

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

Dissertação de Mestrado

**ATAQUE ÁCIDO À ARGAMASSA DE CIMENTO COMUM E COM
ESCÓRIA: UM ESTUDO CINÉTICO E GRAVIMÉTRICO DE DEGRADAÇÃO**

JONATHAN MELO BERGAMASCHI

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Campinas
Julho 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

B452a Bergamaschi, Jonathan Melo.
Ataque ácido à argamassa de cimento comum e com
escória: um estudo cinético e gravimétrico de
degradação / Jonathan Melo Bergamaschi. -- Campinas,
SP: [s.n], 2007.

Orientador: Inés Joeques.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Ataque ácido. 2. Gravimetria. 3. Cinética.
4. Cimento Portland. I. Joeques, Inés. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Acid attack to mortar prepared with ordinary and slag-modified cements: a gravimetric and kinect degradation study

Palavras-chaves em inglês: Acid attack, Gravimetric, Kinect, Portland cement

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Inés Joeques (orientadora), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP), Vladimir Antônio Paulon (Engenharia Civil-UNICAMP)

Data de defesa: 30/07/2007

“Dedico este trabalho à D. Sônia, essa pessoa que vive o verdadeiro significado da palavra mãe. Obrigado pela vida!”

“A essência do sábio é ser como a água. Por assim ser, se nivela por baixo, penetra em todos os lugares e nada força, mas tudo alcança. Não será atingido e não agride o agressor, mas todo agressor se molha” - Lao Tsu

"Deus é a lei e o legislador do Universo." - Albert Einstein

Agradeço...

à Deus, por prover todas as minhas necessidades, e ainda, por seu infinito amor que me faz seguir em frente;

à Inês, pelo apoio, orientação, respeito e carinho, que me fizeram crescer como pessoa e profissionalmente;

ao meu irmão, essa pessoa que tenho uma admiração tão grande e um carinho tão especial que deste o início me incentivou, apoiou e instruiu-me. À vovó, uma vida de dedicação, com a esperança em um dia poder revê-la. À minha mãe, o princípio de tudo!

à Nádia, essa amiga que sempre está disposta a me ajudar diametralmente em tudo, e também pela inesquecível companhia pelo Nordeste;

à Iara, Josi e Kaline pelas conversas enriquecedoras e por serem inigualáveis amigas anfitriãs;

ao Adriano, um amigo que tenho muito esmero e admiração;

à Aline Eiras, pelo carinho e momentos divertidíssimos;

ao Willians, pelas “altas” conversas, amizade e idéias;

ao Atílio, pela companhia sempre agradável e pelos inúmeros “helps” em “word”;

ao grupo, Thais, Paula, Rita, Bona, Carla, Carol, Aline, Cris e Nelson, pelo convívio agradável;

à minha namorada, por sempre me incentivar e fazer esquecer tão fácil da tese;

aos funcionários do IQ, em especial, Bel da CPG, Paula e Judite do xérox e todos da BIQ pela atenção.

aos vigias noturnos do IQ pelas conversas prazerosas, diminuindo um pouco o silêncio das madrugadas;

ao CNPq, pelo apoio financeiro;

a todos que estiveram do meu lado, nas horas que me lamentei e nas horas que de uma forma ou de outra demonstrei total alegria... Por estar perto de vocês. Agradeço pelo sorriso diário, agradeço de peito aberto, de alma explosiva...

Jonathan Melo Bergamaschi

Súmula Curricular

Formação Acadêmica

Bacharel em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF (2001 – 2005)

Participação em congressos

♦Bergamaschi, J.; Joeques, I. “Processo Físico-Químico de Degradação Ácida de Argamassa de Cimento Composto”. 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

♦Bergamaschi, J; Fabiano, T. ; Joeques, I. . Ataque ácido à argamassas de cimento comum e composto: um estudo cinético e gravimétrico de degradação, 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

Experiência Didática

♦Docência Supervisionada - PED-II (UNICAMP): Química Geral Experimental (QG-109) Fev/2006 – Jul/2006

♦Professor Nível Ensino Médio, CPC – Cursinho Comunitário Pré-Vestibular da UFJF. Set/2004 – Jul/2005

♦Auxiliar Didático – Monitoria (UFJF). Química Inorgânica I - Experimental abr/2003 – Jan/2004

Iniciação Científica

♦Química Orgânica - Síntese Orgânica (UFJF): “Síntese de Nucleosídeos para a incorporação em oligonucleotídeos terapêuticos”, orientação: Prof. Dr. Adilson da Silva – abr/2004 – nov/2004.

