atenção e realização de testes.

Ao Sr. Valdecir Angelo Quarcioni e à Sra. Maria Cecília Florindo, do Laboratório de Química dos Materiais da Divisão de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pelas discussões e orientação do estágio realizado.

Ao Sr. Pedro do Laboratório de Caracterização de Materiais do CTMSP - Aramar, pelos ensaios realizados.

À Cimento Portland Eldorado - Camargo Corrêa Industrial S.A., pela doação do cimento utilizado nos experimentos.

DIFUSÃO DE CLORETOS E ATAQUE POR SULFATOS EM PASTAS E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND

Júlio Takehiro Marumo

RESUMO

Este trabalho descreve as experiências de difusão de cloreto e de ataque por sulfatos em amostras de cimento Portland comum. Empregaram-se pastas com relação água/cimento (A/C) de 0,4; 0,5 e 0,6, e argamassas com mesmas relações A/C e relação areia/cimento (a/C) de 2,0, confeccionadas de diversas maneiras e submetidas a diferentes tipos de cura. Utilizaram-se células de difusão para avaliar a concentração de cloreto que atravessou as amostras. Os coeficientes de difusão foram determinados por meio de um ajuste dos dados experimentais a um modelo teórico e/ou a uma regressão linear; os valores se situaram no intervalo de 13,4 a $103,9 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Estudou-se também a influência do sulfato na difusão do cloreto, utilizando-se o mesmo método e os coeficientes obtidos se situaram no intervalo de 5,6 a $59,6 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. As concentrações de cloreto e sulfato que ficaram retidas nas amostras também foram determinadas para poder avaliar de forma mais precisa a influência das condições de preparação e cura. Neste sentido, foram realizadas também medidas de porosidade. O ataque por sulfatos foi avaliado pelo método de imersão de corpos-de-prova prismáticos em soluções contendo sulfato de sódio. Após a imersão nas soluções, com concentrações que variaram de 0,005 a 0,5 M, as amostras, pastas e argamassas com A/C= 0,4; 0,5 e 0,6, foram avaliadas pelo método de flexo-tração em três pontos. Os resultados mostraram certa concordância com a literatura e, também, uma influência

importante, tanto do método de preparação e cura, como da incorporação de areia à pasta de cimento.

CHLORIDE DIFFUSION AND SULPHATE ATTACK IN PORTLAND CEMENT PASTES AND MORTARS

Júlio Takehiro Marumo

ABSTRACT

This work describes the chloride diffusion and sulphate attack experiments carried out with ordinary Portland cement specimens. Pastes were prepared with water/cement ratio (W/C) of 0.4, 0.5 and 0.6, and mortars with similar W/C ratios and sand/cement ratio (S/C) of 2.0, using different methods and submitted to sealed or moist curing. The chloride transport was evaluated by means of through-diffusion cells and the diffusion coefficients were determined adjusting the experimental data to the theoretical model and/or a linear regression; the chloride diffusion coefficients ranged from 13.4 to $103.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. This technique was also used for studying the chloride diffusion in sulphate presence; in this case diffusion coefficients ranged from 5.6 to $59.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Also, porosity of the specimens and chloride and sulphate retention were determined aiming for a better evaluation of the influence of the preparation and curing conditions. Sulphate attack was evaluated by exposing mortar and paste prismatic specimens, of same ratios as those for diffusion experiments, to solutions containing 0.005 to 0.5 M of sodium sulphate. After the exposure, the specimens were evaluated by flexural test by third-point loading. The results agreed in part with the literature and showed the importance of the preparing and curing conditions as well as the aggregate addition to the paste.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos do trabalho.....	22
2. CIMENTO PORTLAND.....	23
2.1. Pasta.....	24
2.2. Argamassa.....	31
3. PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MEIOS POROSOS.....	34
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
4.1. Materiais.....	46
4.1.1. Métodos de preparação.....	48
4.1.1.1. Difusão de cloretos.....	48
4.1.1.2. Ataque por sulfatos.....	53
4.2. Métodos de medida.....	56
4.2.1. Difusão de cloretos.....	56
4.2.1.1. Porosimetria.....	58
4.2.2. Ataque por sulfatos.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. Difusão de cloretos.....	61
5.1.1. Porosimetria.....	76
5.2. Ataque por sulfatos.....	85
5.3. Considerações finais.....	95
6. CONCLUSÕES.....	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia nuclear utilizada para fins pacíficos pode ser considerada madura e bem estabelecida. O seu desenvolvimento, iniciado há algumas décadas, levou a uma diversidade muito grande de aplicações que vai desde a utilização da fissão nuclear para geração de eletricidade até o uso de radioisótopos na agricultura, pesquisa, medicina e indústria. Os benefícios advindos são inegáveis mas acarretam custos para a sociedade, como a geração de rejeitos radioativos. Da mesma forma que os resíduos convencionais, os rejeitos radioativos oferecem riscos e, por isso, devem ser cuidados adequadamente para garantir a segurança do homem e do meio ambiente.

A Agência Internacional de Energia Atômica define rejeito radioativo como “material que contém ou que está contaminado com radionuclídeos em concentrações ou níveis de atividade maiores que os limites de isenção estabelecidos pela autoridade competente” [34]. No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear define o rejeito radioativo como: “qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.02 - Licenciamento de Instalações Radiativas, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista” [19]. Ela estabelece ainda os critérios de classificação dos rejeitos que são baseados no estado físico, na natureza da radiação, na concentração e na taxa de exposição [19]. Por esses critérios os

rejeitos são subdivididos considerando-se os níveis de radiação, sendo, deste modo, classificados como rejeitos de nível baixo, médio ou alto.

O conjunto das atividades relativas ao rejeito, seja administrativo ou operacional, que compreende as etapas de coleta, segregação, pré-tratamento, tratamento, acondicionamento, armazenagem temporária, transporte e deposição final, é denominado gerência de rejeitos radioativos. Cabe à gerência zelar por esses rejeitos enquanto constituírem fonte potencial de perigo.

A questão sobre a gerência de rejeitos radioativos e, em especial, o destino final dos rejeitos sempre foi polêmica e o público, em geral, costuma reagir de modo refratário às soluções propostas, exigindo maior empenho da ciência na busca de soluções. A escolha de locais e técnicas adequados para a deposição final é, desta forma, difícil, e fatores de ordem social, política e econômica também devem ser considerados. Do ponto de vista técnico, a definição do melhor sistema de deposição depende, entre outros fatores, do tipo de rejeito e das condições hidrológicas, geológicas e climáticas do local.

Dois conceitos fundamentais e aparentemente contraditórios são aplicados na deposição de rejeitos [32]:

- isolamento do rejeito por períodos de tempo adequados para permitir o decaimento dos radionuclídeos a níveis aceitáveis;
- dispersão e diluição dos radionuclídeos no meio ambiente.

Esses dois conceitos são, no entanto, complementares pois é praticamente impossível manter toda a radioatividade no rejeito, bem como é

inaceitável uma liberação total para o meio ambiente. A estratégia adotada utiliza esses dois conceitos de forma otimizada e visa, deste modo, conter a maior parte do rejeito em repositórios e aproveitar a capacidade de isolamento dos meios geológicos [32].

O confinamento de rejeitos em sistemas de deposição final (repositórios) é uma prática habitualmente seguida por diversos países e as opções adotadas levam em consideração o decaimento dos radionuclídeos presentes. Considera-se que os radionuclídeos emissores beta-gama decaem rapidamente e o repositório deve, com o auxílio de barreiras artificiais (embalagens dos rejeitos, estruturas de engenharia e materiais de preenchimento), garantir isolamento por um período de 300 a 500 anos, aproximadamente. Após esse período, o isolamento deve ser garantido pelas barreiras naturais inerentes ao local onde se encontra o repositório, pois as barreiras artificiais começam a perder a eficiência [59].

O termo "barreira" é definido pela Agência Internacional de Energia Atômica [34] como "uma obstrução física que previne ou atrasa o movimento de radionuclídeos ou outro material entre os componentes de um sistema, por exemplo, um repositório de rejeitos. Em geral, pode ser uma barreira construída (barreira de engenharia) ou natural, que é inerente ao meio em que se encontra o repositório".

Diferentes técnicas de deposição estão sendo ou já foram desenvolvidas por diversos países, e podem ser divididas em três grupos, no que concerne à profundidade ou localização:

- superficial;
- sub-superficial;
- profunda.

Os repositórios superficiais e sub-superficiais são indicados para a deposição de rejeitos de níveis médio e baixo e com meia-vida curta, enquanto que a deposição em meios geológicos profundos é indicada para os rejeitos de nível alto e meia-vida longa.

Os repositórios superficiais, adotados pelos Estados Unidos, Inglaterra, Canadá e Argentina, são os mais simples e podem estar localizados acima ou logo abaixo da superfície do solo. Nesses sistemas, os rejeitos, devidamente tratados e acondicionados em “containers” ou tambores, são dispostos em escavações a pequena profundidade e cobertos com uma camada de solo. A escolha deste tipo de deposição depende das condições climáticas e geológicas do local, por exemplo, com baixa precipitação pluviométrica e solos permeáveis, com capacidade de retenção de íons. Os sistemas superficiais podem ainda ser melhorados com estruturas de engenharia, como paredes e base de concreto, sistemas de drenagem etc, como la Manche e l’Aube, na França, e El Cabril, na Espanha. A figura 1.1 mostra um esboço do repositório de la Manche.

Os repositórios sub-superficiais são caracterizados por estarem situados a dezenas até centenas de metros de profundidade em formações geológicas de baixa permeabilidade. Os critérios de aceitação dos rejeitos podem ser diferentes dos aplicados aos repositórios superficiais, pois a capacidade de isolamento é maior. Como exemplo, pode-se citar o repositório de Forsmark, na Suécia, localizado a cerca de 60 m abaixo da superfície da rocha cristalina sob o Mar Báltico. A figura 1.2 mostra um esboço dessa instalação.

A proposta para a deposição de rejeitos de nível alto em repositórios subterrâneos (freqüentemente a centenas de metros abaixo da superfície)

localizados em meios geológicos estáveis, está sendo estudada por diversos países mas, até o momento, nenhuma instalação foi licenciada para funcionamento. As formações geológicas em estudo são os granitos, os sedimentos argilosos, os evaporitos e os tufos vulcânicos [32].

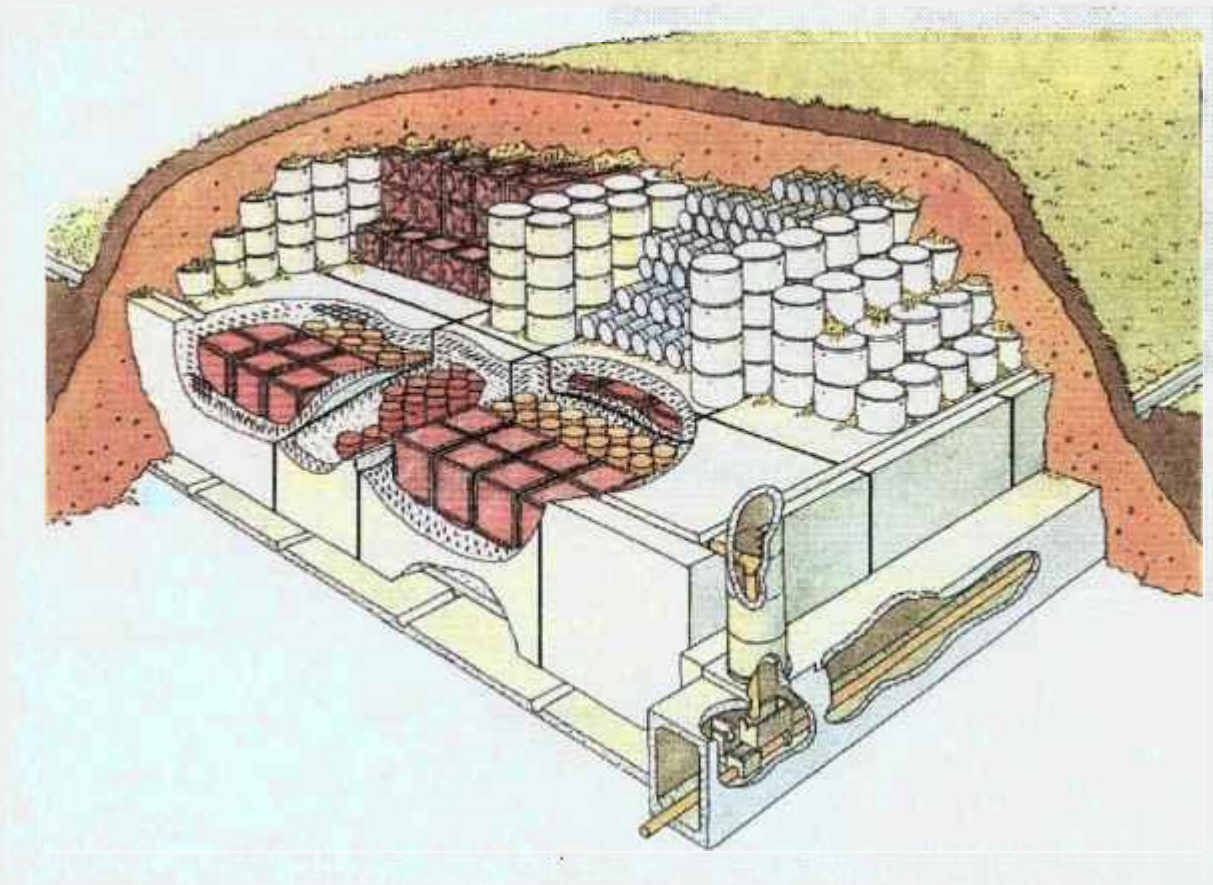


Figura 1.1: Desenho esquemático do repositório de superfície de la Manche [18].

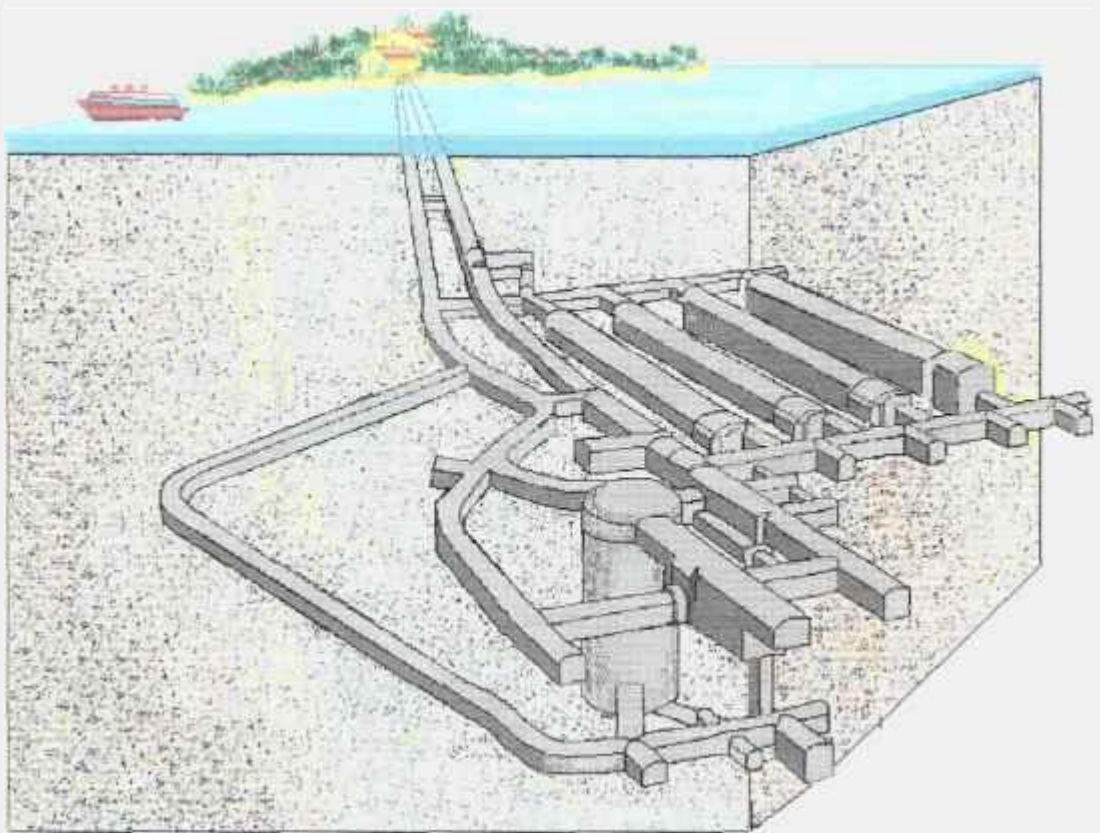


Figura 1.2: Repositório sub-superficial de Forsmark [32].

No Brasil, um estudo preliminar realizado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, selecionou as ilhas oceânicas Martin Vaz e Trindade como áreas candidatas para a construção de um repositório final para os rejeitos radioativos [27]. A pesquisa envolveu análises das regiões de interesse localizadas em diversos estados (Piauí, Pará, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Bahia, Minas Gerais e Rio de Janeiro) que, após a aplicação de fatores de restrição, selecionou as duas ilhas por estarem localizadas longe da costa brasileira, por possuírem baixa densidade populacional e por serem controladas pela Marinha [27].

Entretanto, o tipo e a quantidade dos rejeitos gerados não justifica ainda a construção imediata de um repositório no Brasil. A maioria dos rejeitos gerados até o momento, provenientes dos institutos de pesquisa, hospitais, indústrias e agricultura, é classificada como de nível baixo e, em alguns casos, de nível médio. Estima-se ainda que o volume total chegue a cerca de 8000 m³ até o ano de 2010, excluindo-se os 3500 m³ de rejeitos gerados no acidente com a fonte de ¹³⁷Cs, ocorrido na cidade de Goiânia em 1987 [54]. Essa quantidade pode ser considerada pequena quando comparada à de outros países, por exemplo, Suécia, que gera cerca de 2500 m³ anuais de rejeitos operacionais (nível baixo e intermediário, meia-vida curta) [57], e Canadá, que gera cerca de 13000 m³ anuais [14]. Após considerar a previsão de geração de rejeitos, as condições climáticas e as alternativas para isolar esses rejeitos, Franzen et al. [27] concluíram que o sistema de deposição mais adequado para a realidade brasileira é o repositório de superfície com sistema de barreiras múltiplas, conforme o esquema mostrado na figura 1.3.

Um aspecto importante relativo à deposição de rejeitos, é a avaliação de segurança dos repositórios, necessária para estimar o desempenho de um determinado sistema de deposição de rejeitos e compará-lo com os critérios de aceitação, ou seja, as condições definidas pelo órgão regulador para que um determinado sistema seja aceito. Ela é útil em todas as fases do desenvolvimento do sistema, que inclui a seleção do tipo de deposição; a confirmação do local para a construção; o projeto, construção, operação e fechamento do repositório; e o processo de licenciamento relativo a cada uma dessas fases [32, 33].

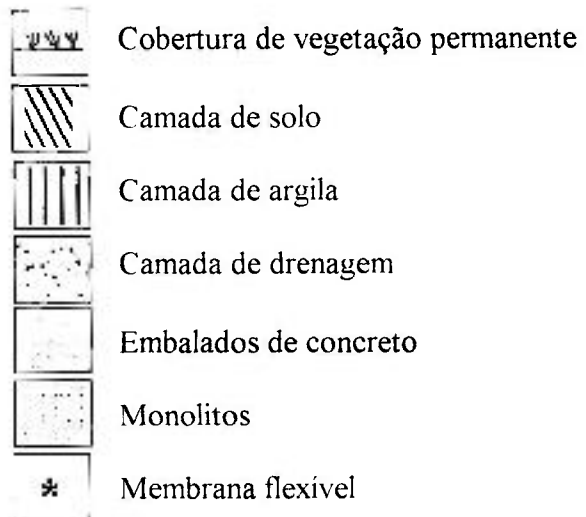
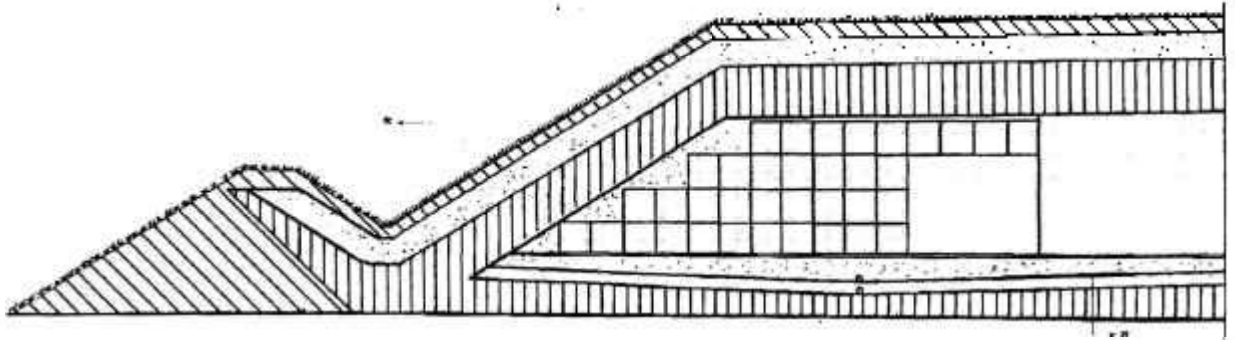


Figura 1.3: Proposta brasileira para construção de repositório de superfície [27].

A metodologia empregada envolve o uso de modelos matemáticos, sem os quais seria impossível estimar o impacto causado pelo sistema de deposição. A escala de tempo considerada nesses estudos pode alcançar vários séculos como consequência da presença de radionuclídeos de meia vida longa em alguns rejeitos radioativos e, além disso, a quantidade de fatores envolvidos, que podem estar interrelacionadas, é muito grande [32, 33]. O sistema a ser analisado pode ser descrito como uma combinação dos seguintes componentes:

- o rejeito: tipo, forma física e química após tratamento e/ou condicionamento e, quando for o caso, a embalagem (tambores, “containers”, ...);
- o repositório e suas barreiras de engenharia;
- a geosfera; e
- a biosfera.

Cada componente envolve uma série de parâmetros que deve ser estudada sistematicamente a fim de se avaliar sua potencialidade dentro de uma análise de segurança. Assim, o uso apropriado de métodos de avaliação de segurança associados aos dados reais sobre o local de deposição e as técnicas empregadas, podem fornecer um embasamento técnico para decidir qual o melhor sistema de deposição que não oferecerá riscos inaceitáveis, hoje e, no futuro.

O estudo da durabilidade do concreto representa, dentro desse contexto, uma parcela muito importante quando se visa um isolamento efetivo dos rejeitos por períodos de centenas de anos. O termo “durabilidade” é definido pela Agência Internacional de Energia Atômica [34] como a capacidade de

resistir a efeitos de processos induzidos quimica ou mecanicamente, tais como, corrosão, dissolução e mudança de fase. O concreto é atualmente o material manufaturado mais empregado, tanto em repositórios como na construção civil convencional, e oferece propriedades de engenharia adequadas a um custo baixo, combinadas com economia de energia e benefícios ecológicos [41]. Sua durabilidade é influenciada pelo meio a que está exposto, pela qualidade dos seus constituintes, pela formulação empregada na mistura e pelas tensões a que é submetido durante sua utilização [13, 48]. Para que o concreto mantenha sua integridade por períodos muito longos, sua velocidade de deterioração deve ser muito baixa [53]. Diversos mecanismos de deterioração [48] devem ser considerados durante a fase operacional e após o fechamento do repositório, e incluem:

a. causas internas:

- expansões de volume causadas pelas reações álcali-agregados;
- expansões térmicas resultantes do calor de hidratação do cimento;

b. causas externas:

- tensão interna causada por uma carga externa.
- deterioração química por ataque de cloretos, sulfatos, gás carbônico, ácidos orgânicos e inorgânicos;
- deterioração por congelamento-descongelamento;
- lixiviação do hidróxido de cálcio;
- ação de microorganismos.

Buckley et al. [13] em um estudo de avaliação do comportamento do concreto para repositórios, propuseram um critério de falhas para esse material, que é apresentado na figura 1.4. Segundo o autor, uma maneira de se determinar esse critério é examinando os requisitos estruturais e de segurança do concreto e observando qualquer violação nas especificações, o que constituiria uma falha. Assim, o concreto deve preservar sua resistência a fim de suportar cargas e manter sua integridade física para minimizar a infiltração de água e evitar intrusões de animais e humanas.

É importante considerar, deste modo, que a água é o principal agente na maioria dos mecanismos citados acima, atuando como veículo de transporte de íons agressivos e, também, como o próprio agente de deterioração [41]. Os elementos químicos presentes na água subterrânea e aqueles lixiviados do rejeito, podem reagir com o concreto e causar sua deterioração. Atkinson et al. [10] identificaram o ataque por sulfatos e a corrosão das armaduras de ferro como os mais prováveis de ocorrer em um repositório subterrâneo.

Os cloretos, associados a certas condições ambientais, atuam sobre a armadura de ferro formando um processo corrosivo [10, 12, 17, 26, 37, 41, 44, 45, 46, 51, 54]. A principal consequência é o aumento de volume provocado pela formação de óxido de ferro, ocasionando, portanto, destruição da estrutura. Os sulfatos agem negativamente, reagindo diretamente com o cimento e formando um produto expansivo, a etringita [23, 38, 41, 44, 55]. Assim, alguns dados relativos à vida útil de um repositório de rejeitos podem ser obtidos por meio do estudo da difusão de íons em cimento e sua degradação. Philipose [48] afirma que, se a taxa de deterioração de um concreto quando exposto a diversos elementos agressivos for conhecida, então,

será possível projetar e estimar a longevidade desse concreto em determinado ambiente.

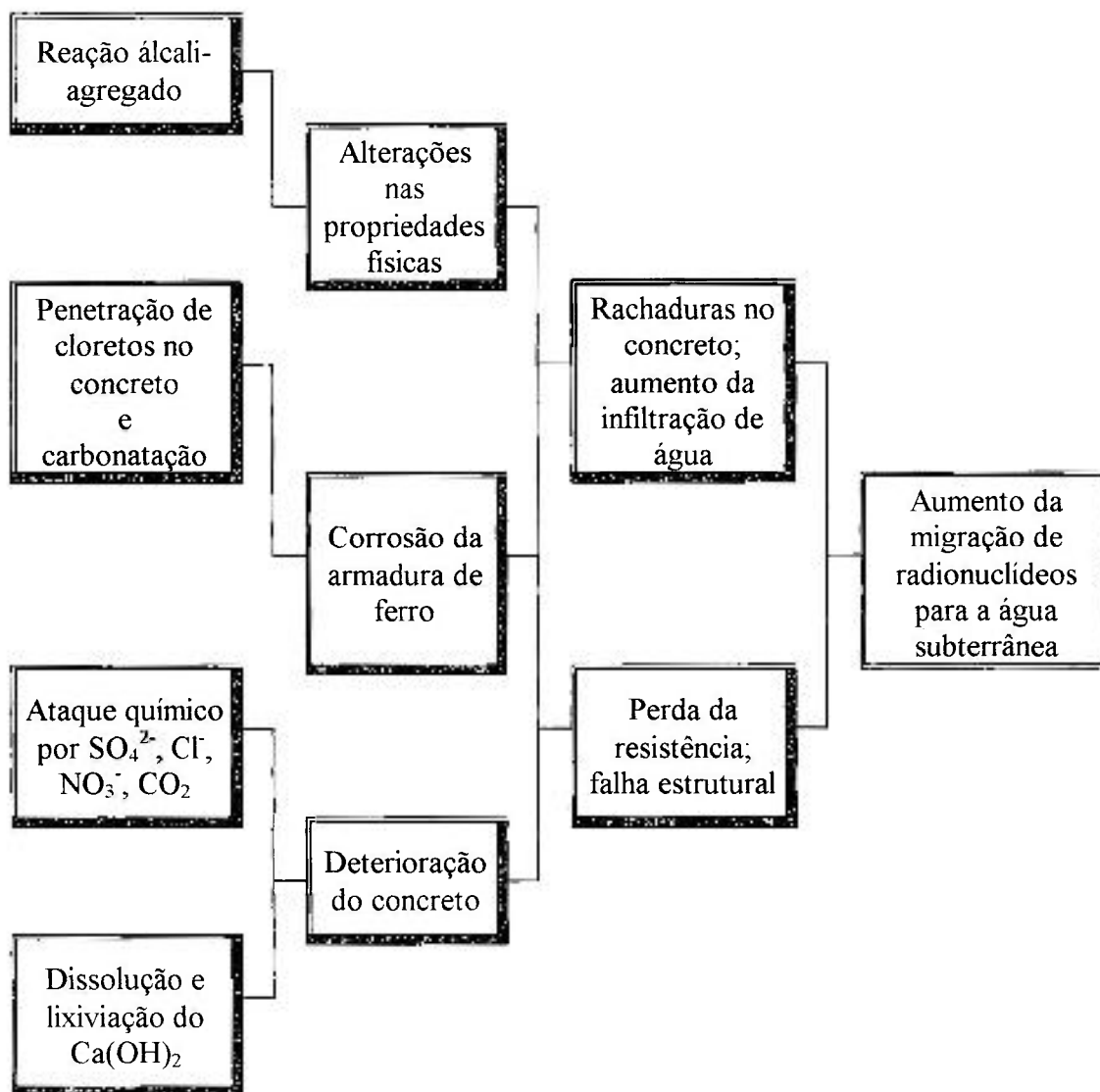


Figura 1.4: Árvore de falhas do concreto [13].