ATAQUE ÁCIDO À ARGAMASSA DE CIMENTO COMUM E COM ESCÓRIA: UM ESTUDO CINÉTICO E GRAVIMÉTRICO DE DEGRADAÇÃO

Dissertação de Mestrado de Jonathan Melo Bergamaschi

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Instituto de Química – UNICAMP – Caixa Postal 6154 – Cep 13083-970

Campinas – São Paulo - Brasil

Resumo

Este trabalho descreve o comportamento degradativo de ataque ácido em argamassas preparadas com dois tipos de cimento com escória (compostos) e um sem escória (comum) analisado via gravimetria e pela velocidade de ataque. Os fatores como período de cura, concentração do ácido e tipo (ácido clorídrico, HCl, sulfúrico, H_2SO_4 , e ácido acético, HAc) foram controlados. Nos ensaios de ataque ácido analisados por gravimetria, o ácido sulfúrico se comportou o mais agressivo em todos os tipos de cimento estudados. Porém em ensaios com corpos de prova de CP-III, nas primeiras semanas de imersão neste ácido, houve um aumento de massa. Após esse período a perda de massa foi intensa, devido o agravante do ataque por íons sulfatos. A velocidade de degradação da argamassa é influenciada fortemente pela natureza do ácido. O ácido orgânico é o consumido mais rapidamente. Contudo, para argamassa de cimento composto, a velocidade de consumo de ácido é menor em baixa concentração. HCl ataca mais rapidamente argamassa curada por 28 dias do que H_2SO_4 em concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. O efeito do tempo de cura mostra diferença de velocidade ao ataque ácido entre HCl e H_2SO_4 ; com corpos de prova curados por 7 dias, HCl é mais rapidamente consumido, mas em corpos de prova curados por 91 dias, H_2SO_4 é consumido mais rápido. A análise de imagens superficiais dos corpos de prova em ensaios utilizando soluções de mesmo pH confirma a proporcionalidade direta entre a força do ácido e a agressividade. Diferente comportamento é também observado para argamassa preparada com diferentes cimentos. Para períodos curtos de cura, cimento composto apresenta baixa velocidade de ataque. No entanto, quando imersos em ácido acético, argamassa de cimento tipo CP-V apresenta baixa velocidade de ataque em períodos longos de cura, quando comparado com cimento com escória. Estes resultados mostram que muitos fatores estudados influenciam na velocidade do ataque ácido e estes restringem as generalizações sobre a resistência dos cimentos.