No entanto, apesar da sua larga utilização e de existirem muitos estudos concernentes, o concreto ainda é um material complexo cujas propriedades não são totalmente compreendidas. Há diversas dificuldades para preparar um tratado científico sobre o tema, enumeradas por Mehta et al. [41] de forma resumida:

1. As relações estrutura-propriedade que são geralmente úteis no entendimento e controle das propriedades de diversos materiais não podem ser facilmente aplicadas ao concreto por causa da sua estrutura altamente complexa. O concreto é formado por uma distribuição heterogênea de muitos componentes sólidos bem como de uma porosidade variada, que pode estar parcialmente ou completamente preenchida com soluções alcalinas. Os métodos analíticos da ciência dos materiais e mecânica dos sólidos disponíveis atualmente não parecem ser muito efetivos para o concreto, pois são empregados em materiais manufaturados que são relativamente homogêneos e muito menos complexos, como aço, plástico e cerâmica.

2. A estrutura do concreto muda continuamente com o tempo devido a alterações nos dois dos três componentes distintos da estrutura, isto é, na pasta e na zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento. Assim, resistência e outras propriedades do concreto, que dependem dos produtos formados durante a hidratação do cimento, variam continuamente por vários anos. Além disso, embora sejam relativamente insolúveis, esses produtos podem se dissolver lentamente e recristalizar em meios úmidos, dando ao concreto a capacidade de reparar suas microfissuras.

3. O concreto deve ser manufaturado no momento do uso e no próprio local ou próximo dele, diferente de outros materiais que são entregues prontos para o uso.

4. As informações disponíveis em livros sobre concreto não descrevem claramente as propriedades do mesmo (como um material) e os princípios que as regem. Costumam aparecer inseridas em uma confusão de informações não científicas, como testes, especificações e aplicações, que são apresentadas após uma descrição detalhada da composição e propriedades dos materiais (cimentos, agregados e aditivos), de métodos e equipamentos de mistura, transporte e tecnologia para compactação, acabamento e cura.

Pela figura 1.4, observa-se que vários fenômenos contribuem para a degradação do concreto, como já foi mencionado, dentre eles a penetração de cloretos no concreto e ataque químico por sulfatos. Um estudo dos mecanismos responsáveis por tais fenômenos deve pressupor a compreensão destes nos constituintes do concreto, isto é, na pasta de cimento, na argamassa, ou ainda, nesta última na presença de aditivos, analisados isolada ou conjuntamente. Como no presente trabalho pretende-se restringir aos dois fenômenos supra citados, é importante avaliar o grau de compreensão atual sobre o transporte de cloretos em pasta de cimento e argamassa, assim como a sua resistência ao ataque por sulfato. Para isto, apresenta-se, em seguida, o estado da arte sobre a difusão de íons e o ataque por sulfato em pastas e argamassas.

Difusão de cloretos

Existem apenas alguns estudos sobre a difusão de cloretos através de cimentos saturados com água e, muito poucos, através de argamassas, apresentados na literatura.

Collepari et al. [17], em 1972, estudaram a penetração de CaCl_2 em amostras cilíndricas de pastas e concretos preparadas com cimento Portland (ASTM tipo II) e pozolânico. Avaliaram a velocidade de penetração do íon cloro em função do tipo de cimento usado, do método de preparação das amostras e da temperatura. Prepararam pastas com relação água/cimento (A/C) igual a 0,4 e submeteram-nas a vácuo de 10 cm de Hg, por alguns minutos, para remover as bolhas de ar. Para os concretos, a relação agregado/cimento foi 4,5, e as relações A/C foram 0,5 e 0,6, com e sem vibração, respectivamente. Todas as amostras foram submetidas a cura em areia úmida por dois meses a 25 °C e cura ao ar por um mês. Em seguida foram mergulhadas numa solução de CaCl_2 (30 g/L), periodicamente removidas e cortadas, na forma de disco, para medir-se a concentração do cloreto em cada um. O coeficiente de difusão obtido a 25 °C para a pasta de cimento foi $25,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Empregaram também porosímetro com intrusão de Hg, e obtiveram curvas de distribuição cumulativa de tamanho de poro, para as pastas e os concretos. Observaram que os concretos não vibrados eram menos resistentes à penetração do cloreto e apresentaram um volume maior de macroporos.

Kondo et al. em um trabalho apresentado em 1974 e citado por Feldman [24], mediram coeficientes de difusão efetivos utilizando soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em ambos os compartimentos contíguos à amostra numa célula de

difusão, e num deles foram adicionados sais de LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ ou soluções mistas. Foram necessárias de 50 a 100 horas para atingir a condição de estado estacionário. A difusão do cloreto combinado com cátions bivalentes foi maior do que a do combinado com cátions monovalentes e diminuiu na seguinte ordem: $D_{Cl^-}(MgCl_2) > D_{Cl^-}(CaCl_2) > D_{Cl^-}(LiCl) > D_{Cl^-}(KCl) > D_{Cl^-}(NaCl)$. Estes valores variaram de 183,0 a $62,5 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, enquanto que para o Na⁺, K⁺ e Li⁺ foram 17,0; 29,5 e $17,0 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, respectivamente. Salientaram que a pasta de cimento se comportou como uma membrana semi-permeável eletropositiva. O fato de que o CaCl₂ e o MgCl₂ reagem com a pasta de cimento, provavelmente tem alguma influência nos valores elevados dos coeficientes para o Cl⁻ quando estes sais são usados.

Em outro trabalho do mesmo ano, citado por Feldman [24] e no qual há participação de Kondo, Goto et al. mediram o coeficiente de difusão efetivo a partir da profundidade de penetração do Cl⁻, obtendo um valor de $34 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Salientaram que a difusão do Cl⁻ foi maior na presença de Mg²⁺ do que na de Na⁺.

Ushiyama e Goto, em um trabalho apresentado em 1974 e citado por Taylor [55], estudaram a difusão de íons em pasta de cimento Portland com A/C=0,4 submetidas a cura por 28 dias a 20 °C. Após alcançar o estado estacionário, a difusão seguiu a 2^a lei de Fick. Foram obtidos coeficientes para Li⁺, Na⁺ e K⁺ com valores de 14 a $33 \cdot 10^{-9}$ cm²/s.

Goto e Roy [30] em trabalho apresentado em 1981, mediram o coeficiente de difusão do Na⁺ e Cl⁻ em função da temperatura e da relação A/C, utilizando uma célula de difusão. Não observaram efeitos pronunciados da relação A/C e do tempo de cura (solução saturada de hidróxido de cálcio) e

obtiveram um coeficiente de difusão para o Cl^- maior do que para o Na^+ , cerca de $69 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $15 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente, para um cimento ASTM tipo I, relação $A/C=0,4$ e a $27 \text{ }^\circ\text{C}$. As energias de ativação para a difusão do Na^+ e Cl^- foram 20 e 12 kcal/mol, respectivamente.

Page et al. [45], em 1981 publicaram um artigo em que descrevem um estudo sobre difusão de cloretos em pastas de cimento Portland comum endurecidas, com ou sem aditivos. O objetivo principal foi estabelecer uma técnica conveniente para estudar a cinética da difusão de cloretos e elucidar a influência da relação A/C , da cura e da adição. Empregaram amostras cilíndricas, preparadas com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, compactadas por vibração, homogeneizadas por rotação, desmoldadas após 48 horas e submetidas a cura em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 60 dias. Para estudar o efeito da cura, empregaram amostras com $A/C=0,5$ preparadas conforme descrito anteriormente e submetidas a cura ao ar por 60 dias a $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a cura, todas as amostras foram cortadas na região central com serra adiamantada, lubrificada com água destilada, para obter discos de 3 mm de espessura. Utilizaram uma célula de difusão contendo, em um dos compartimentos, solução 1 M de NaCl preparada com solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, no outro, somente solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As temperaturas variaram entre 7 e $47 \text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras submetidas a cura em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e fixadas em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para aquelas submetidas a cura ao ar. O tempo de duração de cada ensaio foi de três semanas. Além disso, realizaram também medidas de porosimetria por intrusão de Hg com as amostras previamente secas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, não tendo sido observadas alterações significativas na estrutura dos poros durante os períodos de difusão. A partir das medidas em função da temperatura, obtiveram as energias de ativação para a difusão do cloreto nas amostras com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$. Os coeficientes de difusão médios obtidos para as amostras com

$A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$ foram $26,0$; $44,7$ e $123,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Para as amostras com $A/C=0,5$ submetidas a cura ao ar, o coeficiente de difusão foi $114,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Em outro trabalho mais recente, de 1984, Lambert et al. [37] utilizaram a mesma técnica e estudaram a difusão dos cloretos somente em amostras de pastas de cimento com aditivos. Observaram que a difusividade efetiva em pastas de alita a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foi menor do que nas pastas de cimento Portland comum, embora as energias de ativação tivessem valores próximos. Os autores não conseguiram relacionar as distribuições de tamanho de poro das pastas aditivadas às suas difusividades efetivas.

Migdley et al. [42], em 1984, investigaram a taxa de penetração dos cloretos e seu efeito, nos minerais e na estrutura dos microporos da pasta de cimento. Utilizaram amostras cilíndricas com relações $A/C=0,23$; $0,47$ e $0,71$, que foram homogeneizadas por rotação, primeiramente, 2 horas ($0,23$) a 6 horas ($0,71$), e, em seguida, rotacionadas de novo por 24 horas a $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. A cura foi de um mês em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Toda a superfície das amostras, exceto uma das faces planas, foi coberta com borracha e vedante de silicone e, em seguida, foram mergulhadas em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl (30 g/L) ou NaCl (150 g/L), por seis meses ou um ano. Os coeficientes de difusão obtidos para as amostras com $A/C=0,23$; $0,47$ e $0,71$ imersas em solução de NaCl (30 g/L) por seis meses foram $1,2$, $6,8$ e $23,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Para um ano de imersão foram $5,6$, $8,5$ e $21,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Também foi realizada uma análise dos produtos de hidratação. Medidas de porosimetria por intrusão de Hg permitiram deduzir que a penetração do Cl^- reduz o tamanho dos poros pequenos.

Diab et al. [22], em 1988, publicaram um estudo sobre a difusão de cloretos através de pastas e argamassas de cimento Portland tipo I, com e sem adição de polímeros. As relações A/C usadas foram 0,4; 0,5 e 0,6, e, para as argamassas utilizaram relações areia/cimento (a/C) de 1,0; 2,0 e 2,5. As amostras foram homogeneizadas por rotação durante 24 horas após a moldagem e submetidas a cura em solução de Ca(OH)_2 a 20 °C por 28 dias. Os ensaios de difusão foram realizados numa célula de difusão semelhante à de Page [45], com amostras de 3 mm de espessura e solução 1 M de NaCl durante 21 dias. Os coeficientes de difusão obtidos para a amostra com A/C=0,5 e a/C=2, e para a pasta com A/C=0,4 foram $55,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $30,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente.

Ataque por sulfatos

A maior parte dos processos de destruição do concreto, causada por formação de sais, é por ataque de sulfatos [12]. Águas subterrâneas naturais ou poluídas podem conter sulfatos na forma de sais dissolvidos e algumas vezes na forma de ácido diluído. O ataque pode ocasionar perda da resistência, expansão, formação de trincas e desintegração do concreto, justificando o grande interesse por parte dos pesquisadores em estudar o fenômeno.

Há diversos tipos de ensaios utilizados para avaliar a resistência do concreto ao sulfato, mas nenhum deles é universalmente aceito. Normalmente, deseja-se obter respostas rápidas e para isso adota-se condições que podem acelerar o processo. Utiliza-se soluções com concentrações mais elevadas que as observadas na natureza e ainda, pastas puras ou argamassa, para que a ação seja direta sobre o cimento. Quanto às dimensões dos corpos-de-prova,

costumam ser reduzidas para que a corrosão do aglomerante seja total num tempo menor. Além disso, utiliza-se valores elevados de A/C para acelerar o processo corrosivo.

Dos vários métodos existentes na literatura, Jaspers [35] escolheu o de Koch e Steinegger para estudar a resistência química de argamassas e comparar os resultados com o método de Le Chatelier e o da ASTM C 452-68. Empregou amostras prismáticas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ com $A/C=0,6$ e $a/C=3$, contendo teores de aluminato tricálcico (C_3A) que variaram de 0 a 11 %. Após o período de cura de 21 dias em água destilada, algumas amostras foram submetidas a solução agressiva de 5,4 % de K_2SO_4 (0,3M) e outras permaneceram na água. Os períodos de imersão variaram de 7 a 180 dias, após os quais foram determinados os índices de resistência química obtidos por meio da resistência à flexo-tração relativa (sulfato/água). Obteve para as duas semanas iniciais, índices de resistência química superiores a 1 para as amostras contendo C_3A entre 0 a 8,7 %. Entre 2 e 8 semanas, todas apresentaram índices decrescentes, sendo que, em 8 semanas, todos os índices foram inferiores a 1. Quanto à comparação entre os três métodos, obteve resultados concordantes.

Djanikian [23], em sua dissertação de mestrado apresentada em 1980, também empregou o método de Koch e Steinegger para estudar a resistência a sulfatos de oito cimentos brasileiros, entre eles quatro Portland comuns com teores de C_3A entre 5 e 15 %. Empregou amostras prismáticas preparadas com $a/C=3$ e $A/C=0,5$ e $0,6$ e submetidas a cura em água deionizada por 21 dias a $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, determinou o índice de resistência química com as amostras imersas em água e em solução contendo 0,3 M de sulfato de sódio por períodos de 2, 4 e 8 semanas. A maioria das amostras preparadas com cimento comum apresentou índice superior a 1 após duas semanas de imersão.

Entre 2 e 8 semanas não houve uma tendência clara de aumento ou diminuição, com exceção da amostra com teor de C_3A mais elevado. Em 8 semanas, todos os cimentos comuns, exceto o de maior C_3A com $A/C=0,6$, apresentaram índices superiores a 0,7. Comparando as duas séries, 0,5 e 0,6, verificou índices superiores para a série de menor A/C .

No presente caso, optou-se também pelo método de Koch e Steinegger por ser simples, rápido e, principalmente, porque o sulfato não é incorporado ao cimento, mas aplicado na forma de solução. Isto possibilitou a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles acima citados.

1.1 Objetivos do trabalho

O transporte de íons e o ataque de sulfatos em pasta de cimento e argamassa, são influenciados por uma série de fatores, como modo de preparação do material, relações água/cimento e/ou areia/cimento, tipo de cimento, tipo de agregado, tempo e tipo de cura, espessura das amostras, concentração do cloreto e do sulfato na solução etc. O objetivo deste trabalho foi estudar a difusão do cloreto em argamassa, avaliar a influência do método de preparação, relação água/cimento (A/C), espessura das amostras, tipo de cura e presença de sulfato na solução. Além disto, objetivou-se também determinar a influência da concentração de sulfato na resistência química de argamassas e pastas de cimento, visando uma comparação com a difusão na presença de sulfato.

2. CIMENTO PORTLAND

Dois tipos de amostras foram empregados neste trabalho: o de pasta de cimento e o de argamassa. O termo “pasta” é utilizado para denominar a mistura de cimento e água e “argamassa” para a mistura de cimento, areia e água. Para facilitar a compreensão, a pasta e a argamassa foram abordadas separadamente.

O cimento Portland é um dos materiais estruturais mais importantes empregados atualmente, sendo notório seu vastíssimo campo de aplicação na construção civil convencional e, nas últimas décadas, na indústria nuclear. É um produto químico composto basicamente por silicatos e aluminatos de cálcio e que possui propriedades aglomerantes. Apresenta-se sob a forma de pó que, quando misturado com água, hidrata-se, ocasionando seu endurecimento.

O seu processo de fabricação envolve o uso de matérias-primas relativamente acessíveis e baratas, como o calcário (CaCO_3), a argila e o gesso (CaSO_4). Uma determinada mistura de calcário e argila é triturada, homogeneizada e sinterizada em alto-forno, transformando-se em um material denominado clínquer. O clínquer é moído juntamente com o gesso para, então, formar o cimento Portland.

O clínquer é composto por uma mistura de minerais anidros derivados das reações entre a sílica, a alumina, o óxido de ferro e o óxido de cálcio, que

ocorrem no interior do alto-forno, a cerca de 1500°C. A tabela 2.1 mostra as quatro fases principais do clínquer, denominadas constituintes maiores.

Tabela 2.1: Principais compostos do clínquer e quantidades freqüentemente encontradas no cimento Portland comum [41].

COMPOSIÇÃO	DENOMINAÇÃO	ABREVIACÃO	%
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato tricálcico	C_3S	45-60
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato dicálcico	C_2S	15-30
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico	C_3A	6-12
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato tetracálcico	C_4AF	6- 8

A adição final de gesso destina-se a retardar o início do endurecimento do clínquer moído. Sem o gesso, não haveria trabalhabilidade pois o cimento endureceria, quase que instantaneamente, quando posto em contato com água. Além do gesso, há outras matérias-primas, como as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e carbonáticos, que podem ser misturadas ao clínquer e dar origem aos diversos tipos de cimento Portland existentes no mercado.

2.1. Pasta

De um modo geral, os compostos anidros presentes no clínquer, quando postos em contato com a água reagem com ela, formando um sistema composto por produtos hidratados estáveis, que se cristalizam e se entrelaçam à medida em que se formam, conferindo elevada resistência ao sistema [20]. Isto é resultado das combinações entre cálcio, sulfato, aluminato e hidroxilas

que, em poucos minutos, desenvolvem os primeiros cristais aciculares de sulfoaluminato de cálcio hidratado, chamado etringita; em algumas horas aparecem grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrosos de hidratos de silicato de cálcio, que preenchem os espaços vazios anteriormente ocupados pela água e pelas partículas dissolvidas de cimento [41].

Segundo Mehta [41], há duas teorias que tentam explicar o mecanismo de hidratação do cimento. A primeira considera que a hidratação ocorre por dissolução direta dos compostos anidros, em seus constituintes iônicos, formando uma solução supersaturada de hidratos que se precipitam por causa da baixa solubilidade. A segunda teoria, conhecida por topoquímica ou hidratação no estado sólido, supõe que as reações ocorrem diretamente na superfície dos compostos anidros de cimento, sem que passem para a solução. Estudos realizados com microscopia eletrônica, mostraram que o mecanismo por dissolução direta parece ser dominante nos primeiros estágios da hidratação. Em estágios mais avançados, quando a mobilidade iônica na solução diminui, a hidratação do cimento residual anidro pode ocorrer por reações no estado sólido.

Este processo envolve uma série de reações químicas exotérmicas que ocorrem simultaneamente, porém com velocidades que variam ao longo do tempo. A velocidade de hidratação do aluminato é bem maior que a do silicato, cabendo a cada um papéis distintos no desenvolvimento de algumas propriedades físicas do cimento. Ao aluminato atribui-se a perda da consistência e o tempo de pega da pasta fresca, enquanto que ao silicato atribui-se o desenvolvimento da resistência mecânica em idade mais avançada. As figuras 2.1 e 2.2 mostram de forma esquemática, respectivamente, a

evolução da hidratação e da resistência mecânica dos constituintes maiores do cimento Portland, em função do tempo.

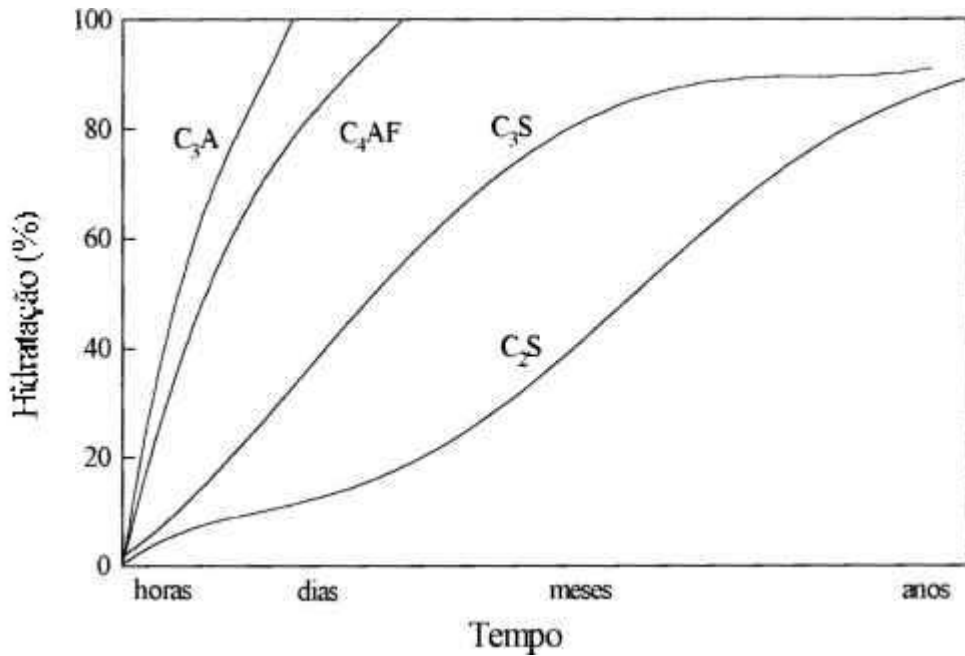


Figura 2.1: Evolução esquemática do grau de hidratação dos compostos do cimento Portland comum [16].

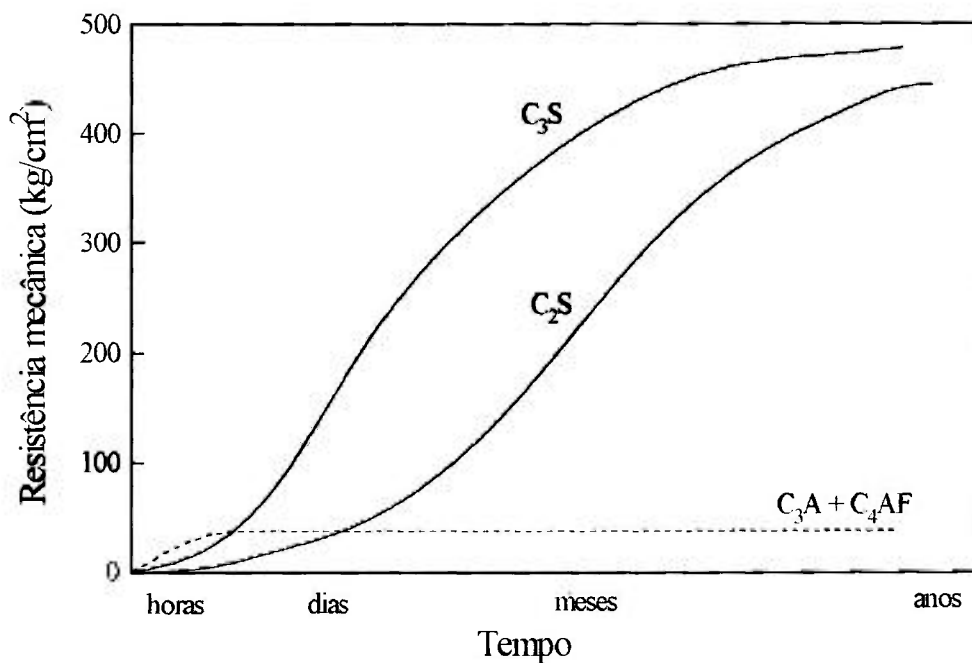
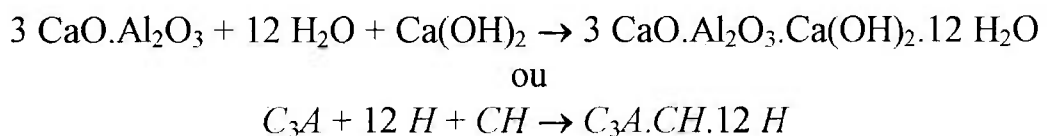


Figura 2.2: Evolução esquemática da resistência mecânica dos compostos do cimento Portland comum [16].

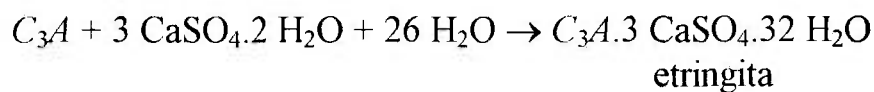
As principais reações de hidratação podem ser descritas da seguinte maneira:

a) A reação do C_3A com a água é muito rápida e sua velocidade é geralmente controlada pelo gesso ($CaSO_4$).

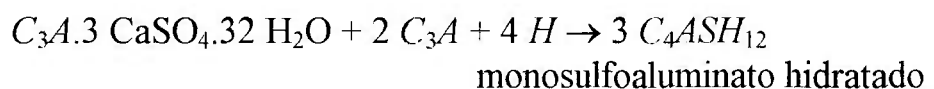
- Reação do C_3A na ausência de sulfatos



- Reação do C_3A na presença de sulfatos

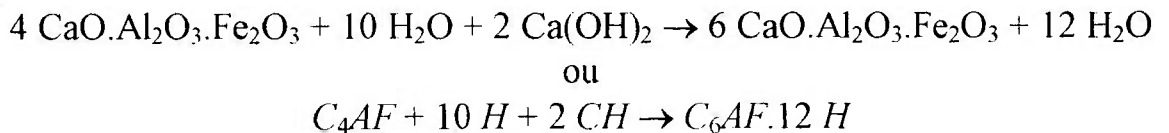


À medida em que a concentração de SO_4^{-2} na solução diminui e a concentração de aluminato aumenta, a etringita torna-se instável e é lentamente convertida em monosulfoaluminato.

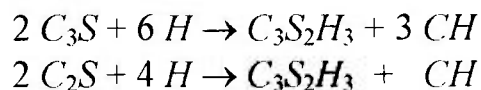


b) A hidratação do C_4AF ocorre de maneira análoga à C_3A , não sendo, porém, tão rápida. Na presença de sulfato, o processo também é o mesmo havendo formação do monosulfoaluminato.

- C_4AF na ausência de sulfatos



c) As reações de hidratação do C_3S e do C_2S [38, 41, 55] são semelhantes e apresentam como produto o hidróxido de cálcio (portlandita) e o gel de silicato de cálcio hidratado comumente descrito como “gel de tobermorita”, por apresentar algumas semelhanças com este mineral. Entretanto, a denominação “gel de tobermorita” não é muito adequada porque o composto não é bem definido e as semelhanças com a estrutura cristalina do mineral são realmente mínimas; deve-se dar preferência ao termo gel de C-S-H ou simplesmente C-S-H. De fato, a composição química sofre alterações durante o período de hidratação e depende de uma série de fatores como, a razão água/cimento da mistura, a temperatura e o tempo de hidratação. Assim, as reações para o C_3S e o C_2S completamente hidratados podem ser aproximadamente representadas por:



A fase C-S-H representa cerca de 50-60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento completamente hidratada sendo, portanto, o componente mais importante na definição das propriedades da pasta. Apesar da estrutura exata ser desconhecida, há modelos que tentam explicar suas propriedades. Segundo Powers - Brunauer [41], o material possui porosidade de 28 % e uma estrutura

composta por duas ou três camadas de C-S-H que se entrelaçam formando fibras com uma área superficial muito elevada e uma distância sólido-sólido de cerca de 18 Å. Segundo Feldman - Sereda [41, 55] a fase é composta por um conjunto tridimensional de camadas de C-S-H, que tendem a formar sub-grupos paralelos de camadas mais finas e encerrar poros de formatos e tamanhos diferentes distribuídos irregularmente (5-25 Å). Nota-se, de qualquer forma, que as distâncias entre as diversas camadas são muito pequenas e não afetam negativamente a resistência e a permeabilidade do cimento.