ACID ATTACK TO MORTAR PREPARED WITH ORDINARY AND SLAG-MODIFIED CEMENTS: A GRAVIMETRIC AND KINETIC DEGRADATION STUDY

Master Thesis of Jonathan Melo Bergamaschi

Advisor: Prof. Dr. Inés Joeques

Chemistry Institute – State University of Campinas – UNICAMP

P.O. Box 6154 – Zip Code 13083-970 – Campinas – São Paulo - Brazil

Abstract

This work describes the degradative behaviors of acid attack in mortars prepared with two slag containing cements and one without slag analyzed by gravimetric and kinetic. Conditioning factors as curing period, acid concentration and type (hydrochloric acid, HCl, sulfuric acid, H_2SO_4 , and acetic acid, HAc) were controlled. In experiments of acid attack analyzed by gravimetric, sulfuric acid behaved the most aggressive in all studied types of cement. However in experiments with CP-III specimens, in the first weeks of immersion in sulfuric acid, it had a mass increase. After this period, the loss of mass was intense, due the aggravating of the attack for sulfate. The nature of the acid influences strongly mortar degradation rates. The organic acid is the quickest consumed. However, for slag-mortars, the rate of acid consumption is lower in less concentrated solutions. HCl attacks faster all 28-days cured mortars than H_2SO_4 in 0.10 mol L^{-1} solutions. The effect of curing time shows differences among HCl and H_2SO_4 attack rate; with 7-day cured specimens, HCl is more rapidly consumed, but with 91-day cured specimens, H_2SO_4 is the fastest consumed. The analysis of superficial images of specimens in experiments using same pH solutions confirms the direct proportionality between the force of acid and its aggressiveness. Different behavior is also observed for mortars prepared with different cements. For short curing times, slag-cement mortars show lower rate of attack. However, when immersed in acetic acid (HAc), type III cement mortars show lower rates of attack at longer curing times, when compared to slag-cement mortars. These results show that every factor studied influenced the rate of acid attack and this restrains cement resistance generalizations.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	7
3. PARTE EXPERIMENTAL	8
3.1. MATERIAIS	8
3.2. MÉTODOS	9
4. RESULTADOS.....	16
4.1. TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DE AREIA.....	16
4.2. QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA.....	16
4.3. ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS	19
4.4. ENSAIOS ANALISADOS POR VELOCIDADE DE ATAQUE	24
4.5. ANÁLISE SUPERFICIAL DEGRADATIVA DOS CORPOS DE PROVA DOS ENSAIOS DE VELOCIDADE DE ATAQUE ÁCIDO EM SOLUÇÕES DE MESMO PH.....	34
5. DISCUSSÃO	40
5.1. QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA.....	40
5.2. ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS DE DEGRADAÇÃO ÁCIDA	42
5.3. ANÁLISES CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO ÁCIDA.....	45
6. CONCLUSÕES.....	49
7. REFERÊNCIAS.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I – PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTE NO CIMENTO PORTLAND []	1
TABELA II – PORCENTAGEM EM MASSA DE ESCÓRIA EM CIMENTO COMPOSTO.....	16
TABELA III – PORCENTAGEM EM MASSA DE ESCÓRIA REAL EM CIMENTO COMPOSTO.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND [5].....	3
FIGURA 2 – DIMENSÕES DOS CORPOS DE PROVA (CONE TRUNCADO).....	10
FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DA ESCÓRIA EM CIMENTOS COMPOSTOS	11
FIGURA 4- CÂMARA ÚMIDA PARA CURA DOS CORPOS DE PROVA	12
FIGURA 5 – TRIPLICADA DE AMOSTRAS EM ENSAIOS DE ATAQUE ÁCIDO ANALISADOS VIA GRAVIMETRIA.....	13
FIGURA 6 - ESQUEMATIZAÇÃO DE MEDIÇÃO DO CICLO EM ENSAIOS DEGRADATIVOS ANALISADOS PELA VELOCIDADE DE ATAQUE	14
FIGURA 7 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE ESCÓRIA EXTRAÍDA DE CIMENTO COMPOSTO TIPO CP-II.....	17
FIGURA 8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE ESCÓRIA EXTRAÍDA DE CIMENTO COMPOSTO TIPO CP-III.....	18
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PURA.....	19
FIGURA 10 – CORPO DE PROVA DE ARGAMASSA DEGRADADO EM ENSAIOS DE ATAQUE ÁCIDO ANALISADOS VIA GRAVIMETRIA	20
FIGURA 11 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SEMANAS. CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA TIPO CP-III CURADOS POR 28 DIAS. ÁCIDOS UTILIZADOS NA CONCENTRAÇÃO 1,0 MOL L ⁻¹ : ■ H ₂ SO ₄ , ● HCL E ▲ HAC (ÁCIDO ACÉTICO).....	21
FIGURA 12- PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SEMANAS. CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA TIPO CP-II CURADOS POR 28 DIAS. ÁCIDOS UTILIZADOS NA CONCENTRAÇÃO 1,0 MOL L ⁻¹ : ■ H ₂ SO ₄ , ● HCL E ▲ HAC (ÁCIDO ACÉTICO). MÉDIA DE TRIPLICADAS DE AMOSTRAS.....	22
FIGURA 13 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SEMANAS. CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA TIPO CP-V CURADOS POR 28 DIAS. ÁCIDOS UTILIZADOS NA CONCENTRAÇÃO 1,0 MOL L ⁻¹ : ■ H ₂ SO ₄ , ● HCL E ▲ HAC (ÁCIDO ACÉTICO). MÉDIA DE TRIPLICADAS DE AMOSTRAS.....	23
FIGURA 14 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T _{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM CIMENTO TIPO CP-II, CURADOS POR 28 DIAS E EXPOSTOS A H ₂ SO ₄ (A),	

HCL (B) E HAC (C) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. CONCENTRAÇÕES: ■ 0,10 MOL L⁻¹,
● 0,010 MOL L⁻¹ E ▲ 0,0010 MOL L⁻¹. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS..... 25

FIGURA 15 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T_{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM CIMENTO TIPO CP-III, CURADOS POR 28 DIAS E EXPOSTOS A H₂SO₄ (A), HCL (B) E HAC (C) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. CONCENTRAÇÕES: ■ 0,10 MOL L⁻¹, ● 0,010 MOL L⁻¹ E ▲ 0,0010 MOL L⁻¹. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS..... 27

FIGURA 16 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T_{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM CIMENTO TIPO CP-V, CURADOS POR 28 DIAS E EXPOSTOS A H₂SO₄ (A), HCL (B) E HAC (C) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. CONCENTRAÇÕES: ■ 0,10 MOL L⁻¹, ● 0,010 MOL L⁻¹ E ▲ 0,0010 MOL L⁻¹. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS..... 28

FIGURA 17 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T_{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM CIMENTO TIPO CP-III, CURADOS POR 7, 28 E 91 DIAS E EXPOSTOS A H₂SO₄ E HCL 0,010 MOL L⁻¹. ÁCIDOS: ■ HCL, ○ H₂SO₄. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS. 30

FIGURA 18 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T_{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA PREPARADOS COM CIMENTO TIPO CP-V, CP-II E CP-III, CURADOS POR 7, 28 E 91 DIAS, EXPOSTOS A HAC EM 0,010 MOL.L⁻¹. TIPOS DE CIMENTO: ■ CP-V, ● CP-II E ▲ CP-III. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS..... 31

FIGURA 19 - TEMPO NECESSÁRIO PARA CONSUMIR 90% (T_{90%}) DOS PRÓTONS EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DO CICLO, PARA CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM CIMENTO TIPO CP-II (A), CP-III (B) E CP-V (C), CURADOS POR 28 DIAS E EXPOSTOS A H₂SO₄ ■, HCL ▲ E HAC ● EM SOLUÇÕES DE MESMO PH=2. MÉDIA DE TRIPLICATA DE AMOSTRAS. 33