Durante o processo da hidratação é criado um sistema formado basicamente pelos hidratos em geral, denominados coletivamente como gel, pelos cristais de Ca(OH)_2 , por alguns constituintes menores, cimento não hidratado e pelos poros capilares, ou seja, pelos espaços que não foram preenchidos pelos componentes sólidos do cimento hidratado. Esses poros são os principais responsáveis pela permeabilidade da pasta de cimento endurecida e por sua vulnerabilidade ao congelamento [38, 44], exercendo, portanto, papel importante na durabilidade do concreto.

O tamanho dos poros capilares é determinado pela razão A/C e pelo grau de hidratação do cimento. Para pastas bem hidratadas e com baixa razão A/C, os poros podem possuir dimensões com valores situados na faixa de 10 a 50 nm, enquanto que, nos primeiros estágios da hidratação de pastas com razões A/C elevadas, os valores podem estar entre 3 a 5 μm [41]. Isto ocorre pois os produtos de hidratação ocupam mais espaço que o cimento dos quais provêm (cerca de duas vezes) e, à medida em que se formam, preenchem os poros capilares, inicialmente contínuos e ocupados com água, diminuindo-os ou até mesmo obstruindo-os por completo [41, 44, 55]. A figura 2.3, na qual

pode ser observada uma diminuição dos poros maiores que 37 nm com o aumento do grau de hidratação do cimento, ilustra bem este processo.

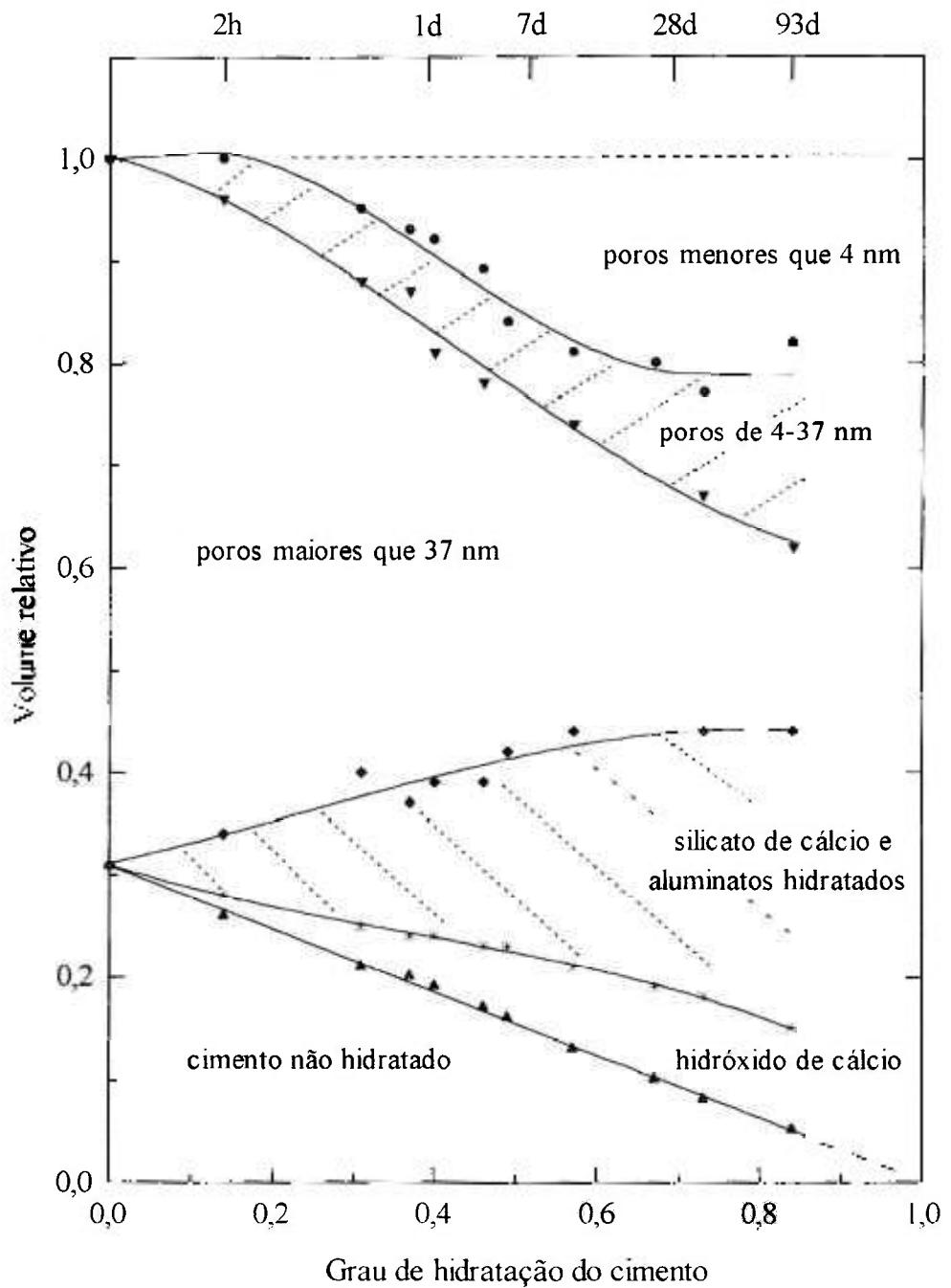


Figura 2.3: Alterações no cimento com o aumento do grau de hidratação [46].

O tempo para que o processo de preenchimento e segmentação ocorra, dependerá do tipo de cimento e da quantidade de água da mistura: quanto maior for a razão A/C maior será o tempo para que os produtos da hidratação preencham os vazios. A tabela 2.2 apresenta alguns períodos de tempo, aproximados, para diferentes razões A/C.

Tabela 2.2: Tempo necessário (aproximado) para que os poros capilares se tornem segmentados [44].

A/C*	TEMPO
0,40	3 dias
0,45	7 dias
0,50	14 dias
0,60	6 meses
0,70	1 ano

(*) Para razões A/C acima de 0,70, a segmentação deixa de ocorrer

2.2. Argamassa

A argamassa é um material que apresenta certas características desenvolvidas com a adição dos agregados e que a distinguem da pasta de cimento.

Os agregados são materiais granulares de diferentes tamanhos e formas (pedra, areia, escória de alto-forno,...) que eram, originalmente, considerados inertes e adicionados à pasta somente por questões de ordem econômica. Com o passar do tempo, foi-se observando que os agregados não eram totalmente inertes e que suas propriedades físicas, térmicas e até mesmo químicas,

influenciavam significativamente no desempenho do concreto [44]. Atualmente, sabe-se que as características dos agregados, como a densidade e a resistência, respondem, em grande parte, pelo módulo de elasticidade, pela estabilidade dimensional e pela massa do concreto. A adição de agregados contribui também, direta ou indiretamente, para a resistência e para a permeabilidade do concreto ou da argamassa [41]. Farran [55], utilizando amostras finas de argamassa impregnada com resinas coloridas, demonstrou, em alguns casos, a existência de uma zona interfacial, entre o agregado e o cimento hidratado, com elevada porosidade, e supôs uma resistência menor nessa zona. Isto foi posteriormente confirmado por Lyubimova [55]. Vários estudos demonstraram que essa zona interfacial ou zona de transição contém uma quantidade menor da fase C-S-H e maior de hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio, quando comparada a zonas mais distantes do agregado [31]. A figura 2.4 mostra uma representação da zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento.

Além da estrutura que se forma em torno dos agregados em decorrência das reações de hidratação, deve-se considerar também as reações químicas estabelecidas entre o agregado e a pasta. A mais comum, conhecida como reação álcali-silica, ocorre entre a sílica dos agregados e os hidróxidos alcalinos provenientes do cimento e resulta na formação de um gel de composição química variável. À medida que a reação se processa, vai ocorrendo uma corrosão da superfície do agregado, podendo levar a um aumento da resistência da ligação pelo aumento da superfície de contato. Por outro lado, podem surgir trincas em decorrência da pressão exercida pelos produtos sólidos da reação álcali-silica [41, 44, 55]. Segundo Mehta [41], essas trincas são invisíveis a olho nu mas são comparativamente maiores que os poros capilares presentes na pasta e estabelecem, portanto, interconexão

dos poros, aumentando a permeabilidade. Por este motivo, uma argamassa, preparada com agregados de baixa permeabilidade, exibe valores de permeabilidade maiores que a correspondente pasta de cimento.

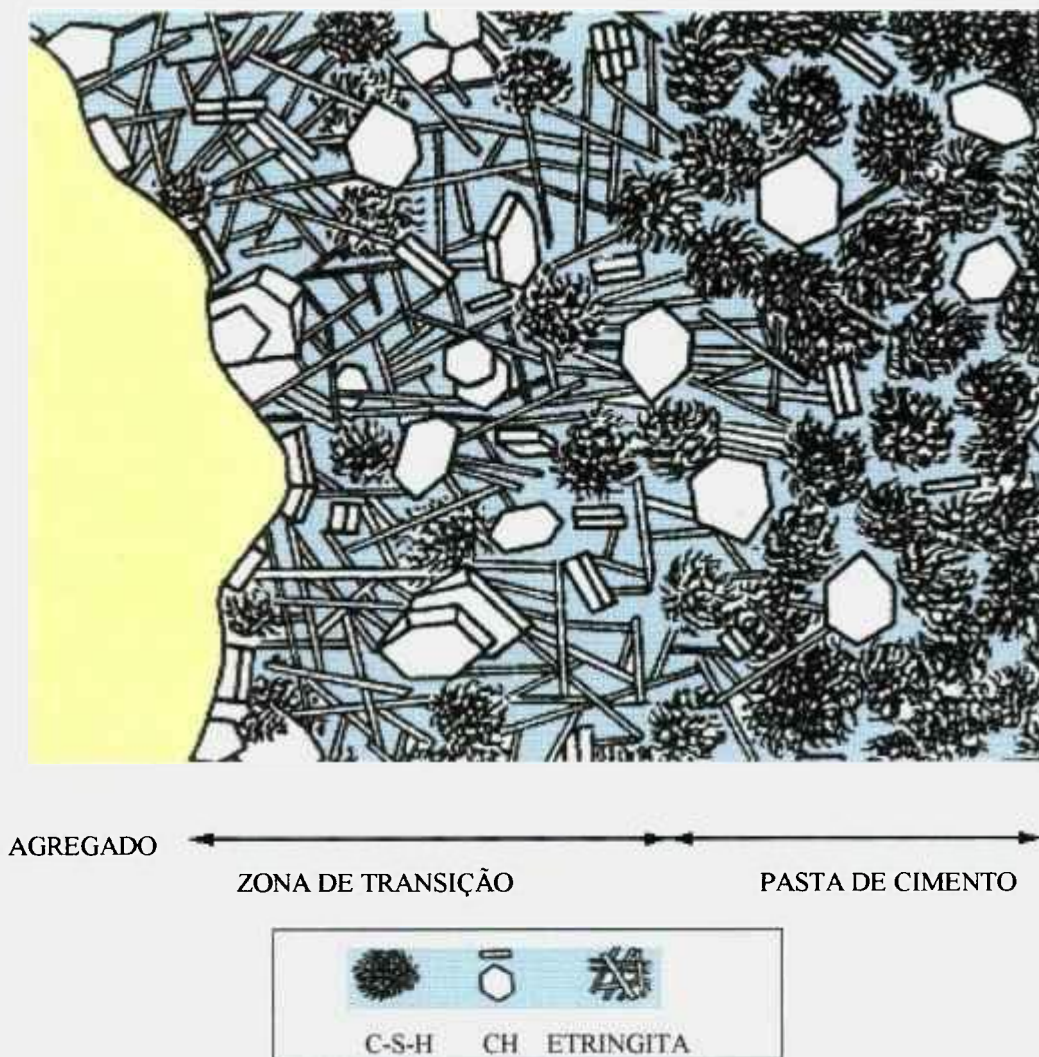


Figura 2.4: Representação da zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento [41].

3. PROCESSOS DE TRANSPORTE EM MEIOS POROSOS.

Como vimos, a água é o principal agente na maioria dos processos de degradação do concreto, atuando como veículo de transporte de sais solúveis e gases dissolvidos. Há diversos modelos matemáticos elaborados a partir de hipóteses e fenômenos conhecidos que tentam quantificar o fluxo e o transporte de solutos, parâmetros essenciais em uma avaliação de comportamento de barreiras de engenharia.

Os principais processos envolvidos no transporte de contaminantes através de uma barreira de engenharia são conhecidos como advecção e difusão molecular. O termo advecção [15, 28] denota o processo pelo qual um constituinte é transportado pelo movimento do fluido que o contém e difusão molecular [28] denota o processo pelo qual os constituintes moleculares ou iônicos se movem sob influência de suas atividades cinéticas na direção de seus gradientes de concentração, ocorrendo na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução.

O transporte advectivo de um constituinte através de meios porosos ocorre seguindo a lei:

$$\vec{F}_a = C\vec{Q} = C\vec{v}S\theta \quad (3.1)$$

onde \vec{F}_a é o fluxo molar advectivo, C a concentração do constituinte no fluido, Q (m^3/s) a vazão do fluido, S a área da secção, \bar{v} a velocidade linear média do fluxo e θ a porosidade efetiva do meio.

O fluxo difusivo é regido pela 1ª lei de Fick, expresso por:

$$\vec{F}_d = -D\vec{\nabla}C \quad (3.2)$$

onde \vec{F}_d é o fluxo difusivo, D o coeficiente de difusão na solução livre e $\vec{\nabla}C$ o gradiente de concentração.

Associados à difusão e à advecção, consideram-se ainda os processos de atenuação dos solutos como a sorção (adsorção e absorção) e as reações químicas, que removem os solutos da solução. A adsorção e a reação química são fenômenos de superfície que ocorrem nas paredes dos poros e dependem de uma série de fatores como a concentração da espécie química, temperatura, pressão, etc. [49].

O ponto inicial no desenvolvimento de modelos de transporte de constituintes em meios porosos é considerar o fluxo de um constituinte dentro e fora de um volume elementar fixo [28]. No caso do concreto, supõe-se a solução existente no poro contida dentro de um elemento de largura dx e secção transversal S localizado dentro da amostra e, ainda, um transporte unidimensional na direção x [49]. O modelo matemático geral para esse sistema, incorporando-se os principais processos de transporte e atenuação, pode ser representado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_i}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{S_p}{V_p} (-r) \quad (3.3)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão intrínseco, ε a porosidade do meio, S_p a área superficial específica dos poros, V_p o volume específico dos poros e $-r$ a taxa de reação ou sorção. S_p e V_p são parâmetros baseados na massa do cimento ou concreto.

No sistema utilizado nos nossos experimentos, que será descrito posteriormente, considera-se que o processo advectivo é praticamente inexistente. O modelo geral pode, desta forma, ser simplificado pois o termo da advecção é desprezível. O resultado pode ser simplificado novamente, incorporando-se o termo de reação ou sorção na difusão. Para Atkinson [9] as contribuições químicas são potencialmente variadas e não podem ser incorporadas de um modo universal. De acordo com o autor, essas interações podem ser reações de troca iônica ou formação de novos compostos com cinética rápida ou lenta com relação às taxas de difusão.

Consideremos, então, a interação química mais simples que é a adsorção superficial reversível com cinética rápida e isoterma linear (concentração das espécies adsorvidas na fase sólida proporcional a sua concentração no líquido) envolvida em um processo difusivo. Nesse sistema podem ser definidos vários coeficientes de difusão; na fase líquida, temos o coeficiente de difusão livre, D_L , definido de acordo com a 1ª lei de Fick

$$\vec{F}_l = -D_L \vec{\nabla} C_l, \quad (3.4)$$

onde \vec{F}_l é o fluxo por unidade de área no líquido e $\vec{\nabla}C_l$ o gradiente de concentração no líquido. Para um líquido que esteja contido em um meio poroso, pode-se definir outro coeficiente de difusão, D_p , para a difusão no líquido do poro

$$\vec{F}_l = -D_p \vec{\nabla}C_l \quad (3.5)$$

onde \vec{F}_l é o fluxo por unidade de área da secção transversal do líquido. Na prática, no entanto, é mais fácil medir o fluxo médio por unidade de área do meio poroso saturado com o líquido. Desta forma, pode-se definir outro coeficiente D_i (coeficiente de difusão intrínseco)

$$\langle \vec{F} \rangle = -D_i \vec{\nabla}C_l \quad (3.6)$$

Sendo ε a porosidade do meio, então

$$\langle \vec{F} \rangle = \varepsilon \vec{F}_l \quad (3.7)$$

Combinando-se as equações (3.5), (3.6) e (3.7), temos

$$D_i = \varepsilon D_p \quad (3.8)$$

Adotando-se um gradiente de concentração média no meio poroso saturado pode-se definir de maneira análoga um coeficiente de difusão aparente D_a

$$\langle \vec{F} \rangle = -D_a \vec{\nabla}\langle C \rangle \quad (3.9)$$

onde $\langle C \rangle$ é a concentração média nas fases sólida e líquida, representada por

$$\langle C \rangle = \varepsilon C_l + (1 - \varepsilon) C_s \quad (3.10)$$

onde C_s é a concentração no sólido (expresso em moles/volume de sólido).

O coeficiente de distribuição, K_d , é a relação entre o número de íons adsorvidos por unidade de massa do sólido e o número de íons por unidade de volume do líquido. O K_d é normalmente medido em experimentos de adsorção do tipo “batch” e é expresso por

$$K_d = \frac{C_s}{\rho_s C_l} \quad (3.11)$$

onde ρ_s é a densidade total do sólido. Substituindo a equação (3.11) na (3.10), obtém-se:

$$\langle C \rangle = [\varepsilon + (1 - \varepsilon)\rho_s K_d] C_l \quad (3.12)$$

A partir da equação (3.12) pode-se definir o fator de capacidade, α , do meio poroso saturado com líquido. Ele é igual a $\langle C \rangle / C_l$ e mede a capacidade de retenção de íons pelo meio poroso. Assim,

$$\alpha = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\rho_s K_d \quad (3.13)$$

Combinando-se as equações (3.12), (3.9) e (3.6) pode-se verificar que a difusão pode ser descrita em termos de concentrações médias em um meio poroso saturado, representada pelo D_a , e influenciada por processos químicos através do fator α , na seguinte relação:

$$D_i = \alpha D_a \quad (3.14)$$

Tuutti [56], apresentou um modelo semelhante, no qual a reação e a adsorção de cloretos resulta em um coeficiente de difusão aparente, D_a , menor que o efetivo, D_e , por um fator g . Assim:

$$D_a = g D_e \quad (3.15)$$

onde g é a razão entre a concentração de cloretos na solução e a concentração total (cloretos da solução mais aqueles que reagiram e foram adsorvidos pela superfície dos poros). Se nenhum cloreto for removido da solução, g será igual a 1 e, será nulo, se todos os cloretos forem removidos da solução.

O modelo matemático geral pode, então, ser reescrito como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

A equação (3.16) possui inúmeras soluções matemáticas, que dependem das condições de contorno impostas. Consideremos, então, um experimento de difusão através de uma placa porosa com espessura L . Seja C_0 a concentração de entrada e C a de saída, de modo que $C \ll C_0$. A concentração na fronteira, na fase líquida da amostra $C(x,t)$ pode ser fixada em $C(0,t) = C_0$ e $C(L,t) = C$.

No instante $t = 0$, supõe-se que não exista nenhuma espécie difundente no interior da placa, isto é, $C(x,0) = 0$ para $0 < x < L$. Por simplicidade, supõe-se também que a concentração de entrada C_0 seja constante e a concentração de saída C seja igualada a zero. Para esta situação, Crank [21] propôs a seguinte solução para a equação (3.16):

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{D_a n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (3.17)$$

O fluxo em $x = L$ pode também ser expresso por

$$F_l(L,t) = \frac{\alpha D_a C_0}{\varepsilon L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{D_a n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (3.18)$$

A quantidade total $Q(t)$ difundida através da placa com área A até o tempo t , pode ser calculada por

$$Q(t) = \int_0^t \varepsilon F_l(L,t) A dt = \frac{\alpha C_0 A}{L} \left[D_a t - \frac{L^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2L^2}{n^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_a n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (3.19)$$

A razão de concentração $\frac{C}{C_0}(t)$ correspondente, pode ser expressa por

$$\frac{C}{C_0}(t) = \frac{Q(t)}{V_0 C_0} = \frac{\alpha A}{V_0 L} \left[D_a t - \frac{L^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2L^2}{n^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_a n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (3.20)$$

onde V_0 é o volume da região de saída da célula de difusão. À medida que t aumenta, os termos exponenciais decrescem rapidamente fornecendo a solução assintótica

$$\frac{C}{C_0}(t) = \frac{\alpha A}{V_0 L} \left(D_a t - \frac{L^2}{6} \right) \quad (3.21)$$

A equação (3.21) representa uma reta de inclinação $m = \alpha A D_a / V_0 L$. Ela intercepta o eixo do tempo (abscissas) num ponto correspondente a uma “defasagem de tempo” (time lag) $t_l = L^2 / 6 D_a$. Portanto, pode-se determinar os valores de D_a e α , por

$$D_a = \frac{L^2}{6 t_l} \quad \text{e} \quad \alpha = - \frac{6 m t_l V_0}{A L} \quad (3.22)$$

A equação (3.20) é válida somente se D_a e α puderem ser mantidos constantes durante todo o processo. Sob esta condição, os valores de D_a e α podem ser precisamente calculados.

De um modo geral, os experimentos de difusão são realizados com células de difusão, compostas por dois compartimentos isolados por uma amostra cilíndrica (disposta verticalmente). Um dos compartimentos recebe a solução, de concentração conhecida, da espécie a ser estudada. O fluxo difusivo através do meio poroso é, então, monitorado, determinando-se a concentração da espécie no outro compartimento em função do tempo. Os dados obtidos por este tipo de experimento mostram que, em geral, o fluxo difusivo não é constante e apresenta, inicialmente, um comportamento

transiente seguido por um estado estacionário [9, 39]. Este fato afeta a precisão dos resultados obtidos com a equação (3.20) pois, durante o período transiente, o D_a pode sofrer variações em função do tempo. Neste período, o processo de difusão é realizado predominantemente através de poros abertos, imediatamente acessíveis de tal forma que existe uma porosidade efetiva menor. Mas, à medida que o tempo passa, outros poros vão sendo atingidos, inclusive os sem saída, até atingir um valor máximo, no período estacionário. Portanto, o valor do D_a diminuirá com o tempo no período de transição.

Segundo Miyake [43], a porosidade de um corpo é composta por poros abertos e sem saída. Os poros abertos que ligam a superfície externa com o interior do corpo podem ser "cegos" (impermeáveis) ou abertos (permeáveis). Estes últimos ligam duas superfícies opostas, através do corpo, e permitem a passagem de gases e líquidos.

Para contornar o problema, Lee [39] propôs um modelo de difusão de período duplo (MDPD), baseado num estudo de Crank [21]. De acordo com este estudo, considera-se que a experiência tenha alcançado o estado estacionário quando o termo adimensional ($D_a t/L^2$) se aproxima de 0,45, ou seja, quando os termos exponenciais da equação (3.20) se tornam desprezíveis. A técnica numérica de Lee trata separadamente esses dois períodos, possibilitando a determinação do D_a e α no período de transição bem como do D_i no estado estacionário.

No MDPD supõe-se que os parâmetros de difusão são constantes nos dois períodos, tornando a equação (3.20) válida desde que D_a e α sejam substituídos por D_a^T e α^T , ambos referentes ao período transiente.

No período do estado estacionário o perfil de concentração na amostra e o fluxo em $x=L$ podem ser expressos por

$$C_l^E(x)/C_0 = 1 - \frac{x}{L} \quad (3.23)$$

e

$$F_l^E(L) = \frac{\alpha^E D_a^E C_0}{\varepsilon L} \quad (3.24)$$

onde o sobrescrito E se refere ao estado estacionário. A quantidade total $Q^E(t)$ difundida para a região de saída da célula de difusão desde o início do período de transição até um tempo t no estado estacionário pode ser calculada por

$$Q^E(t) = Q^T(t_{0,45}) + \frac{\alpha^E D_a^E C_0 A}{L} (t - t_{0,45}) \quad (3.25)$$

onde $t_{0,45}$ corresponde ao final do período de transição. Q^T é a quantidade acumulada no volume da saída, desde o início do tempo t no período transiente. Pode ser calculada, usando-se uma equação similar à equação (3.19), substituindo-se D_a e α por D_a^T e α^T , respectivamente. Analogamente, a razão de concentração correspondente $(C/C_0)^E(t)$ no período do estado estacionário pode ser calculada por

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^E(t) = \left(\frac{C}{C_0}\right)^T(t_{0,45}) + \frac{\alpha^E D_a A}{V_0 L} (t - t_{0,45}) \quad (3.26a)$$

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^F(t) = \left(\frac{C}{C_0}\right)^T(t_{0,45}) + \frac{D_l^E A}{V_0 L} (t - t_{0,45}) \quad (3.26b)$$

onde $(C/C_0)^T(t)$ representa a concentração relativa no período transiente. Pode ser calculada substituindo-se D_a e α por D_a^T e α^T da equação (3.20).

Para ajustar os dados obtidos no período transiente,

$$Q_i = \sum_{j=1}^i q_j \quad (3.27a)$$

$$\sigma_{Q_i}^2 = \sum_{j=1}^i \sigma_{q_j}^2 \quad (3.27b)$$

A razão de concentração acumulada $(C/C_0)_i$ e seu erro propagado podem ser calculados por

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_i = \frac{Q_i}{V_0 C_0} \quad (3.28a)$$

$$\frac{\sigma_{(C/C_0)_i}^2}{(C/C_0)_i^2} = \frac{\sigma_{Q_i}^2}{Q_i^2} + \frac{\sigma_{C_0}^2}{C_0^2} \quad (3.28b)$$

onde C_0 é a concentração medida no compartimento de entrada com um erro correspondente σ_{C_0} .

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left[(C/C_0)^T(t_i) - (C/C_0)_i \right]^2}{\sigma_{(C/C_0)_i}^2} \quad \text{para } t_i \leq t_{0,45} \quad (3.29a)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_j^m \left[(C/C_0)^E(t_j) - (C/C_0)_j \right]^2}{\sigma_{(C/C_0)}^2} \quad \text{para } t_j \geq t_{0,45} \quad (3.29b)$$

onde $(C/C_0)^T(t_i)$ é calculada através da equação (3.20) para o tempo t_i ; $(C/C_0)^E(t_j)$ é obtida através da equação (3.26b).

O χ^2 da equação (3.29a) é minimizado pelo método de Marquardt [50] para todo o período transiente, visando a determinação de D_a^T e α^T . O χ^2 da equação (3.29b) é minimizado, aplicando-se os valores determinados de D_a^T e α^T e usando o método linear para ajustar os dados do período estacionário e assim determinar-se D_i^E . O método de Marquardt é um dos mais elegantes e eficientes métodos de aproximação de funções lineares, cujo algoritmo tem sido desenvolvido em muitas rotinas de “softwares” disponíveis no mercado. Este método é simples e calcula iterativamente um valor médio de D_a^T e outro para α^T , para um χ^2 mínimo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os corpos-de-prova empregados nos ensaios de difusão de cloretos e ataque por sulfatos foram preparados com cimento Portland (ELDORADO CP II-S-32) e água destilada, no caso das pastas e, mais areia média ($0,297 \text{ mm} < \varnothing < 1,19 \text{ mm}$), no caso das argamassas.

O cimento utilizado foi analisado no Laboratório de Química dos Materiais da Divisão de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), conforme as especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] e Perkin Elmer [47], e apresentou a seguinte composição (tabela 4.1).

Tabela 4.1: Características químicas do cimento

ANÁLISE QUÍMICA	TEOR (%)
Perda ao fogo	3,10
Anidrido silícico (SiO_2)	19,90
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	5,96
Óxidos de ferro (em Fe_2O_3)	3,60
Óxido de cálcio (CaO)	62,40
Óxido de magnésio (MgO)	1,26
Anidrido sulfúrico (SO_3)	2,62
Óxido de sódio (Na_2O)	0,10
Óxido de potássio (K_2O)	0,88
Resíduo insolúvel	0,66
Cal livre (em CaO)	1,10
Teor de álcalis (em Na_2O)	0,68

4.1.1. Métodos de preparação

4.1.1.1. Difusão de cloretos

Os corpos-de-prova foram preparados com relação areia/cimento (a/C) igual a 2 e relações água/cimento (A/C) de 0,4, 0,5 e 0,6. Após mistura completa dos componentes, a argamassa foi transferida para moldes cilíndricos de poliestireno ($\varnothing=3,15$ cm e $h=9,15$ cm). No total, foram realizados 42 ensaios de difusão, divididos em 7 grupos (5 somente com cloretos e 2 com cloretos e sulfatos), nos quais foram empregados 5 métodos diferentes na preparação das amostras usadas:

1º método:

A argamassa foi transferida para o molde em duas camadas, preenchendo cerca de 75 % do seu volume. Cada camada foi levemente compactada introduzindo-se uma espátula odontológica na mistura e aplicando-se cerca de 10 golpes distribuídos aleatoriamente. Os moldes foram fechados com tampa de polietileno e vedados com “parafilm”. As amostras permaneceram em cura selada por 28 dias a 22 °C (grupo 1).

2º método

A argamassa foi transferida para o molde em três camadas de alturas aproximadamente iguais, preenchendo-o por completo. Cada camada foi compactada com vibrador elétrico marca QUIMIS, na frequência mínima por 15 s, exceto a última que foi compactada manualmente para evitar perda de material. Os moldes foram, então, fechados com uma placa de vidro e massa

de calafetação e, em seguida, foram homogeneizados num sistema rotatório mostrado na figura 4.1. As amostras foram colocadas nesse sistema a uma distância de 12,5 cm do seu eixo que, a seguir, foi submetido a um movimento giratório em torno do eixo horizontal por um período de 24 horas, a uma frequência de 12 rpm. Após esse período, as amostras permaneceram nos moldes por 28 dias, a 22 °C (grupo 2).

3º método

Semelhante ao anterior diferindo no tempo de compactação (3 s) e no método de cura. Após a homogeneização de 24 h, as amostras foram desmoldadas, transferidas para recipientes de polietileno e cobertas com areia saturada com água (cura úmida). Os recipientes foram selados, permanecendo neste estado por um período de 28 dias, a 22 °C (grupo3).

4º método

Semelhante ao anterior, diferindo apenas na compactação. Neste caso, as camadas foram compactadas manualmente, por meio de golpes leves na parede do molde (grupos 4 e 5).

5º método

Semelhante ao primeiro, diferindo no tipo de cura. Neste caso, empregou-se a cura úmida (grupos 6 e 7).

A tabela 4.2 apresenta um resumo da metodologia empregada na preparação das amostras.

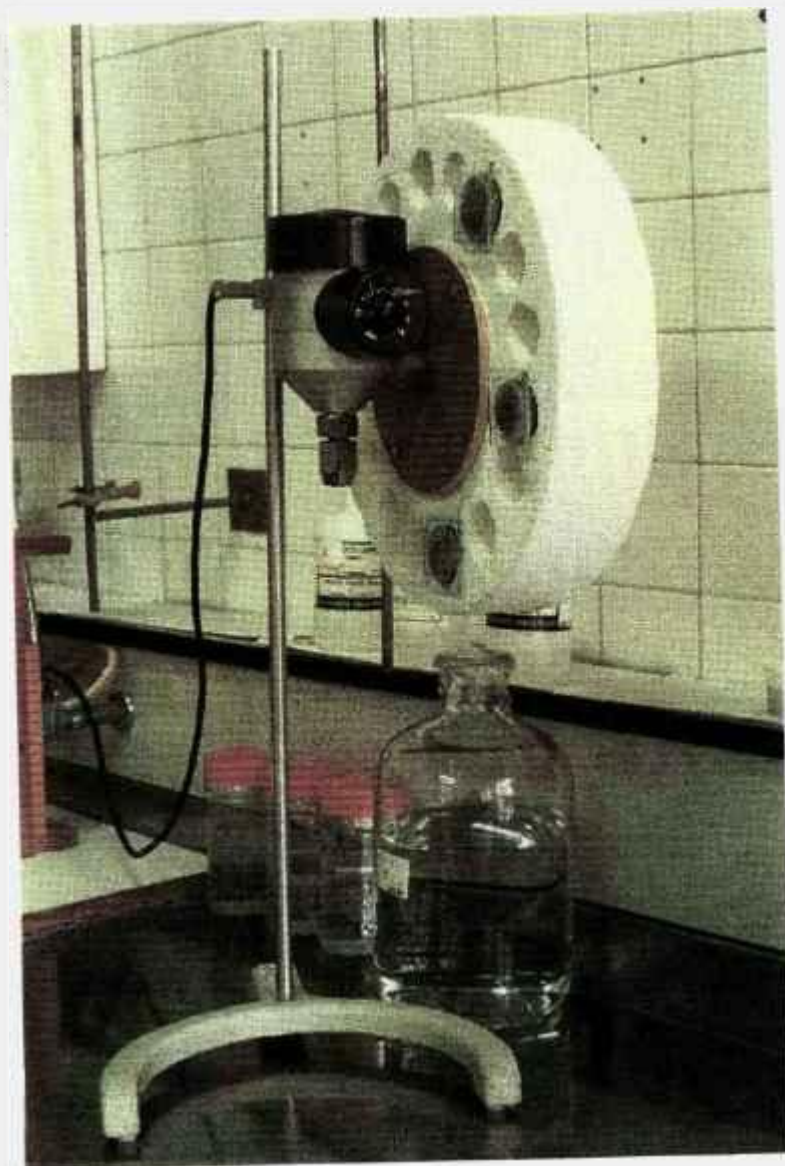


Figura 4.1: Homogeneizador empregado na preparação de amostras de cimento.

TABELA 4.2: Metodologia usada na confecção dos corpos-de-prova empregados nos ensaios de difusão.

GRUPO	COMPACTAÇÃO		HOMOGENEIZAÇÃO		CURA		APLICAÇÃO	
	MANUAL	VIBRADOR	SIM	NÃO	SELADA	AREIA	CL ⁻	SO ₄ ²⁻
1	•			•	•		•	
2		•	•		•		•	
3		•	•			•	•	
4	•		•			•	•	
5	•		•			•	•	•
6	•			•		•	•	
7	•			•		•	•	•

Após o período de cura, as amostras foram, então, cortadas na região central, com cortadeira metalográfica de precisão da marca BUEHLER, mod. Isomet TM, usando-se água como lubrificante e obtendo-se discos com espessuras de aproximadamente 3 e 5 mm. Após o corte, as superfícies dos discos foram lixadas para corrigir as imperfeições em uma politriz marca SOLOTEST, mod. Maxigrind, fixadas em um anel de PVC e vedadas com adesivo à base de epoxi, para utilização posterior na montagem das células de difusão. A figura 4.2 apresenta o molde de poliestireno empregado na confecção das amostras, o anel de fixação de PVC e o disco de cimento.



Figura 4.2: Moldes de poliestireno (sem e com cimento), disco de cimento e anel de fixação

4.1.1.2. Ataque por sulfatos

Nos ensaios de ataque por sulfatos foram empregados corpos-de-prova feitos com argamassa e com pasta de cimento. A argamassa foi preparada com as mesmas relações a/C e A/C empregadas nas amostras usadas na difusão de cloretos. A pasta de cimento também foi preparada com as mesmas relações A/C. Após a homogeneização completa dos componentes, a mistura foi transferida para moldes prismáticos de PVC, para a obtenção de corpos-de-prova de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$. No total, foram realizados 4 ensaios (3 com argamassas e 1 com pasta) tendo sido empregados três métodos diferentes na preparação das amostras:

1º método:

A argamassa foi transferida para os moldes de PVC em duas camadas iguais. Cada camada foi compactada manualmente, recebendo cerca de 20 golpes com socador, uniformemente distribuídos. Após o preenchimento, os moldes foram cobertos com pano úmido e colocados em embalagens de polietileno, para evitar perda de água durante o processo de endurecimento. Após 24 h, as amostras foram desmoldadas e transferidas para uma câmara úmida, permanecendo por um período de 28 dias, a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (A1).

2º método

Semelhante ao anterior, diferindo apenas na compactação. Neste caso, cada camada foi compactada com vibrador elétrico por 3 s na frequência mínima (A2).

3º método

Semelhante ao primeiro, diferindo no método de cura. Após o período de cura inicial de 24 h, as amostras foram desmoldadas, transferidas para recipientes de polietileno e cobertas com areia saturada com água (cura úmida). Os recipientes foram selados e permaneceram nesse estado por 28 dias (22 °C) (A3 e Pasta).

A figura 4.3 apresenta o molde de PVC empregado na confecção das amostras e a ferramenta usada na compactação das mesmas.

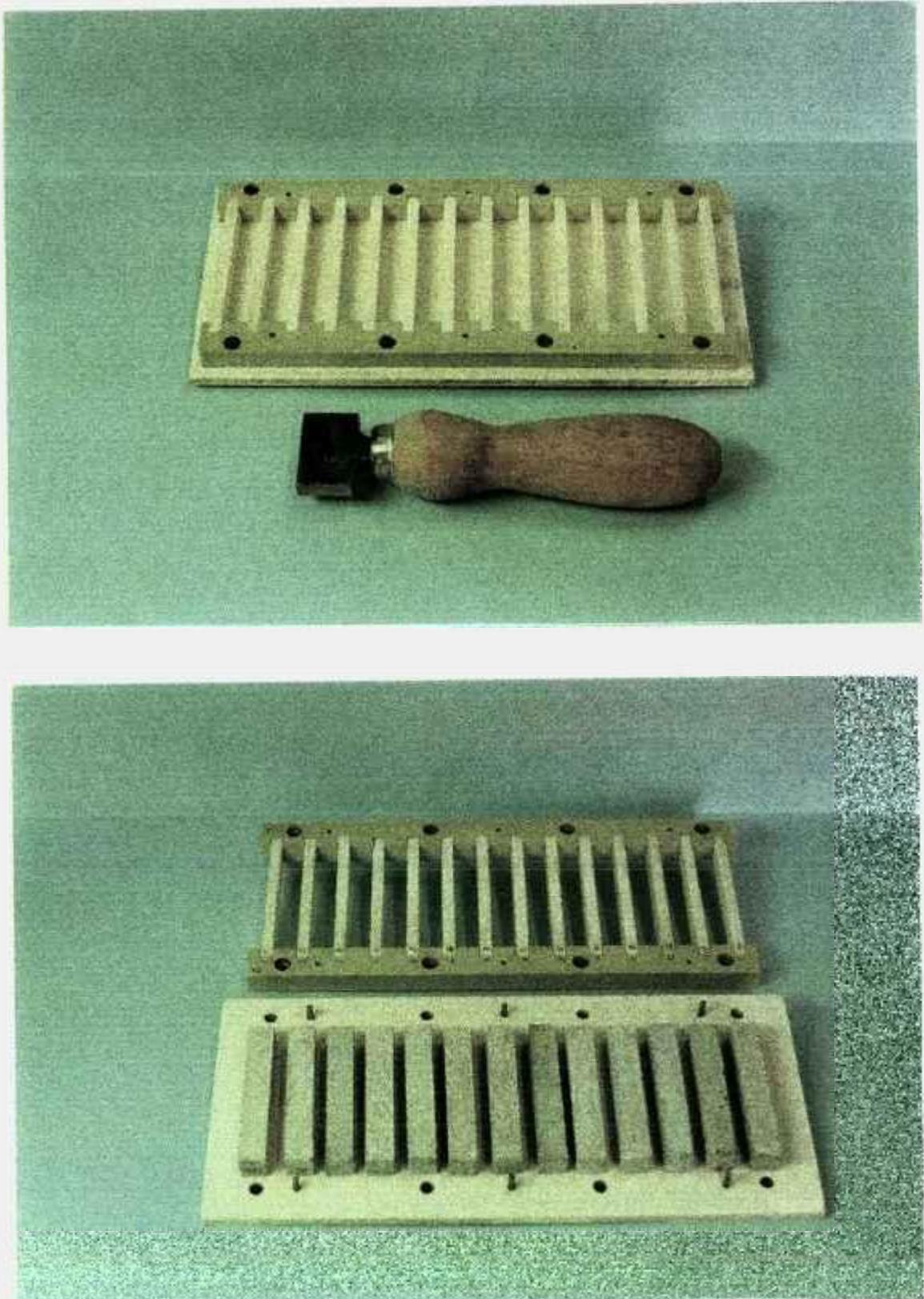


Figura 4.3: Superior - molde de PVC e compactador; inferior - amostras prismáticas desmoldadas.

4.2. Métodos de medida

4.2.1. Difusão de cloretos

A difusão de cloretos foi realizada utilizando-se o método descrito por Page et al. [45]. Empregaram-se células de difusão compostas por dois compartimentos de aproximadamente 100 cm^3 de capacidade entre os quais foram colocadas as amostras de cimento, conforme mostrado na figura 4.4. Em um dos compartimentos, que permaneceu fechado até o término do ensaio (compartimento 1), foi colocada uma solução 1 M de cloreto de sódio preparada com solução saturada de hidróxido de cálcio. O outro compartimento (compartimento 2) foi preenchido sempre com solução saturada de hidróxido de cálcio. Todas as células foram mantidas à temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$. A influência do sulfato na difusão de cloreto foi estudada em dois ensaios, colocando-se uma solução contendo $58,5 \text{ g/L}$ (1 M) de cloreto de sódio e 71 g/L (0,5 M) de sulfato de sódio preparada com solução saturada de hidróxido de cálcio.

Para a determinação da concentração de cloretos, as soluções do compartimento 2 foram periodicamente removidas por sucção e, imediatamente transferidas para erlenmeyers de 50 cm^3 de capacidade, com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca FANEN, mod. CA. As amostras foram, então, pesadas, tratadas com 1 cm^3 de ácido nítrico concentrado e aquecidas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma chapa aquecedora marca MARCHESONI, até redução a cerca de $\frac{1}{4}$ do seu volume inicial. Após o resfriamento, foram neutralizadas por titulação com hidróxido de sódio 2 M e alaranjado de metila como indicador, e a elas adicionada solução aquosa contendo $17,69 \text{ mg}$ de cloreto. A concentração de cloretos foi determinada pelo método de Mohr [58], cuja precisão é de $\pm 0,2 \%$.

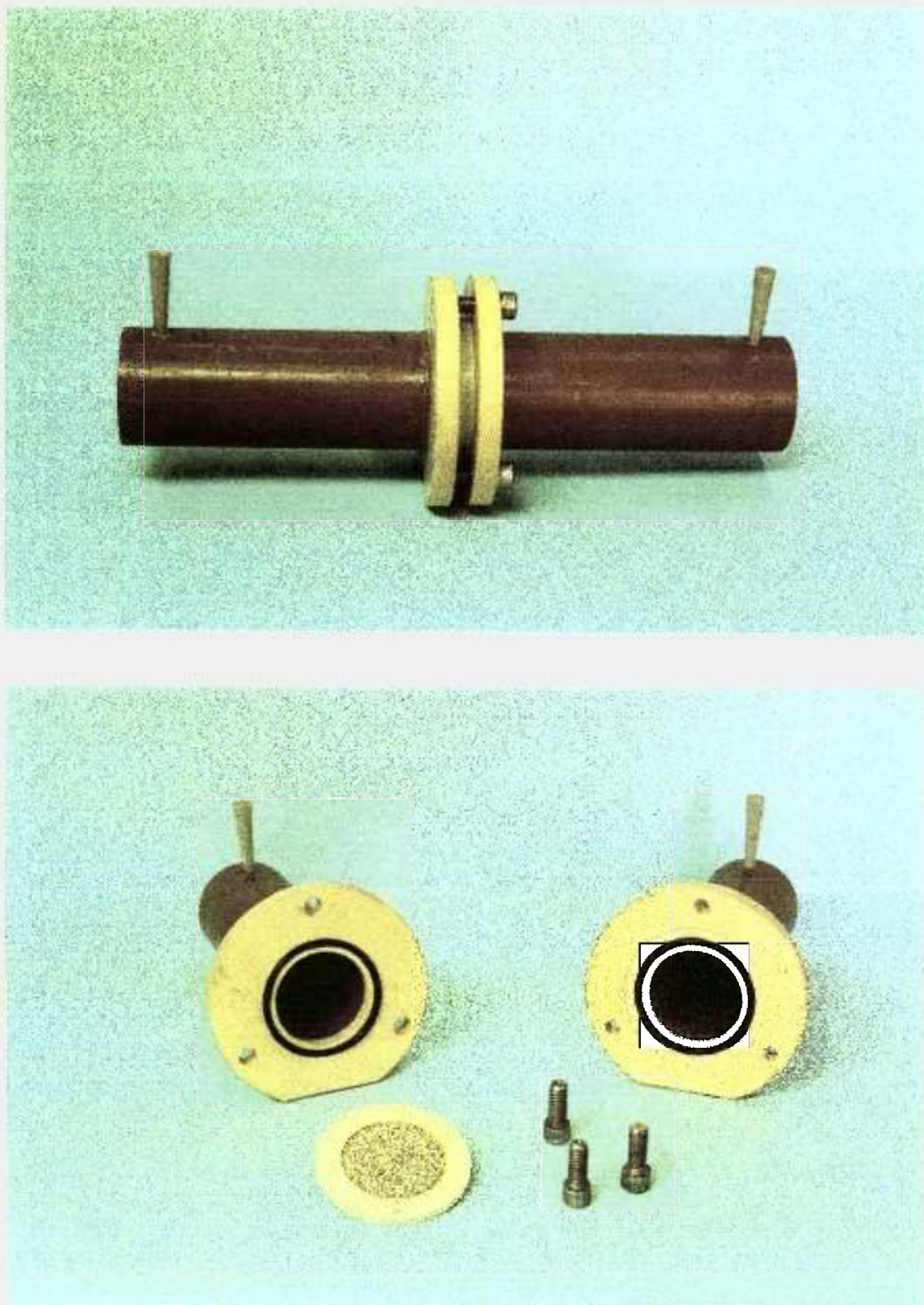


Figura 4.4: Superior: célula de difusão; inferior: compartimentos da célula de difusão, disco de cimento no anel de fixação e parafusos.

A amostra foi titulada com solução de nitrato de prata 0,05 M na presença do íon cromato. A partir desses resultados, obtivemos as curvas de C/C_0 acumulada em função do tempo e o desvio padrão máximo observado foi de 4,51 %. É importante ressaltar as condições de contorno necessárias para a resolução da equação (3.16): $C_0=35,5$ g/L de cloreto e espessura (L) de 3 ou 5 mm.

4.2.1.1. Porosimetria

A difusão dos íons cloro é efetuada através dos poros existentes nas amostras. A fim de se associar a variação dos coeficientes de difusão a uma possível evolução da porosidade, foram realizadas experiências de porosimetria, utilizando-se os métodos de absorção de água para todas as amostras, antes dos ensaios de difusão, e de intrusão de mercúrio para as amostras dos grupos 3, 6 e 7, antes e depois dos ensaios. Para o primeiro método, as amostras foram secas a cerca de 100 °C e, posteriormente, imersas em água, conforme procedimento descrito na norma da ASTM C 642-90 [1]. Para o segundo, foi utilizado um porosímetro de mercúrio, da marca Micromeritics, modelo Autopore 9220, do laboratório de caracterização de materiais do CTMSP-Aramar.

4.2.2. Ataque por sulfatos

O método de Koch e Steinegger [36], com algumas modificações, foi usado para avaliar o ataque do cimento pelos sulfatos, por ser mais prático, mais rápido e pouco dispendioso. O nosso método pode ser dividido em duas partes. Na primeira, as amostras desmoldadas foram submetidas a uma cura

úmida, durante quatro semanas. A etapa subsequente consistiu na imersão em solução de sulfato de sódio ou água por períodos de duas, quatro e oito semanas, conforme apresentado na figura 4.5; após cada período, as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos de flexão. A resistência aos sulfatos foi avaliada pelo índice de resistência química (R_t) verificada após intervalos de imersão. R_t é dado pela expressão:

$$R_t = \frac{R \text{ dos prismas na sol. agressiva}}{R \text{ dos prismas na água}} \quad (4.1)$$

onde R é a resistência à flexo-tração.

Empregou-se soluções de sulfato de sódio com concentrações de 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 e 0,5 M. Após a imersão, as amostras de cimento foram ensaiadas numa máquina INSTRON, mod. 1125. Foram utilizadas três amostras para cada período de imersão nas soluções de sulfato e cinco amostras imersas em água destilada.



Figura 4.5: Amostras prismáticas imersas em solução de sulfato de sódio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difusão de cloretos

Os resultados obtidos nos experimentos de difusão estão representados nas figuras 5.1 a 5.7. A partir desses resultados foram determinados os coeficientes de difusão mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1.: Coeficientes de difusão obtidos a partir dos resultados dos ensaios ($D \times 10^9$ (cm²/s)).

GRUPO	MÉTODO (+)	RELAÇÃO A/C					
		0,4		0,5		0,6	
		L* (mm)		L* (mm)		L* (mm)	
		3	5	3	5	3	5
1	RL	56,2	33,0	80,6-62,5	55,0	89,6-75,2	89,1-77,5
	MDPD	55,7					
2	RL	42,5-19,8	24,8-16,3	49,6-27,2	46,2-31,6	53,8-34,5	47,9
	MDPD		24,8	51,6	46,2	53,8	46,2
3	RL	24,5-18,9	13,4	39,5-14,2	40,2-31,0	103,9-46,1	80,2-36,1
4	RL	24,4	21,2	56,2	38,2	31,5	39,8
	MDPD		22,0			30,2	
5**	RL	8,0-6,0	22,2	13,0-8,6	17,7	29,0-11,8	55,2-32,2
6	RL	17,4	16,7	38,5-28,8	26,7	38,2-19,9	55,2
	MDPD	18,0	17,5		27,8		
7**	RL	9,4-5,6	7,2	12,6-7,8	13,1-8,6	59,6-19,9	54,0-22,8

(*) Espessura da amostra

(**) Difusão de cloretos na presença de sulfatos.

(+) MDPD: Modelo de Difusão de Período Duplo.

RL: Regressão Linear.

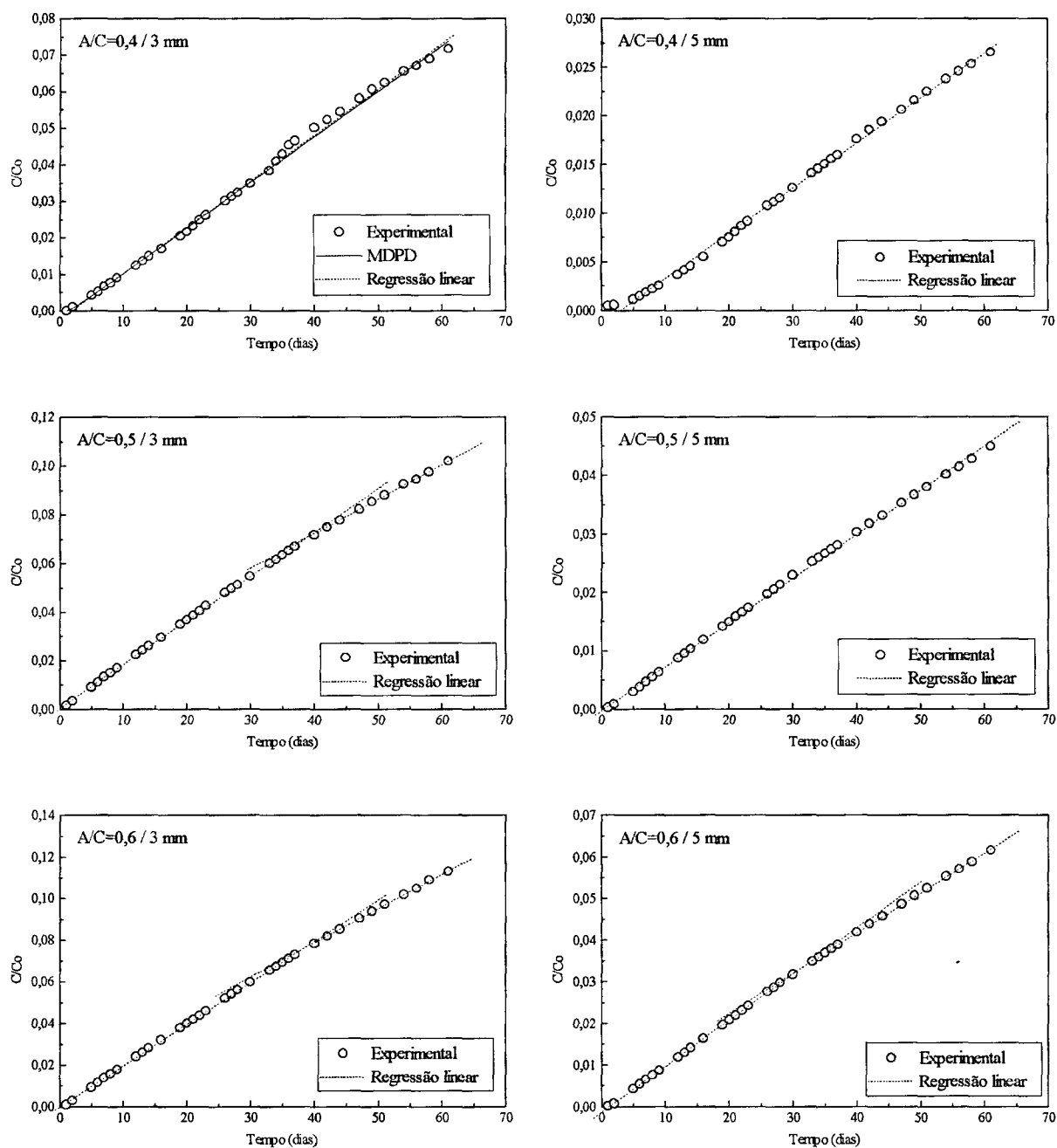


Figura 5.1: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 1 com diversas A/C e duas espessuras.