FIGURA 20 - SUPERFÍCIE DE CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-II (A) E CP-III (B) ENSAIADOS COM HAC EM PH=2. 35

FIGURA 21 - SUPERFÍCIE DE CORPO DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-V ENSAIADO COM HAC EM PH=2. 36

FIGURA 22 – SUPERFÍCIE DE CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-II (A) E CP-III (B) ENSAIADOS COM H₂SO₄ EM PH=2..... 37

FIGURA 23 - SUPERFÍCIE DE CORPO DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-V ENSAIADO COM H₂SO₄ EM PH=2. 37

FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-II (A) E CP-III (B) ENSAIADOS COM HCL EM PH=2.....	38
FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE CORPO DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO CP-V ENSAIADO COM HCL EM PH=2.....	39
FIGURA 26 - CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA DE CIMENTO COMPOSTO TIPO CP-III, CURADOS POR 28 DIAS, EXPOSTOS A ÁCIDO SULFÚRICO 1,0 MOL L ⁻¹ . ANTES DA EXPOSIÇÃO (A), APÓS 5 (B)E 10 SEMANAS DE EXPOSIÇÃO (C).....	43

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas [1], define-se cimento Portland comum como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer, uma mistura de silicatos e aluminatos de cálcio, ao qual se adiciona, durante a operação de moagem, certa quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio (gesso). O clínquer é resultado da fusão controlada dos materiais de partida do cimento, normalmente argilas e calcário. Numa temperatura de cerca de 1500 °C ocorre uma fusão parcial dos materiais de partida, processo esse chamado clinquerização, que corresponde a um estado intermediário entre a fusão e a sinterização. A mistura de silicato de cálcio e aluminato de cálcio hidratados polimerizados geram uma matriz cimentícia altamente reticulada, sendo sua característica mais importante a chamada propriedade hidráulica, dá-se o nome pasta de cimento. Ao agregar areia à pasta de cimento, denomina-se argamassa. Quando outros agregados, como por ex., britas e cascalho, são adicionados à argamassa, a mistura resultante é o concreto [2]. Os principais compostos presentes no cimento Portland estão listados na **Tabela I**.

Tabela I – Principais compostos presente no cimento portland [3]

Fórmula	Nome	Abreviações
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	silicato tricálcico	C_3S
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	β -silicato dicálcico	$\beta\text{-C}_2\text{S}$
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	aluminato tricálcico	C_3A
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.$ Fe_2O_3	ferroaluminato de cálcio	C_4AF
$2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$	ferrita de cálcio	C_2F
MgO	óxido de magnésio	M
CaO	óxido de cálcio	C
$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	gipsita	CSH_2

Os silicatos de cálcio, Ca_3SiO_5 e $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, correspondem a 75% da composição do cimento e reagem com a água formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e hidróxido de cálcio. O volume dos produtos de hidratação é maior que o dobro do cimento anidro e, conseqüentemente, enchem os espaços entre os grãos. Pontos de contato vão sendo criados à medida que se concentram os produtos da hidratação e nos últimos estágios a concentração é tal que impede a mobilidade dos grãos, tornando a pasta rígida. As principais reações de hidratação dos componentes majoritários do cimento Portland são apresentadas nas **equações 1 a 5** [2,4,5].



Os compostos presentes no cimento Portland reagem com a água, formando produtos de hidratação que possuem características de pega e fase de endurecimento. Todos os compostos presentes no clínquer são anidros. Entretanto, em contato com a água, eles são dissolvidos ou decompostos, formando produtos de hidratação. Soluções supersaturadas são formadas temporariamente; os sais são gradualmente depositados e entram em equilíbrio com os produtos formados [6].

O esquema de hidratação do cimento Portland é mostrado na **figura 1** [5]. Inicialmente, é mostrado a seção de um grão de cimento Portland poli-mineralizado. Após 10 minutos em contato com a água, parte do C_3A reage com o sulfato de cálcio em solução. Um gel de aluminato de cálcio é formado na superfície. Pequenas “lascas” de tri-aluminoferrita (AFt) estão presentes no interior do gel e na solução. Após 10 horas, a reação do C_3S produz C-S-H externo sobre o AFt, formando uma cama de cerca de $1\mu m$. Após 18 horas, a hidratação secundária do C_3A que produz AFt longos; a hidratação contínua do C_3A leva a formação do C-S-H interno.