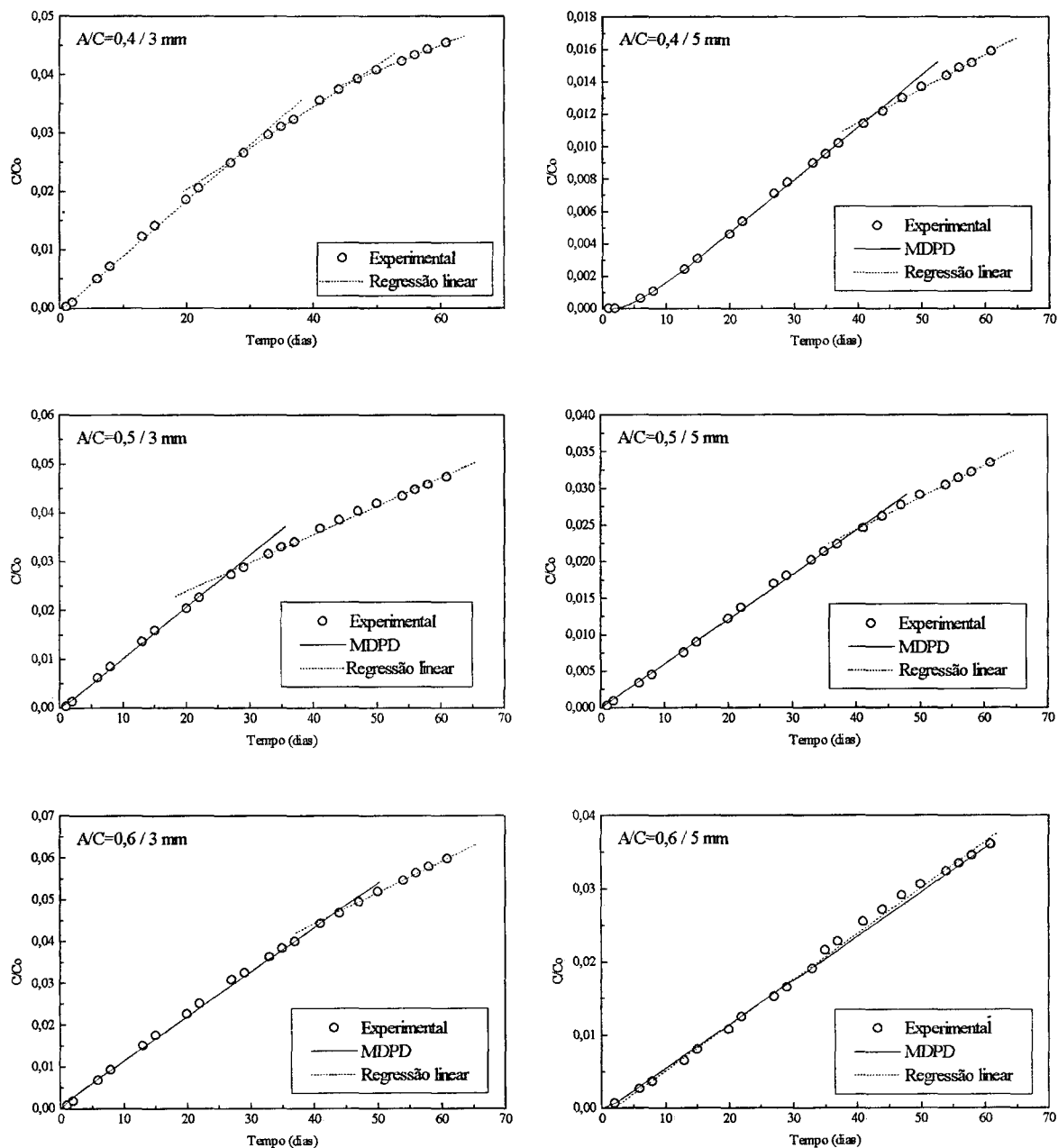


Figura 5.2: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 2 com diversas A/C e duas espessuras.

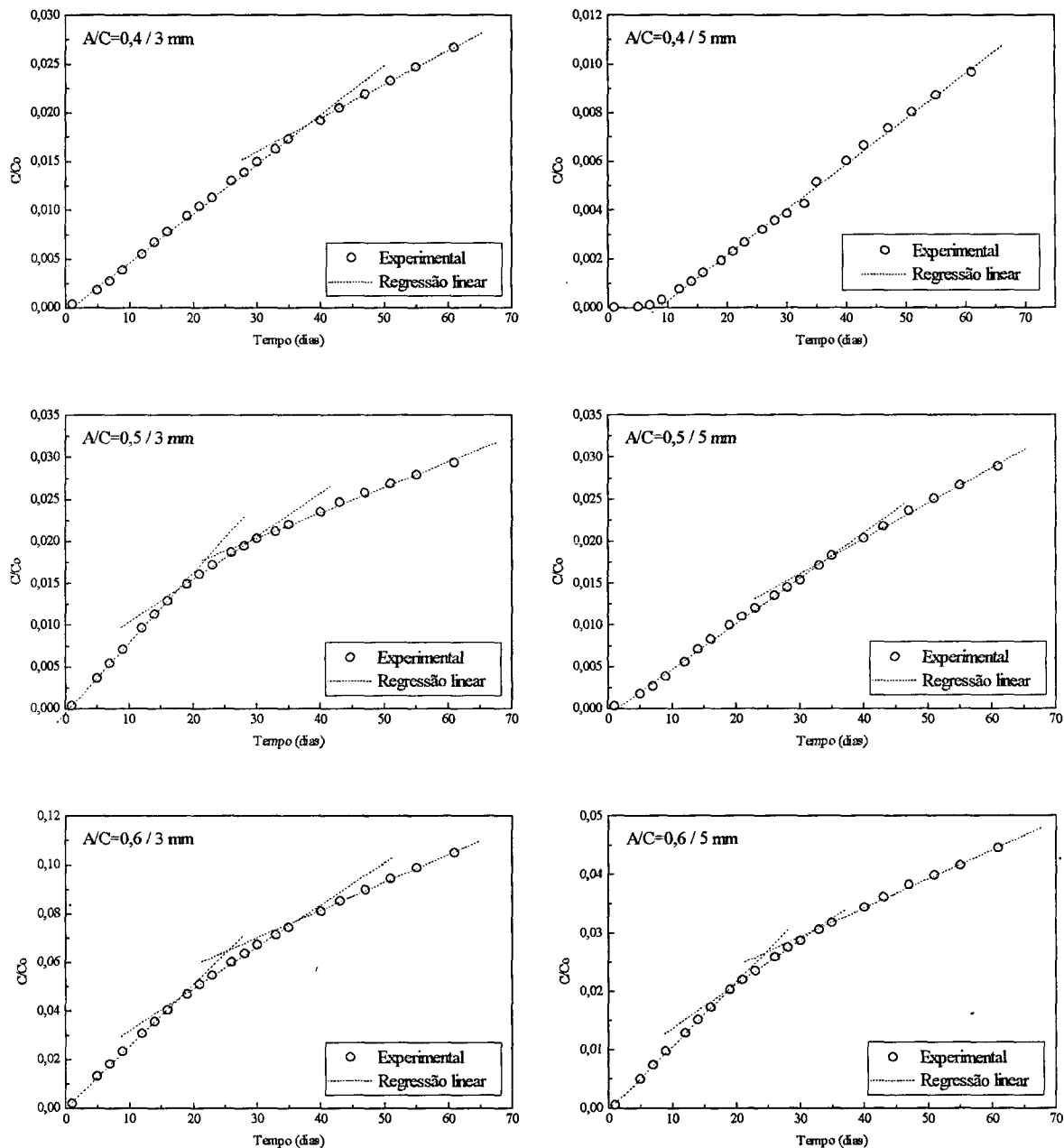


Figura 5.3: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 3 com diversas A/C e duas espessuras.

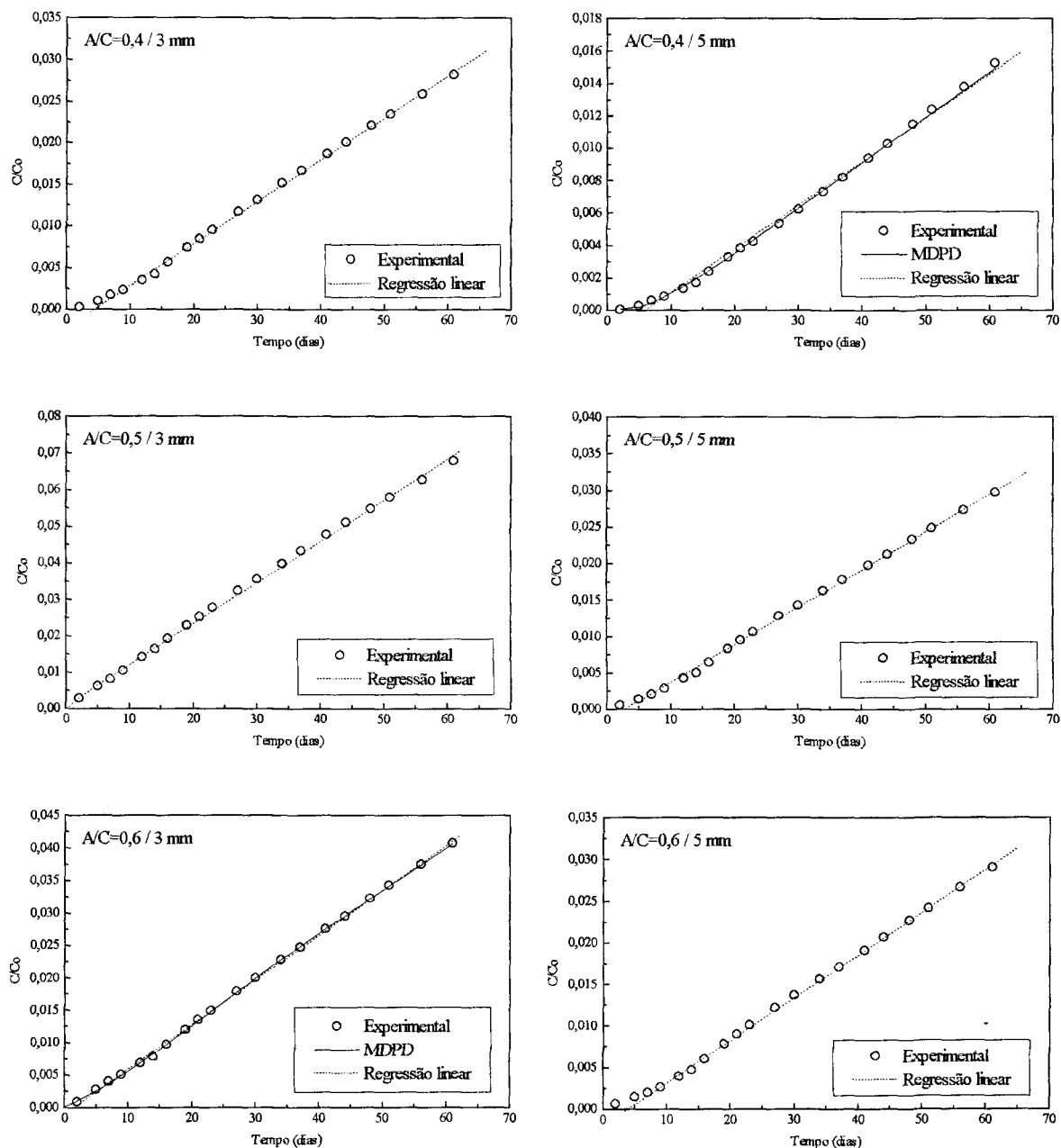


Figura 5.4: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 4 com diversas A/C e duas espessuras.

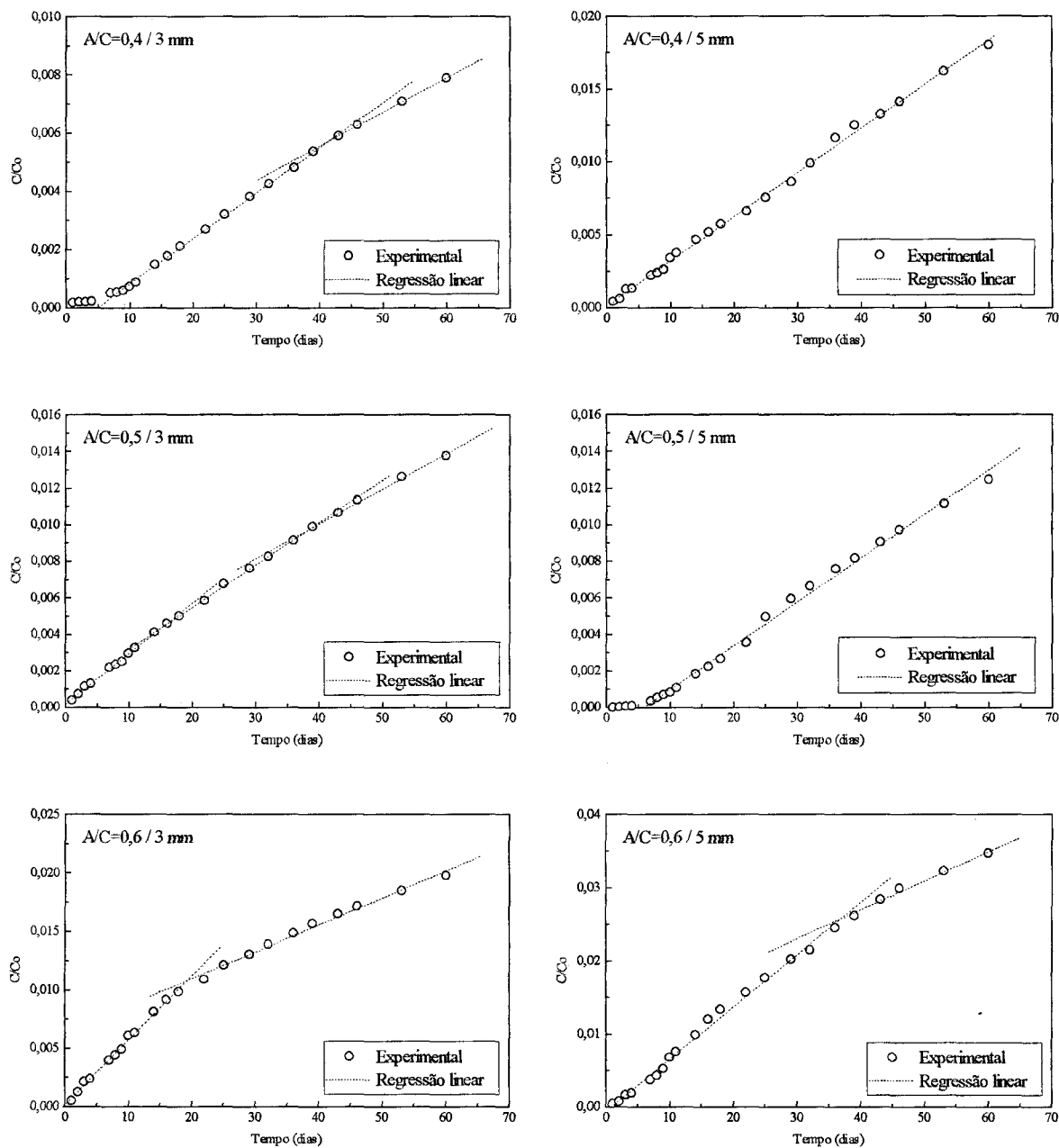


Figura 5.5: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 5 com diversas A/C e duas espessuras.

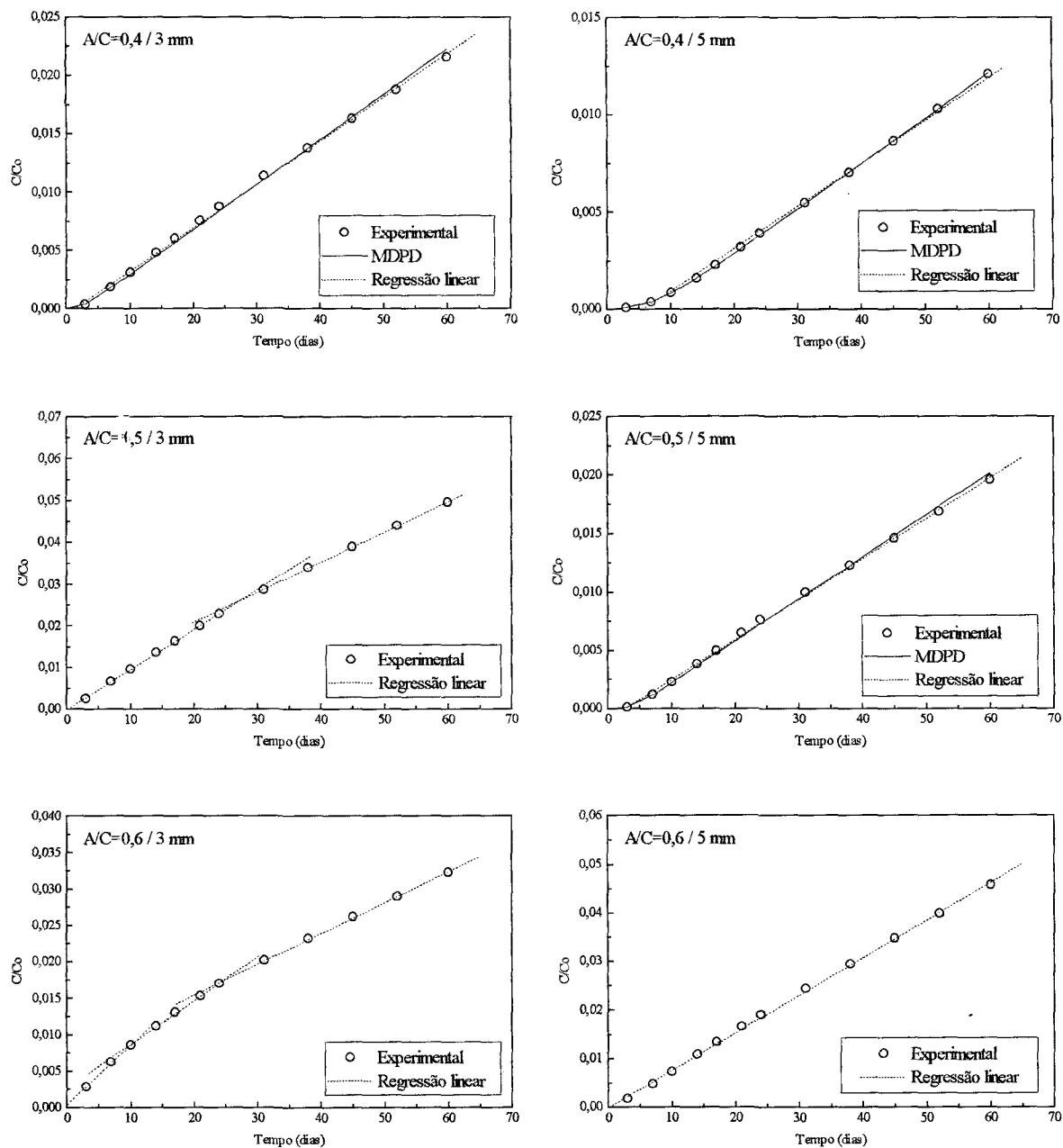


Figura 5.6: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 6 com diversas A/C e duas espessuras.

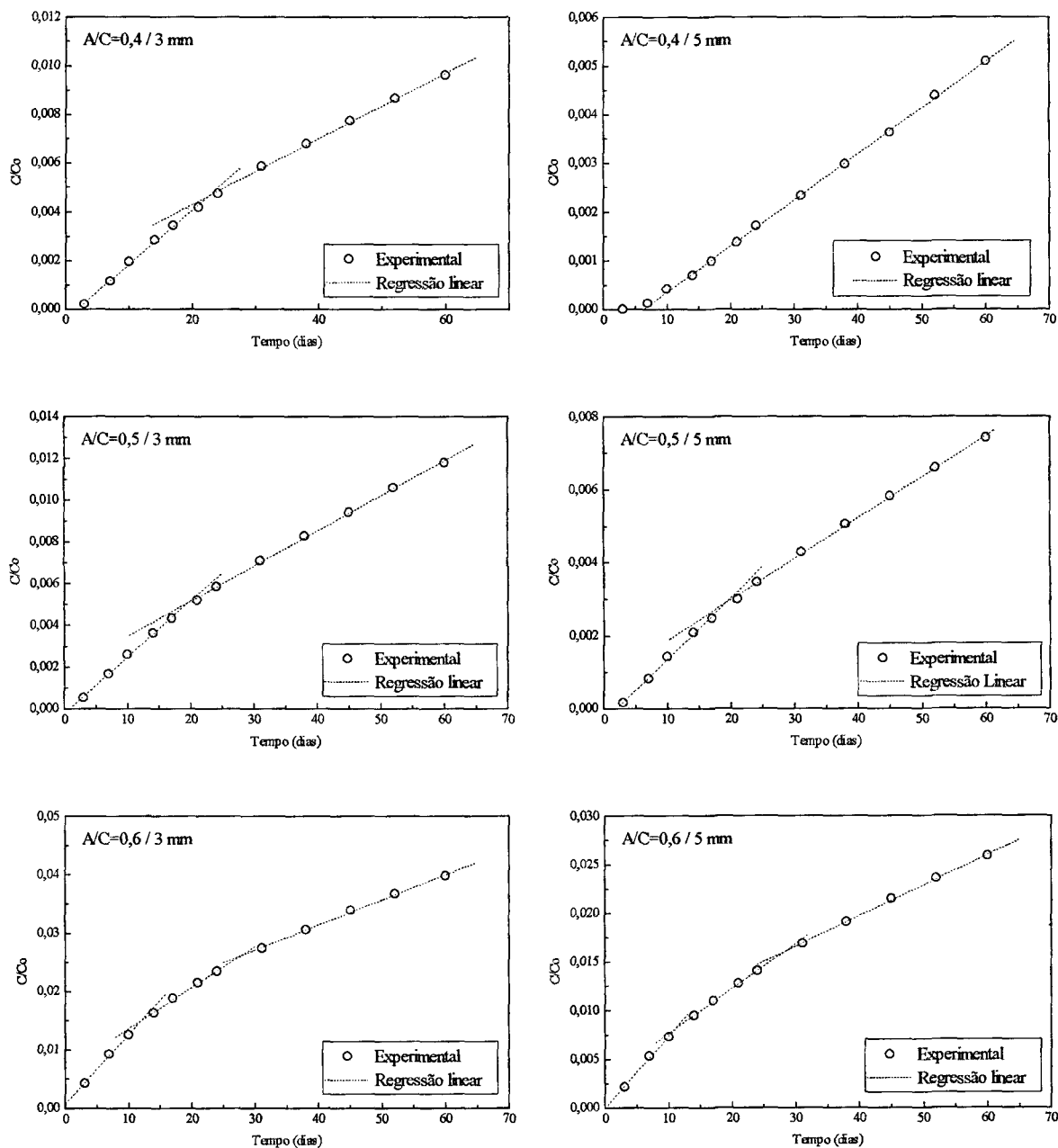


Figura 5.7: Ajuste dos dados experimentais pelos MDPD e/ou modelo de regressão linear, para concentração relativa do cloreto em função do tempo, obtido com argamassas de cimento do grupo 7 com diversas A/C e duas espessuras.

A difusão de íons em solução aquosa livre é caracterizada por coeficientes de difusão de aproximadamente 10^{-5} cm²/s. Para o Cl⁻ em água $D \approx 2.10^{-5}$ cm²/s [17]. Ao se confinar a solução aquosa num material poroso, o coeficiente de difusão diminui cerca de três ordens de grandeza, passando a 10^{-8} cm²/s. Este confinamento aumenta a probabilidade de uma interação entre a espécie difundente, no caso o íon, e a superfície dos poros, e terá um papel determinante na difusão. Vários fatores influem neste processo, tais como, tamanho e distribuição de poros, material existente nos poros, concentração da espécie difundente etc. Grande parte destes fatores é determinada pelo método e tempo de preparação das amostras, por sua composição, pela temperatura, pela pressão etc. Portanto, é de suma importância que se tenha um controle de todos estes parâmetros para poder interpretar os resultados obtidos em experiências de difusão. Nossos resultados, apresentados na tabela 5.1, obtidos com amostras confeccionadas e tratadas sob as mais variadas condições, mostram valores de D entre $5,6.10^{-9}$ e $103,9.10^{-9}$ cm²/s. Verifica-se que a variação foi superior a uma ordem de grandeza, evidenciando a influência de parâmetros que atuam de forma antagônica, no que concerne à difusividade.

Os valores dos coeficientes de difusão apresentados na tabela 5.1 foram calculados pelo modelo de difusão de período duplo (MDPD) e/ou por regressão linear (RL), a partir das curvas das figuras 5.1 a 5.7. Nos casos em que houve variação do coeficiente, os dois valores apresentados são relativos aos períodos inicial e final das medidas. A sistemática empregada na análise dos resultados consistiu, primeiramente, em tentar ajustar as curvas utilizando o MDPD. Mesmo que isto tenha sido possível, utilizou-se também a RL, para comparação. Isto significa que, em todos os casos, foi utilizado este último método. Os coeficientes de correlação, em todas as determinações, foram superiores a 0,997. O MDPD não pôde ser utilizado nos casos em que não foi

possível ajustar os dados experimentais à função teórica no período transiente ou estes dados não pertenciam a este período.

A primeira constatação ao avaliar os dados da tabela 5.1 é que foi possível utilizar o MDPD somente em onze resultados. É importante notar que todas as curvas referentes aos grupos 3, 5 e 7, estes dois últimos na presença de sulfatos, não puderam ser analisadas por este método.

Para analisar os dados da tabela 5.1, inicialmente de forma qualitativa, levou-se em consideração a variação de D em função do tempo, da relação A/C , da espessura da amostra, da presença de sulfato e do método de preparação (tabela 4.2).

- Tempo

Considerando os ensaios sem sulfato observou-se diminuição do coeficiente de difusão em quinze experiências. Nas restantes ele se manteve constante. É importante notar que, em todas as experiências referentes ao grupo 4, o D não variou. O fato de ter havido mudanças em D na metade dos ensaios e, sabendo-se que a microestrutura evolui continuamente, significa que a alteração na microestrutura nem sempre afeta a difusão. A diminuição do coeficiente de difusão não é citada na literatura a não ser para o caso de cimento de escória a partir do quadragésimo dia [11].

Nos ensaios com presença de sulfato houve diminuição do D em nove deles, e na sua totalidade para as amostras com $A/C=0,6$.

- Relação A/C

Para as amostras com espessura de 3 mm, todos os ensaios, com exceção dos grupos 4 e 6 (0,5-0,6), apresentaram um aumento de D com A/C. Já para as amostras com 5 mm de espessura, a única exceção foi no grupo 5 (0,4-0,5). Estes resultados estão de acordo com a literatura [45] e, este comportamento é normalmente associado à porosidade, que aumenta com a relação A/C [41, 44].

- Espessura

Das vinte e uma comparações possíveis entre as espessuras 3 e 5 mm, para as mesmas relações A/C, observou-se que, em treze delas o D diminuiu, permanecendo constante em quatro e aumentando nas outras quatro. Se excluirmos os ensaios que continham sulfato (no grupo 5 houve aumento de D em todas as experiências), observaremos que em nove dos quinze houve diminuição do D com a espessura. Lehtikoinen et al. [40] estudaram o efeito da espessura em experimentos de difusão e também observaram uma diminuição. Pelo modelo da porosidade efetiva, quanto mais espessa a amostra, menor a porosidade efetiva, se o meio poroso for uniforme [39].

- Presença de sulfato

Para avaliar a influência do sulfato deve-se comparar os grupos 4/5 e 6/7. Nota-se que a presença de sulfato teve influência marcante no D. Das doze experiências realizadas, sete apresentaram uma diminuição. Se nos restringirmos apenas aos ensaios com A/C iguais a 0,4 e 0,5, todos, exceto o ensaio 0,4;5 mm (grupo 5), apresentaram diminuição. Já nas amostras 0,6, não

houve variação ou foi constatado um aumento de D . É importante notar que, na maioria dos casos em que houve diminuição de D , esta foi superior à metade do valor, chegando a atingir mais de três quartos (grupos 4 e 5, $A/C = 0,5$; 3 mm). Quanto à variação de D com o tempo, a presença de sulfato fez passar de cerca de dois para nove o número de ensaios com diminuição do coeficiente de difusão, num total de doze. Outra observação importante é que a presença do sulfato influenciou no comportamento de sete amostras que apresentaram D constante (grupo 4 - 0,4/3 mm; 0,5/3 mm; 0,6/3 e 5 mm; e grupo 6 - 0,4/3 mm; 0,5/5 mm e 0,6/5 mm) e passaram a apresentar D variável. A diminuição importante de D para as amostras com as menores relações A/C , poderia ser associada à redução da taxa de ingresso do cloreto devido à presença de sulfato [25]. No entanto, isto não se verificou para as amostras com $A/C=0,6$, o que indica que deve haver uma relação com a porosidade ou com o estágio de hidratação. Em relação à variação de mais da metade do número de ensaios com variação de D em função do tempo, é conhecido o fato de que pode haver formação de etringita nos poros [12, 23], dificultando a difusão do cloreto.

- Preparação das amostras

A partir da tabela 5.1 foi possível comparar os coeficientes de difusão obtidos para os diversos grupos, em função da metodologia utilizada para a confecção das amostras. Para facilitar esta avaliação levou-se em consideração, pela ordem, diferenças na compactação, homogeneização, cura e aplicação do sulfato.

Comparando os grupos 3 e 4, compactação por vibração e manual, respectivamente, observa-se que a compactação por vibração favorece de forma importante a difusão para $A/C=0,6$. Para as outras relações, na metade

dos casos houve aumento do D para as amostras compactadas manualmente, não havendo alteração nos outros casos.

No que concerne à homogeneização, as amostras do grupo 4, compactadas manualmente, e homogeneizadas, apresentaram valores maiores de D para relações A/C menores, acontecendo o inverso para A/C=0,6, em relação às do grupo 6.