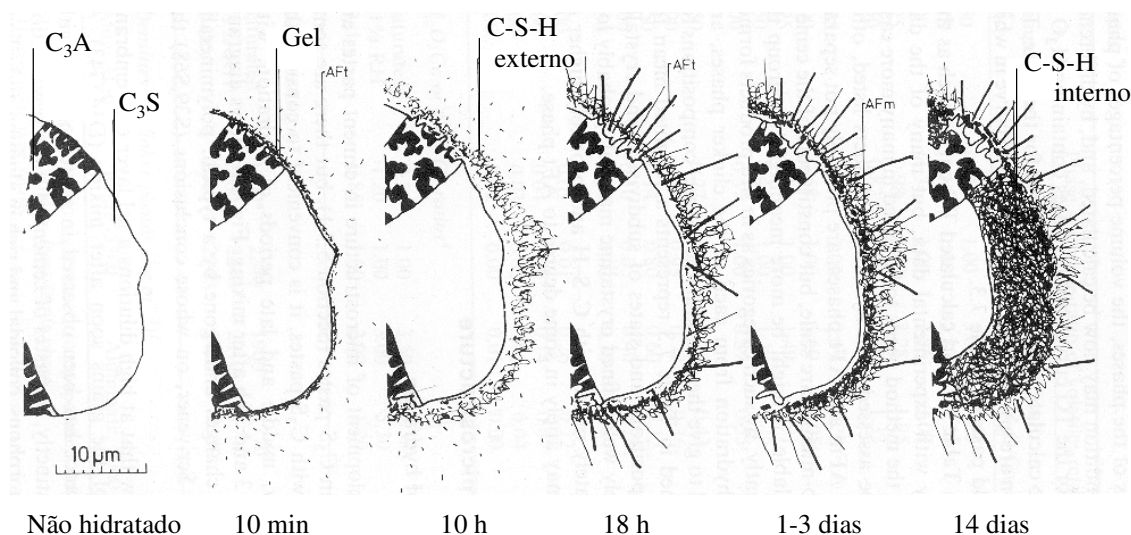


Figura 1 - Esquema de hidratação do cimento Portland [5]

Para uma dada relação água/cimento, quanto maior o período de cura maior a resistência do material a base de cimento. Sabe-se que, após 28 dias de cura, à temperatura ambiente e 100% de umidade, um material a base de cimento atingirá 85-90% da sua resistência final, que é praticamente atingida após 91 dias de cura. Após 7 dias de cura, atinge-se já 80% do valor da resistência obtido aos 28 dias [7,8]. Para os cimentos brasileiros essas variações podem ser maiores.

Cimento composto (CP-II) e de alto forno (CP-III) ¹, têm parte do clínquer substituído por 6-34 e 35-70 % (m/m), respectivamente, de escória granulada de alto forno [9,10]. A adição de escória no cimento visa, dentre outros objetivos, diminuir custos. A escória de alto forno é produzida durante a fase líquida (1350-1550°C) na produção de Ferro Gusa, pela reação de calcários e materiais ricos em SiO₂ e Al₂O₃. O resfriamento lento deste material leva à formação de cristais que não apresentam características cimentantes. Para obter a escória de alto forno com características cimentantes (material amorfo), é necessário o resfriamento rápido do material fundido, que pode ser realizado com jato de água, e reduz a temperatura a 800°C. Após secagem, este material apresenta mais de 95% de vidro em sua composição.

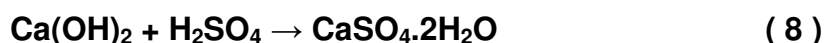
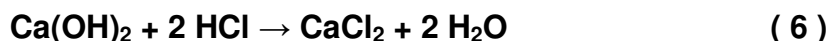
O cimento comum, CP-I, é constituído apenas por clínquer. Como este cimento não é comercializado no Brasil, adotamos como cimento comum o cimento tipo CP-V ARI (Alta Resistência Inicial). A sua composição diferencia do CP-I apenas pela substituição de 0-5 % (m/m) de material carbonático [11]. Suas reações de hidratação, inicialmente, apresentam uma maior velocidade, proporcionando uma alta resistência à compressão em curtos períodos de cura (período em que as reações de hidratação ocorrem).

O processo de hidratação do cimento resulta em um pH entre 12,5 – 13,5 na água de amassamento e os produtos de hidratação ao entrarem em contato com ambientes susceptíveis a ácidos (tubulações de esgoto industriais e/ou orgânicos, pisos de criação de animais, chuva ácida...) resultam em uma instabilidade química. As substâncias como o CO₂, SO₄⁻² e o H⁺ são freqüentemente responsáveis por abaixar o pH a valores menores que 6, considerado prejudicial aos materiais a base de cimento [4,5].

¹ para melhor discernimento entre cimentos com e sem adição de escória, os tipos CP-II e CP-III são classificados como compostos.

A resistência ao ataque químico de materiais a base de cimento é determinada principalmente por sua permeabilidade, pela alcalinidade, e pela composição química da pasta de cimento. A degradação da pasta de cimento é induzida por uma combinação de efeitos de transporte difusivo e reações químicas. As cinéticas de degradação na pasta dependem de cada um destes dois fenômenos [12].