Para avaliar a influência da cura, pode-se comparar amostras compactadas manualmente (grupos 1 e 6) e compactadas por vibração (grupos 2 e 3). No primeiro caso, a cura em areia provocou uma diminuição importante de D com redução de aproximadamente 50 %. No segundo, observa-se que a cura em areia provocou uma diminuição no D para as amostras com relações menores. Esta diminuição foi mais importante para a relação A/C=0,4. Para as amostras com relação A/C=0,6, os valores de D praticamente dobraram.

As amostras usadas na difusão do cloreto na presença do sulfato pertencem, em termos de preparação, aos grupos 4 e 6, isto é, a diferença está na homogeneização. Aparentemente, a presença do sulfato na solução, não teve uma influência marcante em função da homogeneização das amostras.

As amostras com relação A/C=0,4 e 0,5, submetidas a cura selada, apresentaram os maiores coeficientes de difusão, independentemente da compactação e homogeneização.

No que concerne à compactação, as amostras vibradas foram as que apresentaram maior índice (85 %) de variação de D no período medido.

Em relação à literatura, alguns resultados obtidos podem ser comparados pois as experiências foram feitas em condições semelhantes. No entanto, deve-se levar em consideração que, a quase totalidade dos dados da literatura foi obtida com pasta de cimento, e os ensaios foram realizados a temperaturas diferentes.

Collepari et al [17], obtiveram $D = 25,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para amostras de pasta de cimento com $A/C = 0,4$ e espessura de 3 mm a 25 °C. Utilizando-se a energia de ativação obtida, e corrigindo-se para a temperatura dos nossos ensaios, 22 °C, obtivemos $D=21,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor pode ser comparado ao das amostras dos grupos 4 e 6 de mesma A/C e espessura, pois não foram vibradas, o autor não menciona tratamento de homogeneização e a cura foi em areia. Observa-se que, para o grupo 4 ($24,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) e grupo 6 ($18 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) os valores são concordantes dentro de 15%.

Kondo et al [24] obtiveram $D = 62,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para pasta de cimento, mas não se tem detalhes sobre a preparação e cura das amostras, além da temperatura dos ensaios.

Goto et al [24] mediram o coeficiente de difusão efetivo a partir da profundidade de penetração do Cl^- e obtiveram um valor de $34 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, mas, como no caso anterior, não se tem informações sobre as amostras e o ensaio.

Num trabalho subsequente [30], utilizando amostras de cimento ASTM tipo I com relação $A/C=0,4$, submetidas a cura úmida por 4 semanas, obtiveram um coeficiente de difusão igual a $69 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 27 °C. Utilizando a energia de ativação por eles obtida, 12 kcal/mol, obteve-se para a temperatura de 22 °C, um coeficiente de $49,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este resultado pode ser

comparado ao da amostra do grupo 3 ($A/C=0,4$; 3 mm) que foi $24,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. O valor do coeficiente calculado é o dobro do obtido por nós e maior do que todos os nossos resultados para esta relação A/C , com exceção da amostra do grupo 1, que foi submetida a cura selada. Como será visto adiante, observamos também valor maior que o dobro entre a pasta e a argamassa.

Page et al [45] utilizaram pastas de cimento compactadas por vibração, homogeneizadas, cortadas em discos de 3 mm de espessura e submetidas a cura em Ca(OH)_2 , portanto podem ser comparadas às amostras do grupo 3, de 3 mm, com a devida correção para a temperatura de 22 °C. Obtiveram os coeficientes de difusão 21,9; 37,2 e $108,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as relações 0,4; 0,5 e 0,6, respectivamente. No nosso caso, os valores foram 24,5; 39,5 e $103,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Neste trabalho [45] uma amostra com $A/C=0,5$ foi submetida a cura ao ar, ao invés de Ca(OH)_2 , e apresentou $D=114 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 25 °C, ou seja, $94,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 22°C. Pode-se comparar este valor ao de $51,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ obtido com a amostra do grupo 2 de espessura 3 mm, compactada por vibração, homogeneizada e submetida a cura selada. Verifica-se que os valores são bem distintos, mas a diferença pode ser atribuída ao fato de ter sido obtida com pasta.

Migley et al [42] estudaram a difusão do cloreto em pastas de cimento com $A/C=0,23$; 0,47 e 0,71 imersas em solução de NaCl (30g/L) e obtiveram, respectivamente, coeficientes de difusão de 1,2; 6,8 e $23,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para seis meses e 5,6; 8,5 e $21,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para um ano de imersão. As amostras foram compactadas manualmente, homogeneizadas e submetidas a cura em Ca(OH)_2 a 21 ± 1 °C, portanto pode-se compará-las às amostras do grupo 4. Verifica-se que os valores de D para seis meses são muito menores que os das amostras deste grupo. Pelos valores obtidos por esses autores para a concentração de

NaCl (150g/L), os nossos valores deveriam ser maiores do que os deles, mas a diferença não tão acentuada. Embora os valores obtidos com as amostras deste grupo 4 tenham sido constantes no período de dois meses, certamente a porosidade deve ter evoluído durante os quatro meses restantes, favorecendo a diminuição de D como verificado por eles.

Diab et al [22] utilizaram amostras homogeneizadas e submetidas a cura em Ca(OH)_2 a 20°C durante 28 dias. Não mencionaram se submeteram as amostras a vibração durante a moldagem e a temperatura dos ensaios. O único valor que pode ser comparado foi obtido com a amostra com $A/C=0,5$ e $a/C=2,0$, que foi preparada em condições semelhantes às amostras do grupo 4. O D obtido por nós foi $56,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, para a amostra com mesma relação, ao passo que Diab e seu grupo, obtiveram $55,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos por Page [45] e por Diab [22] foram comparados aos nossos coeficientes de difusão iniciais porque as experiências destes autores foram realizadas durante vinte dias.

5.1.1. Porosimetria

A porosimetria foi realizada pelo método de absorção de água, para todas as amostras utilizadas nos ensaios de difusão, e pelo método de intrusão de mercúrio, para as amostras dos grupos 3, 6 e 7. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 5.2 para a porosidade total e, nas figuras 5.8 a 5.14, para o volume de intrusão em função do diâmetro dos poros.

Tabela 5.2: Comparação dos valores da porosidade total obtidos pela técnica de intrusão de mercúrio e de absorção de água.

GRUPO	AMOSTRA	POROSIDADE (%)		VARIACÃO (%)
		Hg	H ₂ O	
1	0,4 a.e.		16,75	
	0,5 a.e.		19,69	
	0,6 a.e.		22,54	
2	0,4 a.e.		14,42	
	0,5 a.e.		16,22	
	0,6 a.e.		17,76	
3	0,4 a.e.	12,77	17,15	34
	0,4 d.e.	12,40		
	0,5 a.e.	17,86	22,75	27
	0,5 d.e.	15,93		
	0,6 a.e.	19,88	26,45	33
	0,6 d.e.	18,66		
4/5	0,4 a.e.		15,60	
	0,5 a.e.		18,69	
	0,6 a.e.		19,81	
6	0,4 a.e.	10,77	12,71	18
	0,4 d.e.	11,33		
	0,5 a.e.	12,59	14,45	15
	0,5 d.e.	14,18		
	0,6 a.e.	14,90	16,06	8
	0,6 d.e.	14,83		
7	0,4 d.e.	9,74		
	0,5 d.e.	12,73		
	0,6 d.e.	14,14		

a.e.: antes do ensaio

d.e.: depois do ensaio

- Porosidade total

Todos os valores obtidos por meio da absorção de água foram superiores aos de intrusão de mercúrio, cuja variação está apresentada na quinta coluna da tabela 5.2. Esta variação foi, em média, de 31 % para as amostras do grupo 3 e 14 % para as do grupo 6. Goto et al. [29] obtiveram resultado semelhante, 35 %, após cura a 27 °C, e justificaram-no afirmando

que a porosimetria de mercúrio não media poros com raio superior a $7,5 \mu\text{m}$. Diab [22] obteve valor superior, cerca de 51 % com água. No nosso caso, a justificativa deve ser outra, provavelmente, a diferença de molhabilidade entre o mercúrio e a água, que deve influir na medida dos poros capilares. Quanto aos valores da porosidade total, eles estão de acordo com os valores dos coeficientes de difusão, embora se afirme que a porosidade responsável pela difusão seja somente a dos macroporos. Por exemplo, no grupo 3, figura 5.8, a porosidade obtida por intrusão de Hg diminuiu após o ensaio de difusão, assim como os valores de D , e cresceu com a relação A/C , figuras 5.9 e 5.10. Esta última constatação é verificada também para os valores obtidos pelo outro método. No entanto, a porosidade aumentou para as amostras do grupo 6 ($A/C=0,4$ e $0,5$) após os ensaios, o que se confirma pelas curvas obtidas por intrusão de mercúrio somente para poros maiores que $0,1 \mu\text{m}$, figura 5.11 ($0,4$ e $0,5$), como será discutido adiante. Nas amostras submetidas ao sulfato, a porosidade diminuiu após os ensaios, para $0,4$ e $0,6$, apresentando ligeiro aumento para $0,5$.

- Porosidade em função do diâmetro dos poros

Os resultados obtidos por porosimetria de intrusão estão apresentados nas figuras 5.8 a 5.14. Nestas figuras foi registrado o volume de intrusão de Hg, que representa a porosidade aberta em função do diâmetro dos poros. Na figura 5.8, referente às argamassas do grupo 3, verifica-se que a porosidade das amostras é menor após os ensaios de difusão, para as três relações A/C , tendo sido observada também uma diminuição do coeficiente de difusão nestas amostras (tabela 5.1). Esta variação foi observada para valores superiores a cerca de $1 \mu\text{m}$. Nas figuras 5.9 e 5.10 estão apresentadas as três curvas de volume de intrusão em função do diâmetro dos poros referentes às relações

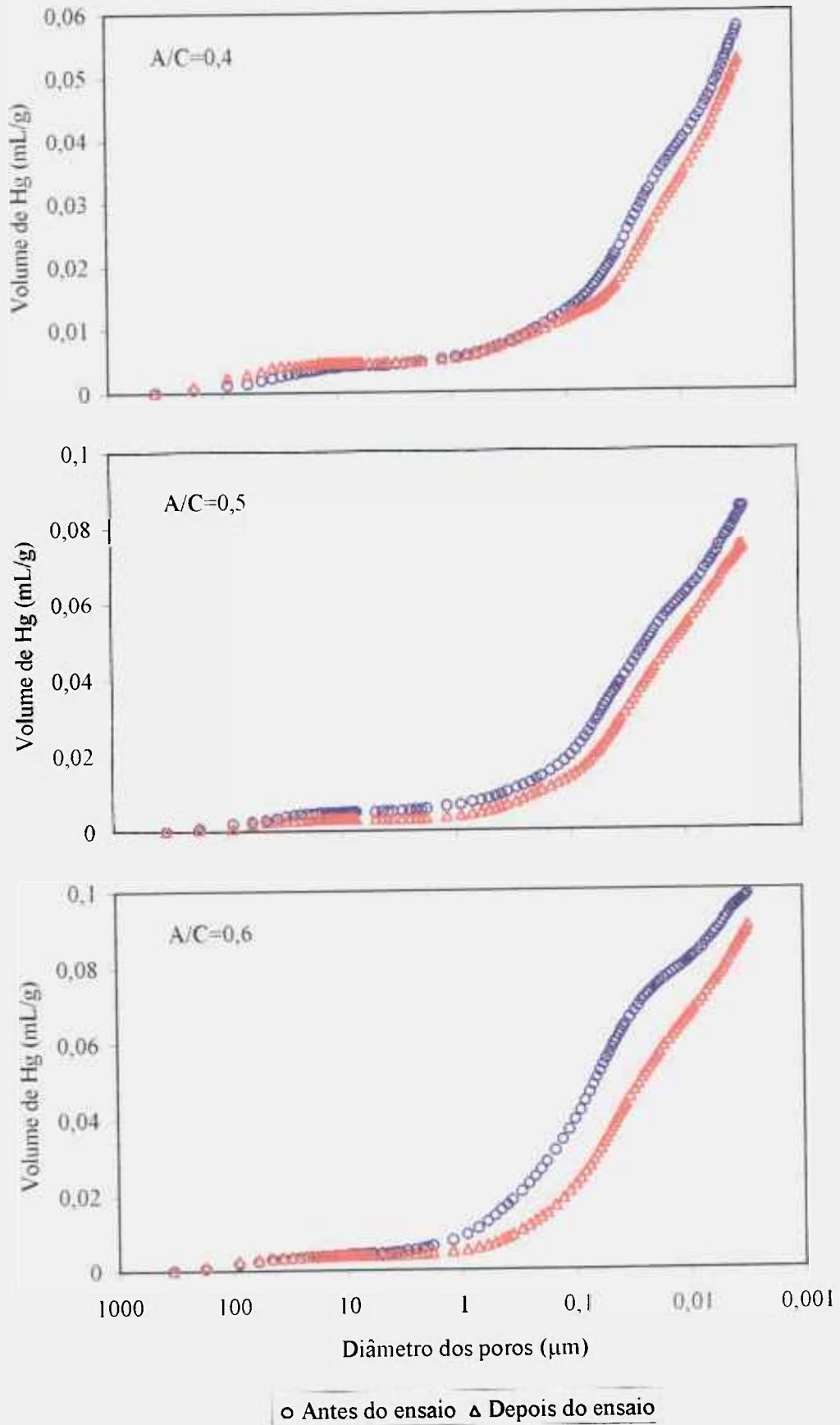


Figura 5.8: Distribuição do tamanho de poros para argamassas do grupo 3 com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, antes e depois do ensaio de difusão.

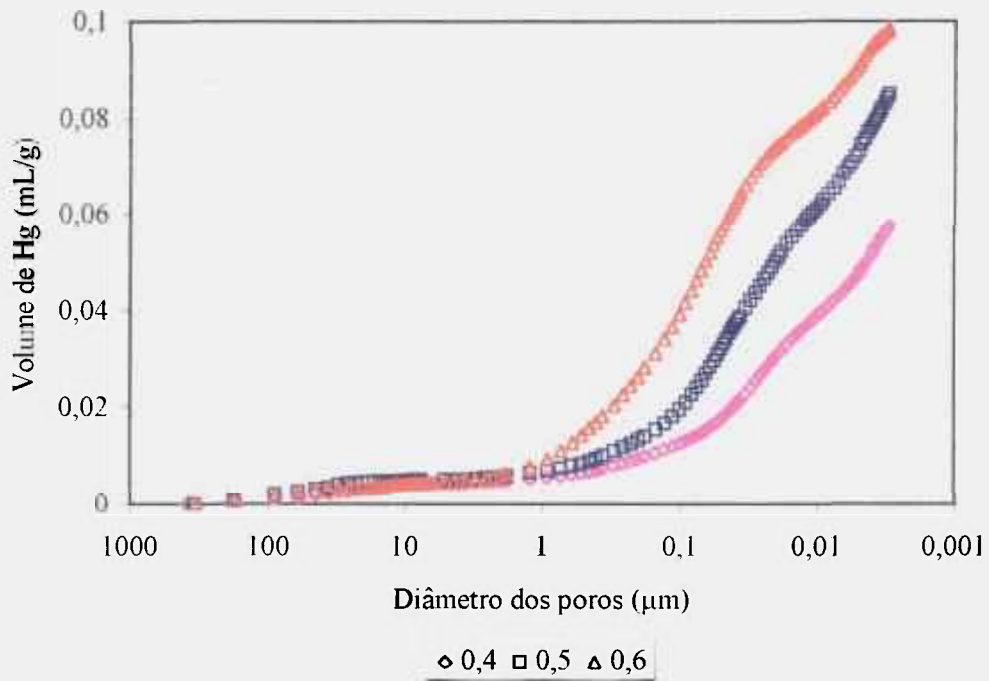


Figura 5.9: Distribuição do tamanho de poros para argamassas do grupo 3 com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, antes do ensaio de difusão.

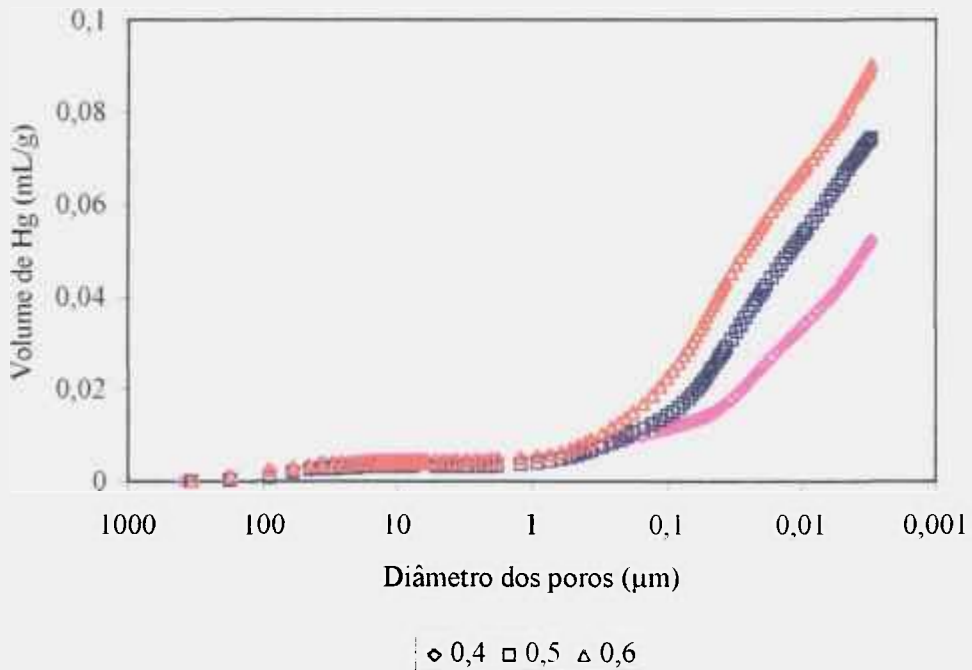


Figura 5.10: Distribuição do tamanho de poros para argamassas do grupo 3 com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, depois do ensaio de difusão.

A/C, antes e depois dos ensaios de difusão. Verifica-se também que a porosidade cresce com esta relação para diâmetros maiores do que $1 \mu\text{m}$. Nestes casos, o coeficiente de difusão também teve variação crescente com a relação A/C.

As figuras 5.11 a 5.14 referem-se às amostras dos grupos 6 e 7. Na figura 5.11, estão apresentadas as curvas obtidas antes do ensaio e depois dos ensaios, com cloreto e com cloreto e sulfato. Nas figuras observa-se diferenças maiores na região de diâmetro dos poros inferior a $0,1 \mu\text{m}$ para as amostras 0,4 e 0,5. Nas amostras 0,6, no entanto, essa diferença é verificada para poros menores que $1 \mu\text{m}$. Após o ensaio de difusão com cloreto, verificou-se que, na região entre 1 e $0,1 \mu\text{m}$, houve diminuição da porosidade para a amostra 0,6, não tendo havido diferença importante para as outras relações. Para diâmetros inferiores a $0,1 \mu\text{m}$, verificou-se aumento da porosidade no caso 0,5, ligeiro aumento na 0,4 e, praticamente, nenhuma alteração na 0,6. No que tange à difusão com cloreto e sulfato, observa-se diminuição da porosidade abaixo de $0,1 \mu\text{m}$ para as relações 0,4 e 0,5 e abaixo de $1 \mu\text{m}$ para a relação 0,6. Para esta relação, o coeficiente de difusão variou de forma expressiva. Nas figuras 5.12 e 5.13, estão apresentadas as curvas obtidas antes e depois do ensaio de difusão com cloreto, respectivamente. Observa-se que, antes do ensaio havia uma diferença maior entre a 0,6 e as outras na região entre 1 e $0,1 \mu\text{m}$, ao passo que na região menor que $0,1 \mu\text{m}$, a diferença entre as três relações parece idêntica. Na figura 5.13, observa-se que houve uma aproximação das curvas 0,5 e 0,6 e um distanciamento entre 0,4 e 0,5. A aproximação nas curvas 0,5 e 0,6 é devido a uma diminuição da porosidade na região entre 1 e $0,1 \mu\text{m}$, para a amostra com $A/C=0,6$ (figura 5.11) e um aumento da porosidade na região entre $0,1$ e $0,01 \mu\text{m}$, para a amostra 0,5 (figura 5.11).

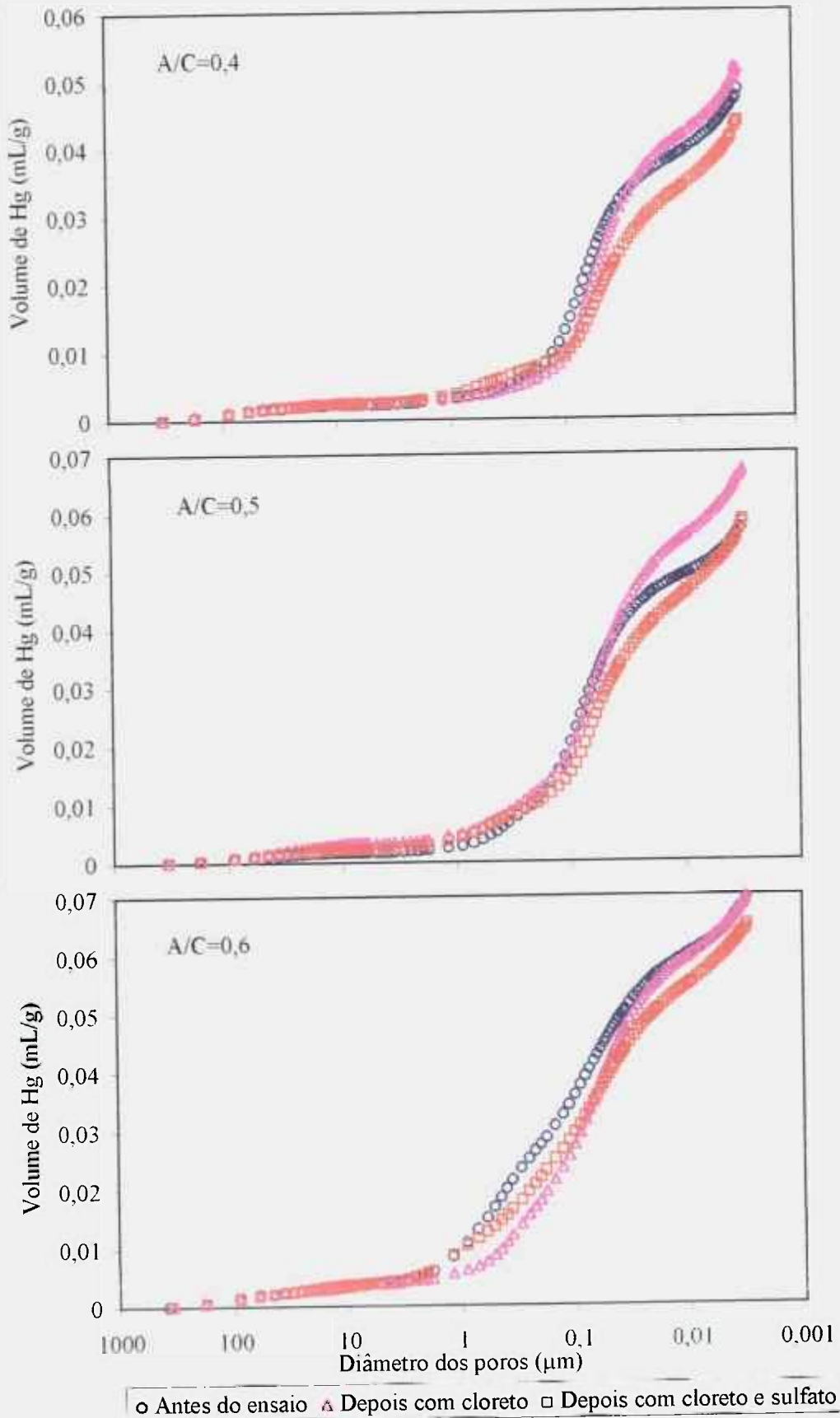


Figura 5.11: Distribuição do tamanho de poros das argamassas dos grupos 6 e 7 com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, antes e depois do ensaio de difusão.

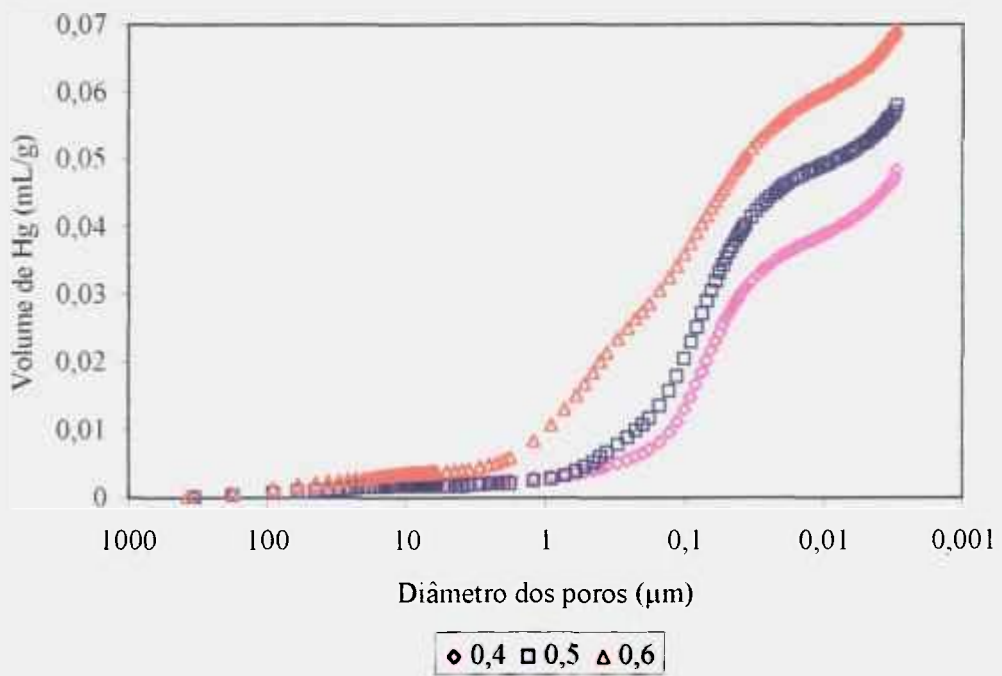


Figura 5.12: Distribuição do tamanho de poros para argamassas dos grupos 6 e 7, com A/C=0,4; 0,5 e 0,6, antes do ensaio de difusão.

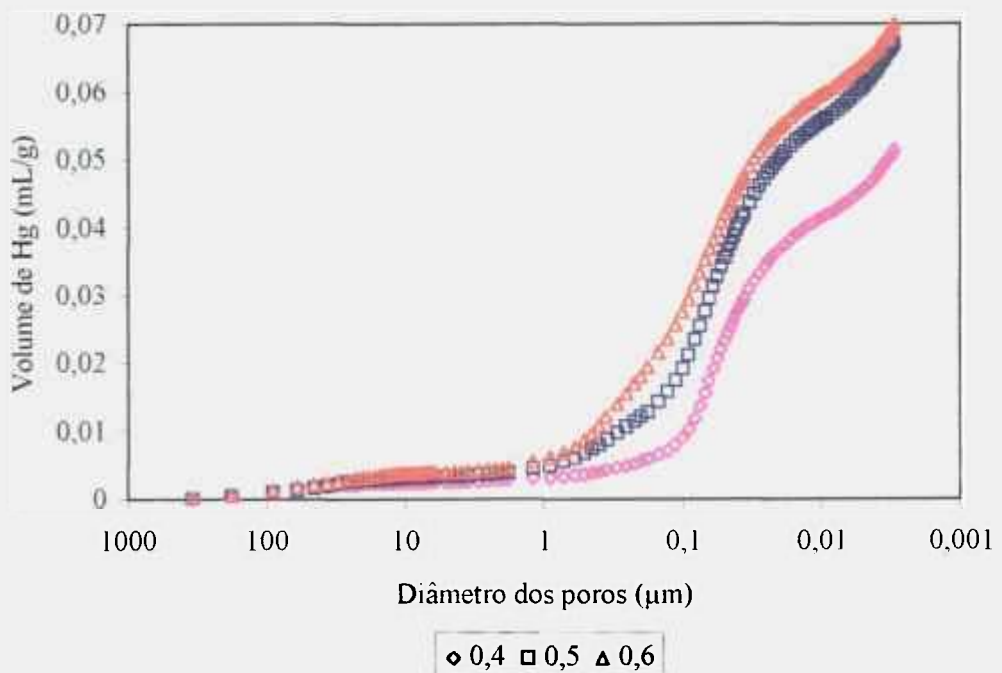


Figura 5.13: Distribuição do tamanho de poros para argamassas do grupo 6, com A/C=0,4; 0,5 e 0,6, depois do ensaio de difusão com cloretos.