A degradação de materiais a base de cimento por ataque ácido é causada pela reação do ácido com os produtos de hidratação do cimento, que formam sais solúveis de cálcio, como mostrado nas **equações 6 e 8**. A perda de massa é causada pela lixiviação destes produtos solúveis. Também, a formação de complexos salinos como mostrado nas **equações 7 e 9** produzem expansão desintegrando os materiais a base de cimento. O ataque ácido começa na superfície, aprofundando-se a uma extensão muito maior a medida que reage com a matriz cimentícia [5, 13,14,15].



A comparação de resistência ao ataque ácido em materiais a base de cimento sem escória e composto na literatura é limitada, mas em geral os materiais de cimento composto são considerados mais resistentes [16,17,18,19,20,21]. Sabe-se bem que o Ca(OH)_2 contido na matriz de cimento é um dos ativadores responsáveis pela a hidratação da escória [22]. A hidratação da escória consome o Ca(OH)_2 diminuindo sua quantidade dentro do material a base

de cimento, conseqüentemente, diminui a susceptibilidade desse material ao ataque ácido. Entretanto, fatores como o tipo de cimento, tipo e a concentração do ácido, idade de cura e o tempo de exposição ao ácido podem influenciar os processos químicos envolvidos [18].

De Ceukelaire [19] avaliou o efeito do ácido clorídrico 1% em corpos de prova de argamassa, curados por 28 dias, preparados com cimento comum e composto, após 2 anos de exposição ácida. Após este período longo de exposição ao ácido, os corpos de cimento composto apresentaram os melhores resultados. Contudo, o autor apontou que a literatura descreve também que a resistência de argamassa à exposição em HCl por períodos curtos é independente do tipo de cimento. Hobbs [23] mostra em seu trabalho que a resistência ao ataque ácido é mais dependente da qualidade do concreto, sendo de pouca importância o tipo do cimento que constitui o material. DeBelie et al. [16] observaram que os corpos de prova de concreto curados por 60 dias imersos em pH 5,5 de ácido láctico e acético por 4 dias, mostraram uma quantidade mais elevada de perda de massa para os corpos de prova preparados com cimento contendo escória quando comparados com corpos de prova de cimento comum. Hewayde et al. [24] estudaram perda de massa de corpos de prova de cimento composto sob ataque com H_2SO_4 . As variáveis estudadas foram relação água/cimento e área/volume e concentração do ácido. Dentre suas conclusões, nos ensaios em baixa concentração de ácido (pH=3) a perda de massa não foi significativa.

Não há disponível na literatura um método normalizado de ataque ácido em argamassa e/ou concreto de cimento Portland. Metodologias publicadas de ensaios envolvendo esse tipo de ataque são bastante divergentes. A realização de um estudo sistemático, incluindo mais de dois fatores, quanto ao ataque ácido em materiais a base de cimento Portland é desejável.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar sistematicamente o ataque ácido em argamassa, variando-se o tipo de cimento, força e concentração do ácido, tempos de cura e de exposição ao ácido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. *Confecção dos Corpos de Prova*

- Foram utilizados cimento Portland tipo CP-V (marca: Campeão®, lote: 23:09), CP-II (marca: Votoran®, lote: L-0047-1-06) e CP-III (marca: Votoran®, lote: L-0012-1-06);
- Areia lavada Pratiareia® (Mercantil Pratiareia LTDA);
- Argamassadeira elétrica Pavitest/Conteco modelo 30/10;
- Câmara úmida artesanal (carcaça de geladeira inativa com um borbulhador em água, desenvolvida pelo nosso Grupo de Físico-Química Aplicada - UNICAMP).

3.1.2. *Ensaaios via gravimetria*

- Os ácidos utilizados nos ensaios via gravimetria foram HCl (ácido clorídrico) P.A., H₂SO₄ (ácido sulfúrico) P.A. e HAc (ácido acético) P.A.;
- Potes de plástico com dimensões apropriadas (14x21x13 cm) para comportar a triplicata de amostras;
- Balança semi-analítica.

3.1.3. *Ensaaios de velocidade de ataque*

- Para os ensaios de velocidade de ataque utilizou-se os mesmos ácidos do item anterior;
- pH-metro digital Tecnal® MB10;
- Agitador magnético;
- Cronômetro comum;
- Estéreo-microscópio Leica® modelo MZ 12.5.

3.1.4. Caracterização da escória quantizada

- Difratorômetro de raio X – Shimadzu XRD-7000
- Balança analítica.

3.2. Métodos

Diferentes tipos de cimento Portland foram usados: CP-II, CP-III e CP-V. Os corpos de prova de argamassa foram preparados usando areia natural lavada com tamanho médio de partículas quantificada de $425 \pm 30 \mu\text{m}$.

3.2.1. Confeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram confeccionados utilizando uma relação cimento/areia 1:3, de acordo com a norma brasileira NBR 7215 - "Cimento portland – Determinação de resistência à compressão" [25]. A relação água/cimento utilizada foi de 0,48 [26]. Os corpos de prova foram preparados com dimensões (cone truncado: 45,5 mm base menor, 69,0 mm base maior e 72,0 mm altura) que proporcionassem uma superfície representativa com uma relação área/volume baixa, de aproximadamente 0,4, como mostra a **figura 2**. Os corpos de prova foram curados com umidade relativa do ar de 99% e $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7, 28 ou 91 dias. Os ensaios de velocidade de ataque e gravimétrico foram realizados em triplicata de amostras, totalizando 246 corpos de prova.