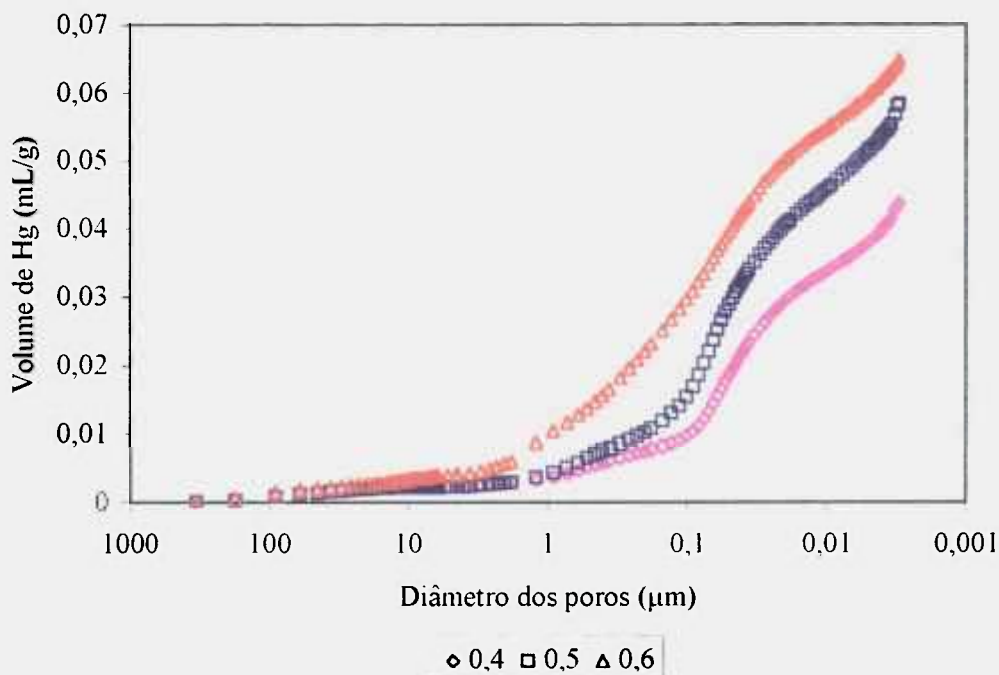


Figura 5.14: Distribuição do tamanho de poros para argamassas do grupo 7, com $A/C=0,4$; $0,5$ e $0,6$, depois do ensaio de difusão com cloretos na presença de sulfatos.

Observa-se ainda, nesta figura, um ligeiro aumento na região entre 10 e $0,1 \mu\text{m}$. Estas observações podem explicar a diminuição de D para a amostra $0,6$ (3 mm), se admitirmos que a região entre 5 e $0,05 \mu\text{m}$, considerada de macroporos [41], controla a difusão, mas não explicam a diminuição de D para a amostra $0,5$ (3 mm). Finalmente, na figura 5.14, estão apresentadas as curvas obtidas após o ensaio de difusão de cloretos na presença de sulfatos para as três relações A/C . Nestas curvas observa-se que a porosidade das amostras cresce com a relação A/C e a amostra $0,6$ apresentou a maior porosidade na região entre 1 e $0,1 \mu\text{m}$. Comparando as figuras 5.12 e 5.14, observa-se que a presença do sulfato não alterou de maneira significativa a porosidade nas amostras, embora tenha sido observada uma diminuição após o ensaio de difusão, para cada relação A/C .

5.2. Ataque por sulfatos

Os resultados obtidos nos ensaios de ataque por sulfatos estão apresentados nas figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18. Considerando-se inicialmente as amostras de argamassa pode-se notar que a evolução da resistência química em função do tempo foi semelhante na maioria dos casos, levando-se em conta a concentração do sulfato, e a dispersão dos resultados.

A fim de facilitar a comparação considerou-se os três períodos, isto é, 2, 4 e 8 semanas.

1º período: As amostras submetidas às concentrações mais elevadas foram as que apresentaram um aumento na resistência química, com exceção da amostra A1, 0,1 M, cuja resistência diminuiu. Para as concentrações menores, somente as amostras A1 com $A/C=0,4$, apresentaram diminuição clara. Nos outros casos houve pequena variação.

2º período: Neste período, correspondente à terceira e quarta semanas, verificou-se um comportamento diferenciado devido à preparação das amostras, à relação A/C e à concentração do sulfato. Para as amostras 0,4 submetidas às duas concentrações máximas, somente a A3 (0,1M) diminuiu, não tendo havido variação nas outras. Para as amostras restantes, o único comportamento uniforme foi apresentado pelas compactadas manualmente e curadas em areia (A3), que, com exceção da amostra $A/C=0,5$ (0,01M), que não variou, apresentaram uma diminuição. De um modo geral, este comportamento só foi observado, de maneira incipiente, para a amostra A1 com $A/C=0,4$, verificando-se na maioria dos casos uma evolução inversa, principalmente nas amostras A2 ($A/C=0,5$ e $0,6$), com exceção das amostras 0,6 submetidas à concentração máxima, que diminuiu ligeiramente.

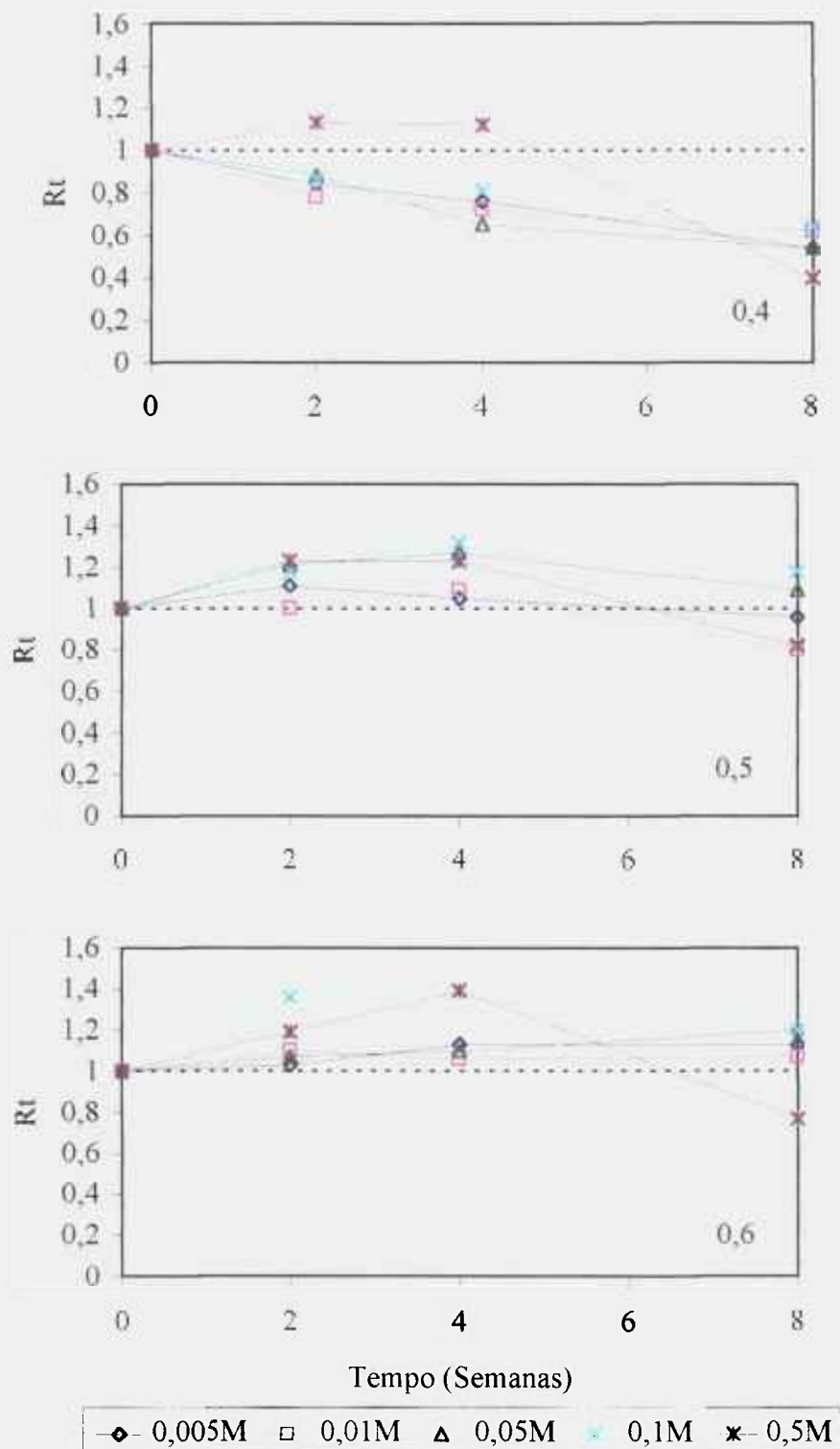


Figura 5.15: Variação da resistência química em função do tempo, dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfato de sódio, para três relações A/C (A1).

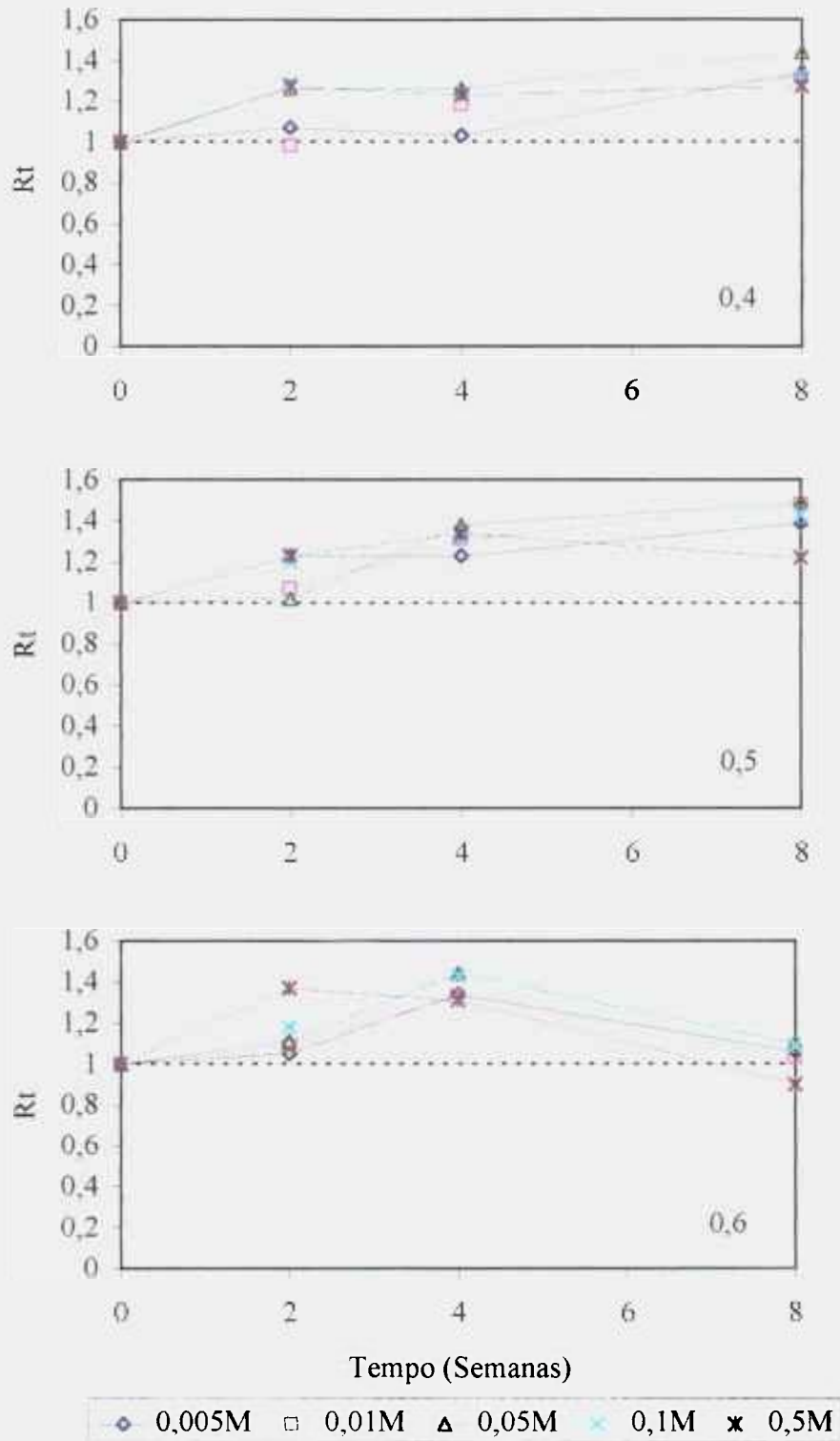


Figura 5.16: Variação da resistência química em função do tempo, dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfato de sódio, para três relações A/C (A2).

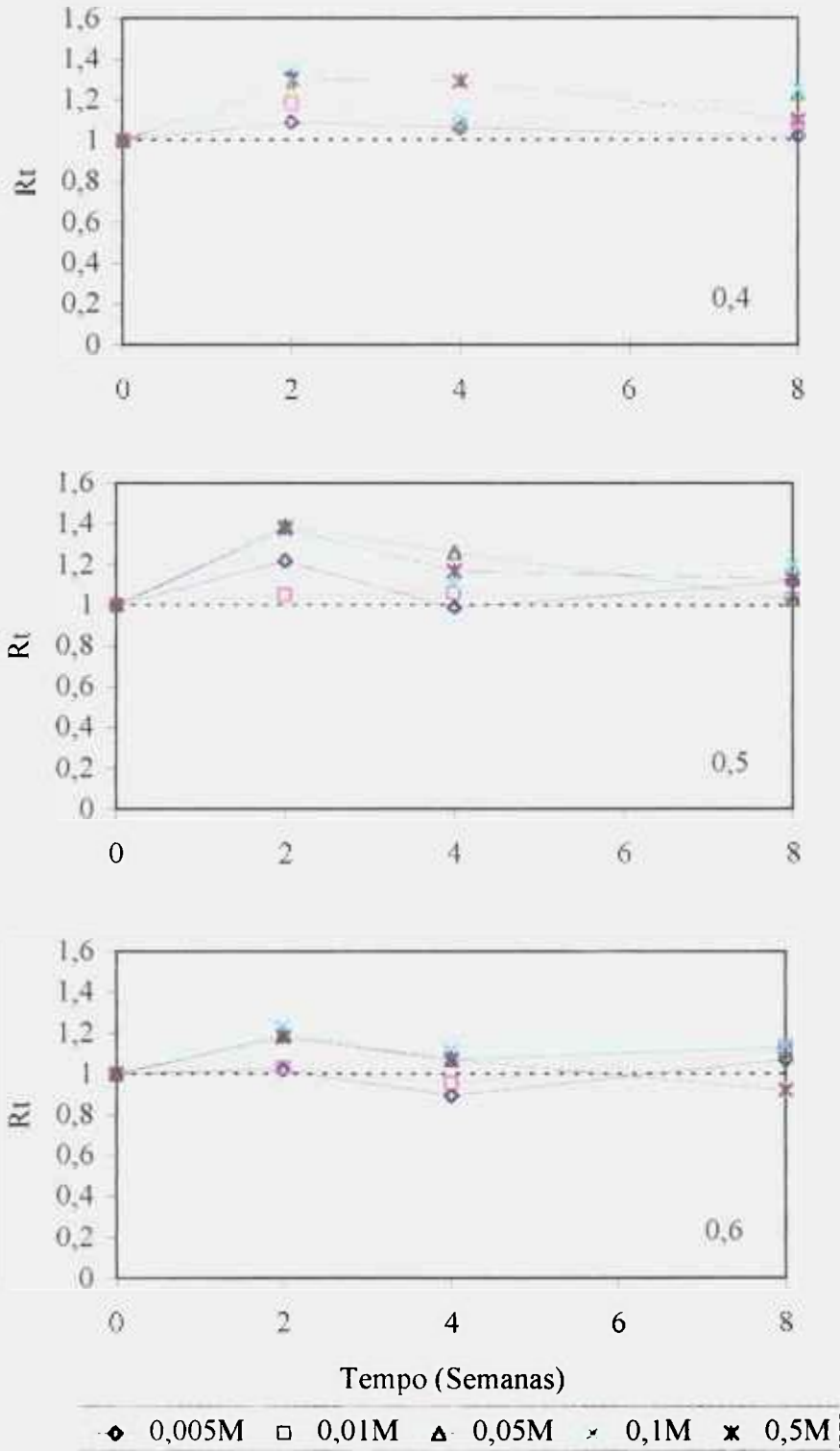


Figura 5.17: Variação da resistência química em função do tempo, dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfato de sódio, para três relações A/C (A3).

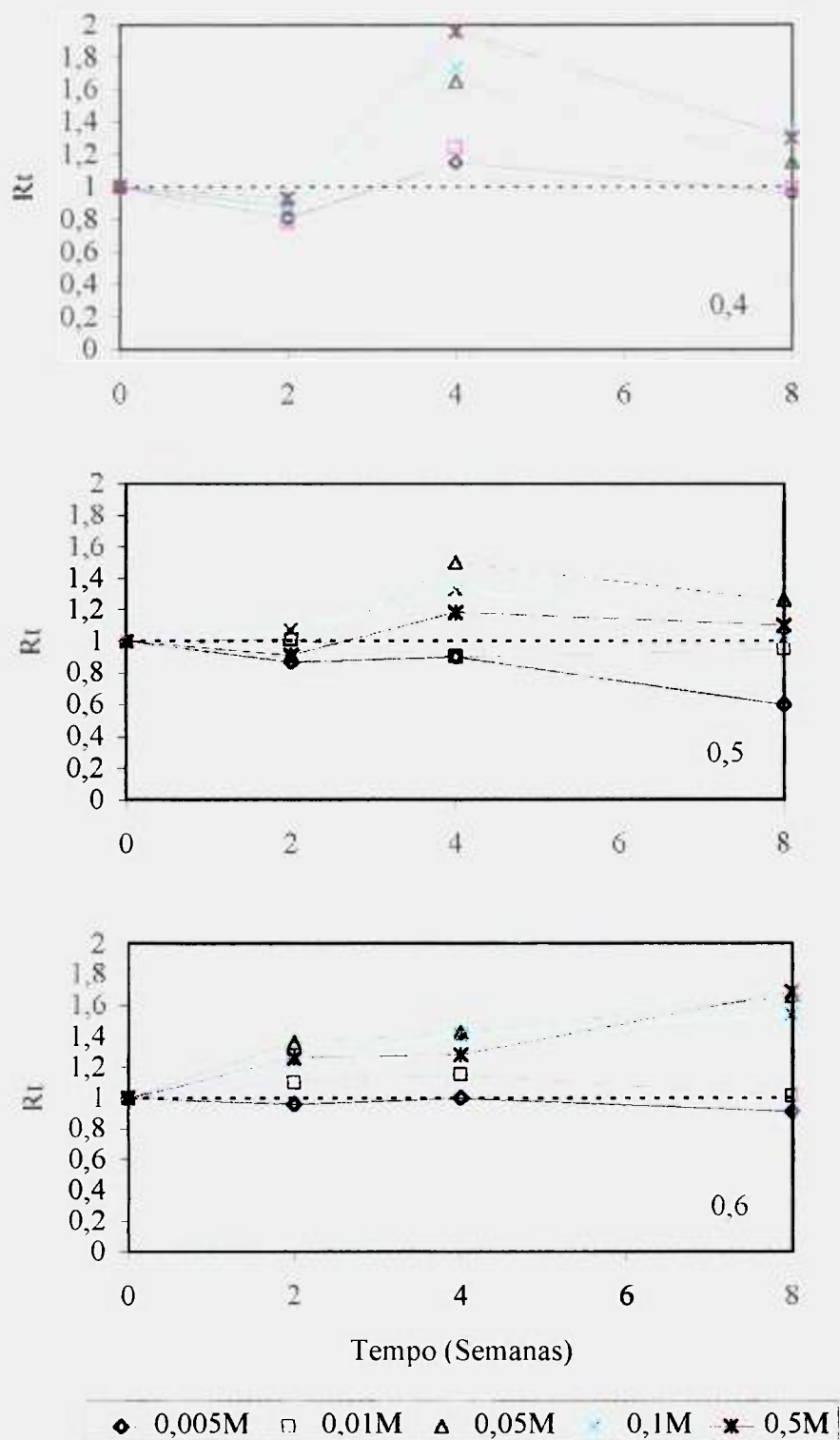


Figura 5.18: Variação da resistência química em função do tempo, dos corpos-de-prova imersos em solução de sulfato de sódio, para três relações A/C (Pasta).

As amostras A1 ($A/C=0,6$) submetidas às duas concentrações mais elevadas apresentaram comportamentos distintos, sendo que a de maior concentração continuou aumentando e a outra praticamente não se alterou, apresentando em ambos os casos no final desta etapa, valores aproximados bem maiores que os das outras amostras de $A/C=0,6$.

3º período: Aqui, o comportamento das amostras também é distinto, principalmente em função do modo de preparação e da concentração de sulfato, embora no caso das A2 haja diferenças entre as amostras com $A/C=0,4/0,5$ e $0,6$. No caso das amostras A1, todas apresentaram uma diminuição da resistência, com exceção das três concentrações menores da $A/C=0,6$, que praticamente não variaram. Esta diminuição foi verificada nas amostras A2 com $A/C=0,6$ e $0,5$ ($0,5M$), sendo observado um aumento para as outras amostras do mesmo grupo. Nos ensaios A3, as amostras submetidas às duas concentrações mais elevadas apresentaram comportamentos opostos, ou seja, a de menor concentração aumentou e a outra diminuiu. As outras não apresentaram comportamento similar com a relação A/C .

No que concerne aos valores da resistência química, os mais elevados, que se situaram em torno de 1,4, foram obtidos para as amostras A1, $A/C=0,6$ para as duas concentrações mais elevadas após 4 semanas, para as amostras A2, $A/C=0,4$ e $0,5$, após 8 semanas e $0,6$, após 4 semanas, e para as amostras A3, $A/C=0,4$ e $0,5$, correspondentes às 3 concentrações mais elevadas, após 2 semanas. Quanto aos menores valores que se situaram em torno de 0,6, considerados por Koch e Steinegger [36] como correspondentes a amostras não resistentes a sulfatos, foram observados nas amostras A1 ($A/C=0,4$) e $0,8$ para as $A/C=0,5$ ($0,01$ e $0,5M$) e $0,6$ ($0,5M$).

Para analisar o comportamento da pasta em ensaios análogos, é interessante considerar também os três períodos. No entanto, pode-se notar que a evolução para as 3 relações A/C submetidas às 3 concentrações mais elevadas é semelhante, embora tenham ocorrido pequenas variações positivas ou negativas para o 1º período na amostra A/C=0,5. O comportamento da pasta A/C=0,4 e 0,5, para estas concentrações, apresentou uma queda inicial para a 0,4 no primeiro período, um aumento tanto da 0,4 como da 0,5 para 4 semanas e uma queda no último período. Já para a amostra com A/C=0,6, ainda para as amostras das três maiores concentrações, o aumento foi monotônico. Os valores mais elevados foram observados nas amostras submetidas às três maiores concentrações, com A/C=0,4 para 4 semanas em torno de 1,8 e com A/C=0,6 para 8 semanas em torno de 1,6. Estes valores de resistência são relativamente maiores do que os observados nas amostras de argamassa. Os menores valores foram registrados nas amostras submetidas às duas concentrações menores de sulfato e somente um foi inferior a 0,8, o da amostra A/C=0,5 (0,005M), que ficou em torno de 0,6.

Comparando o comportamento da pasta com o das argamassas observou-se que:

a. No primeiro período, nas pastas com A/C=0,4 (todas) e 0,5 (0,005; 0,05 e 0,5 M) a evolução foi oposta à das amostras de argamassa, mas similar às amostras A1 (A/C=0,4) com exceção da amostra submetida à concentração máxima. Para as outras duas amostras A/C=0,5, as suas resistências permaneceram aproximadamente constantes, o que se verificou somente para a concentração 0,01 M em todas as amostras. Para a outra concentração, isto é, 0,1 M, houve aumento neste período. Para a relação 0,6, o comportamento das pastas e argamassas foi semelhante, não havendo variação para as amostras

submetidas a concentração menor e, apresentando um aumento, para as concentrações maiores. Para a concentração intermediária o índice de resistência permaneceu constante nas amostras A1 e A2 e aumentou, como no caso da pasta, nas amostras A3.

b. No segundo período, o comportamento das amostras $A/C=0,4$ e $0,5$ (três concentrações mais elevadas) e $0,6$ ($0,1M$) foi semelhante ao das argamassas A1 ($A/C=0,5$; $0,1 M$ e $A/C=0,6$; $0,5 M$) e A2 ($A/C=0,5$ e $0,6$), com exceção da $0,5$ ($0,005M$) e da $0,6$ ($0,5M$).

c. No último período, as pastas $A/C=0,4$ e $0,5$ (excetuando a $0,01M$) apresentaram um comportamento análogo à argamassa A1, para as mesmas relações A/C , e A2 ($A/C=0,6$). Já a pasta $A/C=0,6$, para as três maiores concentrações variou de forma mais próxima à argamassa A2 ($A/C=0,4$ e $0,5$), excetuando-se a $0,5$ ($0,5M$).

Para comparar nossos resultados com os da literatura é importante levar em consideração, além dos parâmetros já mencionados na discussão, o teor de C_3A , que influi na resistência das argamassas [35]. Jaspers [35] utilizou amostras com teores de C_3A variando entre 0 e 11% e concluiu que o aumento deste composto diminui a resistência. Os quatro cimentos Portland avaliados por Djanikian apresentavam teores de C_3A entre 5 e 15 %. No nosso caso, o teor de C_3A foi de 7-8 % (especificação do fabricante - Camargo Corrêa Industrial S.A.).

O comportamento das argamassas submetidas à solução de concentração de Na_2SO_4 igual a $0,1M$ e $0,5 M$, é semelhante, para as duas semanas iniciais, ao das amostras de cimento Portland utilizadas por Jaspers [35], para

concentrações até 8,7 %. Nos períodos subseqüentes, somente as amostras A2 (0,5 M) e A3 apresentaram o mesmo comportamento de todas as amostras de Jaspers. No período final, houve concordância para as amostras A1, A2 e A3 (0,5M).

Das quatro amostras de cimento comum utilizadas por Djanikian [23], a denominada MRS apresentou teor de C_3A igual a 6,67 % e este valor é o mais próximo de 7-8 % das nossas amostras. Como ele usou solução 0,3 M de sulfato de sódio e submeteu as amostras com $A/C=0,5$ e 0,6 a cura úmida, podemos comparar os seus resultados com as amostras A3 de mesma relação A/C .

As amostras de Jaspers que apresentaram teores de C_3A mais próximos de 7-8 % foram as de 8,7. Estas amostras tiveram um aumento da resistência química durante as duas primeiras semanas e uma diminuição nos períodos subseqüentes, isto é, 28 e 56 dias, alcançando o índice de 0,65 no final. Comparando com as amostras A3 e $A/C=0,6$, houve concordância para as amostras com as três concentrações mais elevadas no primeiro período. No segundo período, a variação foi semelhante, embora com intensidades diferentes e menor nas amostras A3. No terceiro período, a amostra com menor concentração praticamente não apresentou alteração, ao passo que, a de 0,5 M continuou diminuindo até o valor 0,9, superior ao obtido por Jaspers, de 0,65.