Figura 2 – Dimensões dos corpos de prova (cone truncado)

3.2.2. Quantificação e caracterização de escória do cimento composto utilizado

A quantificação da escória, presente nos cimentos compostos utilizados foi realizada através da dissolução do clínquer. Dentre os seis métodos de quantificação estudados por Luke e Glasser [27] o escolhido foi o que se utiliza EDTA na dissolução por apresentar melhor eficiência, segundo os autores. O método também possibilita a quantificação de escória utilizando como amostra cimento hidratado. Viabilizando a quantificação em corpos de prova ou em amostras originárias de estruturas enrijecidas.

Uma solução estoque foi preparada contendo $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 . 125 mL dessa solução foi transferida para um Erlenmeyer com 12,5 mL de uma solução 1:1 trietanolamina:água e 125 mL de água destilada. O pH foi ajustado à $11,6 \pm 0,1$ com $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Um amostra de cimento composto (CP-II ou CP-III) de 0,2500g foi adicionada lentamente ao erlenmeyer sob agitação constante a fim de evitar aglomerados. A agitação se procedeu por 30 minutos, depois a solução foi filtrada em um funil Gooch nº4 com papel de filtro de micro fibra de vidro tipo A. Antes da utilização do papel, ele foi seco a 105°C e pesado. O resíduo foi lavado sete vezes, cada uma com cerca de 20 mL de água deionizada e três vezes, com cerca de 20 mL de metanol. Depois o resíduo foi seco na estufa à 105°C até atingir massa constante e por fim mediu sua massa com uma balança analítica. A **figura 3** mostra um esquema representativo do método aplicado. Os ensaios foram realizados em triplicata. A caracterização dos resíduos foi realizada por difratometria de raios X.

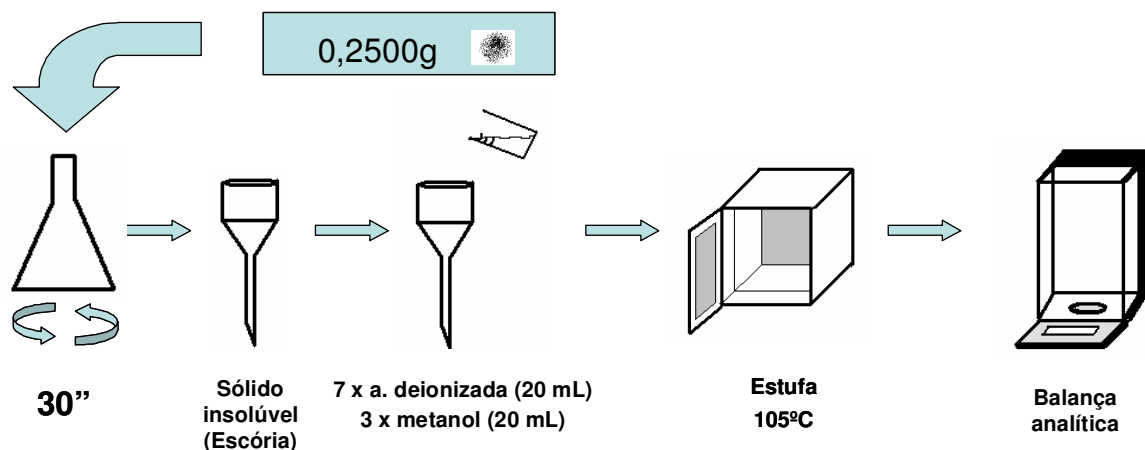


Figura 3 – Esquema representativo do método de quantificação da escória em cimentos compostos

3.2.3. Análise gravimétrica dos corpos de prova degradados

Após a confecção dos corpos de prova, de acordo com o item **3.2.1**, os corpos de prova foram desmoldados após 24 h. A cura dos mesmos se procedeu em uma câmara úmida desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa,

A **figura 4** mostra o sistema de borbulhamento de ar em água que foi adaptado na parte inferior da câmara para obter uma atmosfera saturada em água, cerca de 99% de umidade relativa. Utilizou-se um higrômetro para essa medição.



Figura 4- Câmara úmida para cura dos corpos de prova

Após o período de cura e antes de cada ensaio os corpos de prova foram deixados imersos em água por 24h até a saturação. Os corpos de prova curados por 28 dias foram expostos por imersão aos ácidos clorídrico, sulfúrico ou acético em concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 10 semanas com renovação das soluções semanalmente. Foi utilizado 1 L das respectivas soluções em cada renovação objetivando sempre um excesso de prótons. O pH das soluções após uma semana de exposição aos corpos de prova foi avaliado. Os ensaios se procederam em triplicata de amostras como mostra a **figura 5**.