Considerando a amostra MRS do trabalho de Djanikian, o valor da resistência química para os corpos-de-prova com $A/C=0,5$ nas duas primeiras semanas foi cerca de 1,25. Entre 2 e 4 semanas foi verificada uma diminuição acentuada, e entre 4 e 8 semanas uma ligeira diminuição, até um valor final de

0,95. As amostras com relação $A/C=0,6$ apresentaram comportamento semelhante às amostras 0,5, mas foi verificada uma diminuição maior no terceiro período, atingindo um valor igual a 0,8. Os resultados obtidos com as amostras A3 ($A/C=0,5$; 0,1 e 0,5 M) foram semelhantes aos de Djanikian com amostras 0,5, nos dois primeiros períodos, embora o valor alcançado após duas semanas tenha sido 1,4. No terceiro período, praticamente não houve variação e o valor final foi aproximadamente 1,2, ou seja, superior ao correspondente obtido por Djanikian. Para as amostras 0,6, a evolução nos três períodos foi semelhante à das amostras 0,5, exceto no terceiro período para as amostras submetidas à solução 0,5 M, no qual houve uma diminuição. Estes resultados concordaram com os obtidos por Djanikian, exceto para o terceiro período da amostra submetida a 0,1 M, no qual foi verificado um ligeiro aumento. Os valores finais foram superiores aos obtidos por Djanikian.

Comparando os nossos resultados entre si, podemos afirmar que a compactação por vibração favorece a resistência já a partir de duas semanas para as amostras com $A/C=0,4$ e 0,5, no entanto, para as com $A/C=0,6$ há uma queda no período final, para um valor próximo de 1. Nas amostras compactadas manualmente, com exceção dos dois primeiros períodos para as amostras A3, com aumento e diminuição da resistência, o terceiro período não apresenta um comportamento uniforme.

Esta análise referente aos nossos resultados de flexo-tração deve ser considerada com certa reserva, visto que o desvio-padrão das medidas foi, em média, de 20 %.

5.3. Considerações finais

Os resultados de difusão do cloreto em argamassas obtidos neste trabalho, foram comparados aos da literatura, que, na quase totalidade, referem-se à pasta de cimento. Na verdade, somente um dado de Diab [22] poderia ser comparado e, neste caso, a concordância foi excelente. Uma experiência realizada por nós com pasta de cimento, nas condições do grupo 6 e, para uma espessura de 5 mm, apresentou um coeficiente de difusão $D=65,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é superior ao correspondente da argamassa ($D=26,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Diab também obteve D maior para a pasta. Admitindo que os valores de D para as pastas são superiores aos das argamassas preparadas nas mesmas condições, deveríamos fazer uma correção para comparar os resultados. Além disso, as condições experimentais nem sempre foram idênticas. Assim, é mais confiável tirar conclusões a partir da comparação dos nossos resultados, aliada às informações existentes na literatura. Por exemplo, na literatura, como mencionado anteriormente, não foi citada a diminuição do D com o tempo observada neste trabalho na metade dos casos, a não ser no caso mencionado na seção 5.1. Esta evolução, associada a uma diminuição da porosidade foi comprovada para as amostras do grupo 3, após o ensaio de difusão, por meio da porosimetria de intrusão de mercúrio, (figura 5.8) na região entre 1 e $0,01 \mu\text{m}$. Poros com diâmetros neste intervalo são influenciados pela hidratação, com tendência a diminuir a sua concentração (figura 2.3). Este quadro, aparentemente coerente para as amostras do grupo 3, torna-se complicado quando se observam os valores dos coeficientes de difusão para as amostras do grupo 6, em função da relação A/C e da evolução durante os ensaios de difusão. Pelas figuras do volume de intrusão em função do diâmetro de poros para as três relações A/C (figura 5.11) antes e depois do ensaio (figuras 5.12 e 5.13), comparando-se com os valores do coeficiente de

difusão, observa-se que os maiores valores de D não correspondem às maiores porosidades. Isto significa que a relação D vs. ε não pode ser analisada isoladamente. A diferença entre as amostras dos grupos 3 e 6 está no processamento (compactação/homogeneização).

Estes resultados, aparentemente contraditórios podem ser melhor avaliados se outros dados forem analisados. Neste sentido, levando-se em conta que um processo difusivo em material poroso, como já foi mencionado, pode envolver uma contribuição relativa à sorção/reação, determinou-se a quantidade de cloreto e de sulfato retida nas amostras (diferença entre a quantidade que saiu do compartimento 1, C_1 , e a que chegou ao compartimento 2, C_2), ao final dos ensaios (tabela 5.3). Estes valores podem ser devidos à sorção/reação nas paredes dos poros, ao aprisionamento nos poros impermeáveis e ainda, aos íons “em trânsito”. Esta última quantidade bem inferior às outras. Da tabela 5.3 observa-se que os valores retidos para o cloreto foram bem maiores para os grupos 6 e 7, em relação a todos os outros. Assim, as amostras do grupo 6 retiveram mais cloretos do que as do grupo 3. Se admitirmos que as concentrações de íon cloro “em trânsito” e nos poros impermeáveis eram aproximadamente as mesmas nas amostras destes grupos, este íon interagiu muito mais nas amostras do grupo 6 do que nas do grupo 3. Como o coeficiente de difusão é influenciado pelas reações (equação 3.15), os valores de D para as amostras do grupo 6 deveriam ser menores do que os do grupo 3. Isto deveria ser mais evidente para as amostras de menor A/C , pois estas apresentam porosidade menor e, portanto, maior probabilidade de interação do íon com a parede do poro. O que se verifica é justamente o contrário, ou seja, D menores para as relações 0,5 (5 mm) e 0,6. No entanto, esta comparação só seria válida se as quantidades de cloreto que entraram nas amostras fossem próximas, o que não foi o caso a não ser para as relações

Tabela 5.3: Concentração de cloreto e sulfato retida nas amostras

GRUPO	A/C	L (mm)	C1* (M)		C2* (M)		RETIDA** (M)	
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	0,4	3	0,0706		0,0717		+0,0011	
		5	0,0316		0,0265		-0,0051	
	0,5	3	0,0998		0,1012		+0,0014	
		5	0,0535		0,0448		-0,0087	
	0,6	3	0,1192		0,1127		-0,0065	
		5	0,0681		0,0614		-0,0068	
2	0,4	3	0,0573		0,0455		-0,0118	
		5	0,0378		0,0159		-0,0219	
	0,5	3	0,0573		0,0475		-0,0098	
		5	0,0475		0,0335		-0,0140	
	0,6	3	0,0695		0,0599		-0,0096	
		5	0,0451		0,0361		-0,0090	
3	0,4	3	0,0245		0,0267		+0,0022	
		5	0,0196		0,0097		-0,0099	
	0,5	3	0,0425		0,0294		-0,0131	
		5	0,0357		0,0289		-0,0068	
	0,6	3	0,1002		0,1049		+0,0047	
		5	0,0552		0,0445		-0,0107	
4	0,4	3	0,0294		0,0282		-0,0012	
		5	0,0147		0,0153		+0,0006	
	0,5	3	0,0736		0,0680		-0,0056	
		5	0,0343		0,0298		-0,0046	
	0,6	3	0,0491		0,0408		-0,0083	
		5	0,0343		0,0291		-0,0052	
5	0,4	3	0,0141	0,0021	0,0089	0,0014	-0,0052	-0,0007
		5	0,0215	0,0040	0,0181	0,0142	-0,0035	+0,0102
	0,5	3	0,0068	0,0060	0,0138	0,0028	+0,0070	-0,0032
		5	0,0191	0,0040	0,0125	0,0010	-0,0066	-0,0030
	0,6	3	0,0240	0,0137	0,0198	0,0062	-0,0042	-0,0075
		5	0,0387	0,0156	0,0347	0,0240	-0,0040	+0,0084
6	0,4	3	0,0538		0,0216		-0,0322	
		5	0,0482		0,0121		-0,0361	
	0,5	3	0,0700		0,0496		-0,0204	
		5	0,0441		0,0195		-0,0247	
	0,6	3	0,0522		0,0319		-0,0204	
		5	0,0595		0,0448		-0,0147	
7	0,4	3	0,0478	0,0208	0,0096	0,0007	-0,0382	-0,0201
		5	0,0358	0,0170	0,0051	0,0005	-0,0307	-0,0165
	0,5	3	0,0446	0,0063	0,0118	0,0006	-0,0328	-0,0057
		5	0,0446	0,0189	0,0074	0,0008	-0,0372	-0,0181
	0,6	3	0,0745	0,0284	0,0398	0,0076	-0,0347	-0,0208
		5	0,0567	0,0265	0,0259	0,0012	-0,0308	-0,0253

(*) C1 e C2 referem-se aos compartimentos 1 e 2 da câmara de difusão, respectivamente.

(**) O sinal (-) corresponde a uma retenção e o (+) a uma liberação do cloreto ou sulfato.

0,5 (5 mm) e 0,6 (5 mm) e, nesses casos, os D foram menores. A influência do tamanho de poro foi verificada também entre as amostras dos grupos 1 e 6, submetidas a cura selada e úmida, respectivamente. Ambas absorveram quantidades elevadas de cloreto, mas a maior retenção foi verificada no grupo 6, que, devido à cura úmida, apresentou porosidade menor e portanto maior interação.

Quanto aos ensaios de difusão na presença de sulfatos, valores baixos de D , verificados logo no início dos ensaios, para as relações $A/C=0,4$ e $0,5$, não observados para a $0,6$, poderiam ser explicados pela competição entre o cloreto e o sulfato [52]. Neste processo haveria a formação da etringita com a qual o cloro reagiria. Esta reação seria mais provável na região de poros com menor diâmetro, que, para as três relações A/C seria a mesma. Isto estaria de acordo com a concentração retida nas amostras do grupo 7 (tabela 5.3). O fato de D para a amostra $0,6$ não ter sido afetado pela presença do sulfato pode também ser explicado pelo tamanho dos poros, pois como estas amostras apresentam porosidade maior, parte do cloro se difunde sem reagir, apesar de haver também reação. Isto pode ser verificado na tabela 5.3 pela quantidade que saiu do compartimento 1 e chegou ao compartimento 2, em relação às outras A/C . Ainda, avaliando os resultados da presença de sulfato observamos que, no caso das amostras dos grupos 4 e 5, a explicação para a diminuição de D deve ser outra pois o cloreto parece não ter reagido e sim, impedido de entrar. Isto pode ser observado comparando as quantidades de cloreto que penetraram na amostra, apresentadas na coluna compartimento 1, nos grupos 4/5 e 6/7. A mesma avaliação feita para as concentrações de sulfato (tabela 5.3, grupos 5 e 7) mostrou a mesma tendência observada para o cloreto, ou seja, nas amostras do grupo 5 o sulfato entrou em pequena quantidade e a retenção também foi pequena. No grupo 7 a penetração foi maior, assim como

a retenção. Estas diferenças mostram que as amostras do grupo 7, pelo fato de não terem sido homogeneizadas, são mais reativas. Admitindo-se que, estas amostras apresentaram menor grau de hidratação, e portanto quantidade maior de cimento não hidratado, pode-se supor que a retenção seria causada pela interação deste com os íons. Um fato interessante foi observado no grupo 5, no qual a presença de sulfato fez reverter um efeito que se observou em quase todas as medidas: a quantidade de cloreto que penetrou na amostra de 5 mm foi maior do que na de 3 mm.

Quanto aos valores do índice de resistência química em função da concentração de sulfato, foram comparadas com a literatura e entre si. No sentido de se relacionar a influência do sulfato com a resistência, as concentrações de sulfato na solução foram medidas após cada período de imersão, cujos valores foram deduzidos do valor inicial. A tabela 5.4 mostra os valores correspondentes à absorção de sulfato pelos prismas após 2, 4 e 8 semanas. Foram escolhidos os valores para as concentrações extremas (0,005 e 0,5 M) para facilitar a comparação entre eles e, eventualmente, com as medidas de difusão. A primeira constatação é que, com exceção da A3, a maioria apresentou uma absorção de cerca de uma ordem de grandeza, para a concentração mais alta. Na A3 a relação A/C foi determinante, verificando-se que, para 0,4 a absorção foi cerca de 3 vezes maior para a amostra submetida à concentração mais elevada e para 0,6, houve uma ligeira inversão. Além desta diferença entre as relações A/C, verificou-se uma variação em função da concentração de sulfato. Por exemplo, para a concentração menor, não se observou eliminação de sulfato. A eliminação foi constatada para as amostras A1 (0,6), A2 (0,5), A3 (0,4 e 0,5) e Pasta (0,5 e 0,6), quando submetidas à concentração maior. Estas observações mostram mais uma vez que o método de preparação e as condições de cura são determinantes no comportamento das amostras.

Tabela 5.4: Concentração de sulfato retida nas amostras

ENSAIO	A/C	C ₀ * (M)	C _{2 semanas} ** (M)	C _{4 semanas} ** (M)	C _{8 semanas} ** (M)
A1	0,4	0,005	0,0022	0,0025	0,0030
		0,5	0,0007	0,0280	0,0430
	0,5	0,005	0,0021	0,0022	0,0029
		0,5	0,0053	0,0026	0,0198
	0,6	0,005	0,0022	0,0030	0,0033
		0,5	0,0117	0,0346	0,0279
A2	0,4	0,005	0,0017	0,0023	0,0030
		0,5	0,0039	0,0048	0,0219
	0,5	0,005	0,0019	0,0024	0,0030
		0,5	0,0015	0,0108	0,0095
	0,6	0,005	0,0018	0,0024	0,0029
		0,5	0,0080	0,0194	0,0289
A3	0,4	0,005	0,0020	0,0023	0,0029
		0,5	0,0089	0,0122	0,0073
	0,5	0,005	0,0022	0,0027	0,0033
		0,5	0,0073	0	0,0049
	0,6	0,005	0,0024	0,0030	0,0037
		0,5	0,0122	0,0024	0,0025
PASTA	0,4	0,005	0,0020	0,0026	0,0034
		0,5	0,0095	0,0190	0,0357
	0,5	0,005	0,0027	0,0034	0,0044
		0,5	0,0082	0,0258	0,0224
	0,6	0,005	0,0028	0,0036	0,0047
		0,5	0,0210	0,0451	0,0338

(*) C₀ representa a concentração inicial.

(**) As colunas C_{2, 4 e 8 semanas} mostram os valores médios entre 3 medidas da concentração após 2 semanas, 2 medidas após 4 semanas e a própria medida após 8 semanas, respectivamente.

Embora não tenha sido utilizado NaCl nestes ensaios, tentou-se uma comparação entre as amostras do grupo 6 e 7 e as A3 de concentração 0,5 M. O comportamento do índice de resistência para as três relações é praticamente idêntico no primeiro e terceiro períodos, e no segundo para as relações 0,5 e

0,6. Isto impossibilitou qualquer comparação com as experiências de difusão, pois, neste caso, o comportamento é semelhante para as relações 0,4 e 0,5.

Esta análise deixa claro que a preparação das amostras influencia de forma marcante os ensaios apresentados. Esta preparação, sendo feita de diversas maneiras, introduz uma série de variáveis que dificulta a compreensão de certos fenômenos, que acontecem simultaneamente. Além disso, ao tentar avaliar estes fenômenos em escala microscópica, utilizaram-se informações que nos obrigaram a inferir. Por exemplo, sabíamos qual a concentração de cloreto que entrou e a que saiu da amostra e deduzimos que a diferença ficou retida. Poder-se-ia utilizar técnicas como difratometria de raio-X ou microscopia eletrônica de varredura para tentar avaliar a distribuição do cloreto e, assim, definir quais as reações que aconteceram com a penetração dos íons nas amostras.

6. CONCLUSÕES

A análise dos dados experimentais e da literatura permitiu chegar a algumas conclusões, apesar das dificuldades oriundas das próprias condições experimentais e da quantidade limitada de informações decorrente, em parte, da inacessibilidade a certos periódicos.

A análise dos coeficientes de difusão em função das variáveis estudadas, mostrou concordância com a literatura para boa parte das medidas. Foi verificado aumento do D com a relação A/C , diminuição com a espessura e com as condições que favorecem a hidratação, como a cura úmida, etc. Na presença de sulfato foi verificada, na maioria dos casos, uma diminuição do D para as amostras com A/C menores. No entanto, uma série de observações conflitou com resultados conhecidos, especialmente quando se tentou estudar as amostras a nível mais microscópico, por exemplo, associar a diminuição do coeficiente de difusão a uma reação do cloreto no interior da amostra, pelo fato de ter sido verificada, no final dos experimentos, uma diferença no balanço de massa de cloreto entre os dois compartimentos da célula de difusão. Quando se pensa em interação do cloreto com a superfície do interior da amostra, sabe-se que a relação A/C , o método de preparação e as condições de cura, entre outros, influi de forma importante. Isto nos leva à primeira conclusão: é necessário padronizar um método de preparação deste tipo de amostra (de laboratório) e estabelecer as condições de cura para possibilitar a comparação dos resultados obtidos a nível global. A segunda, concerne à necessidade de se aplicar técnicas complementares eficientes, que auxiliem na identificação não

somente dos mecanismos envolvidos na difusão molecular do cloreto nas amostras de pasta e de argamassa, mas também dos produtos oriundos da sorção/reação no interior das amostras. A porosimetria de intrusão de mercúrio, por exemplo, é uma técnica que pode ser de grande auxílio desde que sejam definidas suas limitações, especialmente no que tange à preparação das amostras.

A análise dos resultados obtidos com as amostras submetidas ao ataque por sulfato mostrou que há necessidade de se utilizar um número maior de corpos-de-prova devido à dispersão nos resultados. Os três métodos de preparação das amostras se mostraram eficientes pois, somente as amostras com $A/C=0,4$ submetidas a cura em câmara úmida apresentaram índices inferiores a 0,6 após oito semanas de imersão. A utilização desta técnica não contribuiu para o estudo da difusão do cloreto na presença de sulfato, ou seja, não foi possível associar o aumento da resistência química à formação de etringita e verificar a sua influência no coeficiente de difusão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for specific gravity, absorption, and voids in hardened concrete. April 27, 1990. (ASTM C 642-90). In: 1995 ANNUAL book of ASTM standards, section 4: Construction. v.04.02, p.318-319.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Óxido de alumínio e óxido de ferro. *Análise química de Cimento Portland. Processos de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio*. Itens 3.1.3 e 3.1.4. Dezembro/1977. (ABNT- NBR-5742).
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Óxido de cálcio. *Análise química de Cimento Portland. Processos optativos para determinação de dióxido de silício, óxido de ferro e alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio*. Item 3.1.3. Dezembro/1977. (ABNT-NBR-5749).
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Dióxido de silício. *Cimento Portland Comum e Clínquer. Análise química por complexometria*. Item 5.1.2, Procedimento B. Dezembro/1985. (ABNT-NBR-9203).

- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Perda ao fogo. *Análise química de Cimento Portland. Determinação da perda ao fogo*. Item 4.2.2, Método A. Novembro/1989. (ABNT-NBR-5743).
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Trióxido de enxofre. *Análise química de Cimento Portland. Determinação de anidrido sulfúrico*. Novembro/1989. (ABNT-NBR-5745).
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduo insolúvel. *Análise química de Cimento Portland. Determinação de resíduo insolúvel*. Novembro/1989. (ABNT-NBR-5744).
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Óxido de cálcio livre. *Análise química de Cimento Portland. Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol*. Novembro/1989. (ABNT-NBR-7227).
- [9] ATKINSON, A.; NICKERSON, A.K. *Diffusion and sorption of Cs, Sr and I in water-saturated cement*. Harwell, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1987. (AERE R 12124).
- [10] ATKINSON, A.; MARSH, G.P. Performance of engineered barriers for intermediate and low level waste disposal. In: WASTE MANAGEMENT. *Proceedings of 15th International waste management symposium conference on...held in Tucson, Feb. 26-March 2, 1989*. Tucson, 1989. p.185-190.

- [11] BERNAUDAT, F.; REVERTEGAT, E. . Modelisation of transport phenomena in alteration processes of cement pastes. In: Congress on the Chemistry of Cement. *Proceedings of 8th International congress on...held in Rio de Janeiro, September 22-27 1986*. Rio de Janeiro, 1986. v.5, p.41-46.
- [12] BICZÓK, I. *La corrosión del hormigón y su protección*. Bilbao (España), Urbitarte, 1972.
- [13] BUCKLEY, L.P.; PHILIPPOSE, K.E.; TOROK, J. Engineered barriers and their influence on source behaviour. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Management of low and intermediate level radioactive wastes. Proceedings of international symposium on...held in Stockholm, May 16-20 1988*. Vienna, 1989. v.01, p.147-161. (IAEA-SM-303/120).
- [14] CHARLISWORTH, D.H. & HAWIESON, J. Overview of management of low level radioactive wastes in Canada. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Management of low and intermediate level radioactive wastes. Proceedings of international symposium on...held in Stockholm, May 16-20 1988*. Vienna, 1989. v.01, p.25-30. (IAEA-SM-303/121)
- [15] CLEARY, R.W. Qualidade da água subterrânea. In: PORTO, R.L.L.; BRANCO, S.M.; CLEARY, R.W.; COIMBRA, R.M.; EIGER, S.; LUCA, S.J.; NOGUEIRA, V.P.Q.; PORTO, M.F.A. *Hidrologia ambiental*. São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 1991. (Coleção ABRH de recursos hídricos, 3).

- [16] COLLEPARDI, M. *Scienza e tecnologia del calcestruzzo*. Milano, Hoepli, 1980.
- [17] COLLEPARDI, M.; MARCIALIS, A.; TURRIZIANI, R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes. *Journal of the American Ceramic Society* **55**(10): 534-535, 1972.
- [18] COMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE. *Le Centre de la Manche. Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs*, 1986 (Informe institucional da ANDRA)
- [19] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas*. Rio de Janeiro, Nov. 1985 (CNEN-NE-6.05).
- [20] COUTINHO, A.S. *Fabrico e propriedades do betão*. v.1. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1973
- [21] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford, Clarendon Press, 1975.
- [22] DIAB, H; BENTUR, C; HEITNER-WIRGUIN, C.; BEN-DOR, L. The diffusion of Cl⁻ ions through portland cement and portland cement-polymer pastes. *Cement and Concrete Research* **18**: 715-722, 1988.
- [23] DJANIKIAN, J.G. *Cimentos resistentes a sulfatos*. São Paulo, 1980. (Dissertação de Mestrado, Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

- [24] FELDMAN, R.F. Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability. In: 8th International Congress on the Chemistry of Cement. *Proceedings of international congress on ... held in Rio de Janeiro, September 22-27, 1986*. Rio de Janeiro, 1986. v.1, p.336-356.
- [25] FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J.; PHILIPSE, K.E. Durable concrete for a waste repository - measurement of ionic ingress. In: 13th Symposium Scientific Basis for Nuclear Waste Management. *Proceedings of 13th Symposium Scientific Basis for...held in Boston, November 27-December 2, 1989*. Boston (USA), 1990. p.129-142.
- [26] FISCHER, K.P.; BRYHN, O.; AAGAARD, P.; Corrosion of steel in concrete: some fundamental aspects of concrete with added silica. *Corrosion* **40**(7): 358-366, 1984.
- [27] FRANZEN, H.R.; EIDELMAN, F.; PONTEDEIRO, E. Waste management in Brazil. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Management of low and intermediate level radioactive wastes. Proceedings of international symposium on...held in Stockholm, May 16-20 1988*. Vienna, 1989. v.01, p.43-51. (IAEA-SM-303/143).
- [28] FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1979.

- [29] GOTO, S; ROY, D.M. The effect of W/C ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* **11**: 575-579, 1981.
- [30] GOTO, S; ROY, D.M. Diffusion of ions through hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **11**: 751-757, 1981.
- [31] HANSSON, C.M.; MARCOTTE, T.D. Cement-based materials. In: McHARUE, C.J.; DARBY JUNIOR, J.B.; YACAMÁN, M.J.; CASGA, J.R. (Eds.) *Synthesis and properties of advanced materials*. Northwell, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1997. p.195-229.
- [32] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive waste management: A source book*. Vienna, 1992.
- [33] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safety assessment for the underground disposal of radioactive waste*. Vienna, 1981. (Safety Series 56)
- [34] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive waste management glossary*. 2nd ed. Vienna, 1988. (IAEA - TECDOC-447).
- [35] JASPERS, M.J. Contribution à l'étude expérimentale de la résistance chimique des ciments mesurée selon la méthode d'immersion de microprismes (MIM) en solution agressive. *Revue des Matériaux de Construction*, **704**: 51-58, jan. 1977.

- [36] KOCH, A.; STEINEGGER, H. Ein Schnellprüfverfahren für Zement auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. *Zement Kalk Gips*, **13**(7): 317-324, 1960.
- [37] LAMBERT, P.; PAGE, C.L.; SHORT, N.R. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes containing pure cement minerals. *Proc. British Ceramic Soc.*, **35**: 267-276, 1984.
- [38] LEA, F.M. *The chemistry of cement and concrete*. 3d ed. London, Edward Arnold, 1970.
- [39] LEE, C.H.; TENG, S.P. A dual period diffusion model for measuring diffusion parameters. *Waste Management*, **13**: 15-24, 1993.
- [40] LEHIKOINEM, J; UUSHEIMO, K; VALKIAINEN, M. *The effect of thickness in the through-diffusion experiment*. Espoo, Finland, Technical Research Centre, 1994. (ISBN 951-38-4490-0).
- [41] MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. *Concrete: structure, properties, and materials*. 2nd ed. New Jersey (USA), Prentice Hall, 1993
- [42] MIGDLEY, H.G.; ILLSTON, J.M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **14**: 546-558, 1984

- [43] MIYAKE, E.T. *Determinação da permeabilidade a gás em concreto usado em repositórios para rejeitos radioativos*. São Paulo, 1994. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [44] NEVILLE, A.M. *Properties of concrete*. 2nd ed. Bath (UK), Pitman Publishing, 1972.
- [45] PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; EL TARRAS, A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **11**: 395-406, 1981
- [46] PARROTT, L.J.; LAWRENCE, C.D. *Review of durability of cementitious engineered barriers in repository environments*. Department of the Environment, Dec. 1991 (DOE/HMIP/RR/92/02).
- [47] PERKIN ELMER. Óxidos de magnésio, sódio e potássio. *Métodos analíticos para espectrofotometria de absorção atômica*. Análise de cimento. Procedimento: extração com ácido clorídrico. Março/1971. (Manual de análise de cimento).
- [48] PHILIPOSE, K.E. *500 Year concrete for a radioactive waste repository*. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada Limited, March 1988 (AECL-9721).
- [49] POMMERSHEIM, J.M.; CLIFTON, J.R. *Models of transport processes in concrete*. Gaithersburg, USA, National Institute of Standards and Technology, Jan. 1991. (NUREG/CR--4269).

- [50] PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.;
FLANNERY, B.P. *Numerical recipes*. 2nd. New York, Cambridge
University Press, 1992.
- [51] ROGERS, V.C. Mechanisms of long-term concrete degradation in LLW
disposal facilities. *Trans. Am. Nucl. Soc.* **54**: 74-75, 1987.
- [52] ROY, D.M. Mechanism of cement paste degradation due to chemical and
physical factors. In: 8th International Congress on the Chemistry of
Cement. *Proceedings of international congress on ... held in Rio de
Janeiro, September 22-27, 1986*. Rio de Janeiro, 1986. v.1, p.362-
380.
- [53] SHIRAKAWA, M. *Estudo da biodeterioração do concreto por
Thiobacillus*. São Paulo: 1994. (Dissertação de mestrado, Instituto
de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [54] SUAREZ, A.A., RZYSKI, B.M., MARUMO, J.T., SHIRAKAWA, M.A.
and MIYAKE, E.T. *Evaluation of engineered barrier materials for
surface disposal facilities*. (paper presented at the 1st Research
Coordinated Meeting, held in Sellafield, 21-25, October, 1991).
- [55] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. London, Academic Press, 1992.
- [56] TUUTTI, K. *Corrosion of steel in concrete*. Stockholm, Sweden,
Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

- [57] UNITED KINGDOM NIREX LIMITED. An international perspective on radioactive waste management and disposal. *Going underground*. 2nd ed.. Oxforshire (UK), Colophon Press, 1994.
- [58] VOGEL, A.I. *Análise inorgânica quantitativa*. 4ª ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981.
- [59] ZULOAGA, P. Opciones de disposicion final. Diseño de repositorios. In: *Curso regional de capacitacion sobre gestion de residuos radioactivos de baja actividad. Buenos Aires, 7-25 noviembre, 1994*. Conferência nº 27.