Figura 5 – Triplicata de amostras em ensaios de ataque ácido analisados via gravimetria.

As medidas e porcentagens de perda de massa foram realizadas a cada renovação de solução ácida em uma balança semi-analítica. A porcentagem de perda de massa foi medida em relação ao respectivo corpo de prova. Ao retirar o corpo de prova do meio agressivo, para medir sua massa, secou-se padronizadamente o excesso de solução. Rolou-se cada corpo de prova sobre um pano 4 vezes, sistematicamente antes das medições. Logo após a medição, o corpo de prova foi imerso novamente à respectiva solução ácida renovada.

3.2.4. Cinéticas de degradação dos corpos de prova

Os corpos de prova, curados por 7, 28 ou 91 dias, foram imersos em soluções de ácido sulfúrico, clorídrico ou acético nas concentrações de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se um cronômetro para medir o tempo necessário de consumo médio de 90 % dos prótons ($t_{90\%}$), ou seja, o tempo necessário para aumentar em uma unidade o pH da solução ácida. Este tempo foi chamado de **ciclo**. Um pH-metro digital foi utilizado para medir essa variação de pH. A **figura 6** esquematiza o método utilizado para a obtenção de um ciclo.

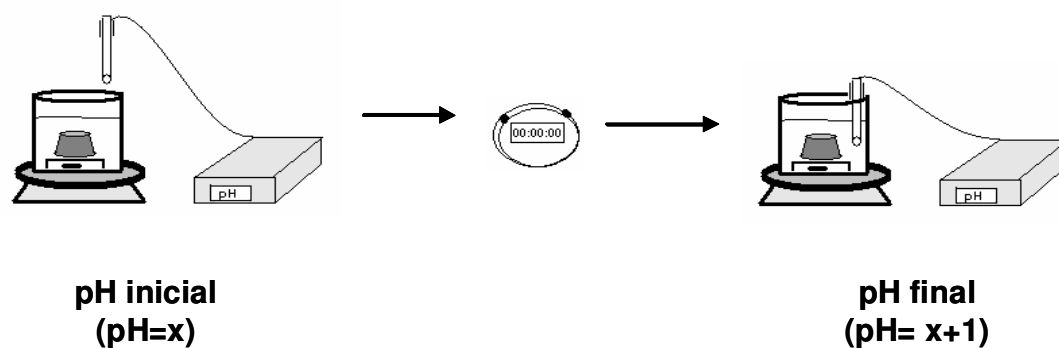


Figura 6 - Esquematização de medição do ciclo em ensaios degradativos analisados pela velocidade de ataque.

Utilizou-se um agitador magnético com um suporte vazado (possibilitando uma maior área de ataque) para o corpo de prova, obtendo uma melhor homogeneidade do sistema. Ao imergir o corpo de prova na solução ácida o pH inicial era anotado, exemplo $\text{pH}_{\text{inicial}} = X$. Inicia-se a contagem do tempo até que o pH da solução ácida aumente em uma unidade, $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} = 1$. As cinéticas de degradação foram obtidas após 10 ciclos, todos em triplicata de amostra, sendo que ao final de cada ciclo a solução era renovada. Os ensaios se procederam a temperatura ambiente. Utilizou-se agitação magnética constante (rotação do 'peixinho' $\sim 400 \text{ rpm}$) ao longo dos ensaios.

Os ensaios degradativos analisados pela cinética química com soluções ácidas de mesmo pH (pH=2) foram realizados com a mesma metodologia apresentada em triplicata de amostras. Após a realização destes fez-se a análise superficial dos corpos de prova (item **4.5**).

4. RESULTADOS

4.1. Tamanho médio de partículas de areia

Para confecção dos corpos de prova utilizou-se areia lavada. O tamanho médio de partículas é de $425 \pm 50 \mu\text{m}$ (módulo de finura 2,43). O tamanho médio de partículas foi calculado utilizando uma seqüência de peneiras dispostas a permitir um gradiente de tamanho de grãos. As medidas das peneiras utilizadas foram: 1000, 600, 500, 450, 425, 400, 350 e 300 μm , nesta ordem. Após 10 minutos no peneirador, dividiu-se a massa de areia retida em cada peneira pela massa média de grãos da respectiva peneira, obtendo uma média de número de grãos presente em cada peneira. Utilizando uma média ponderada, obteve-se o tamanho médio de partículas de areia.

4.2. Quantificação e caracterização de escória

O processo de quantificação de escória foi realizado conforme descrito no **item 3.2.2**. Os valores médios de escória em porcentagem (m/m) para a triplicata de ensaios se encontram na **Tabela II**.

Tabela II – Porcentagem em massa de escória em cimento composto

Tipo de cimento composto	Porcentagem (m/m) de escória
CP-II	28 ± 2
CP-III	$67,1 \pm 0,5$

A escória foi caracterizada por difratometria de raios X. As **figuras 7 e 8** mostram os difratogramas da escória extraída dos cimentos tipo CP-II e CP-III respectivamente.

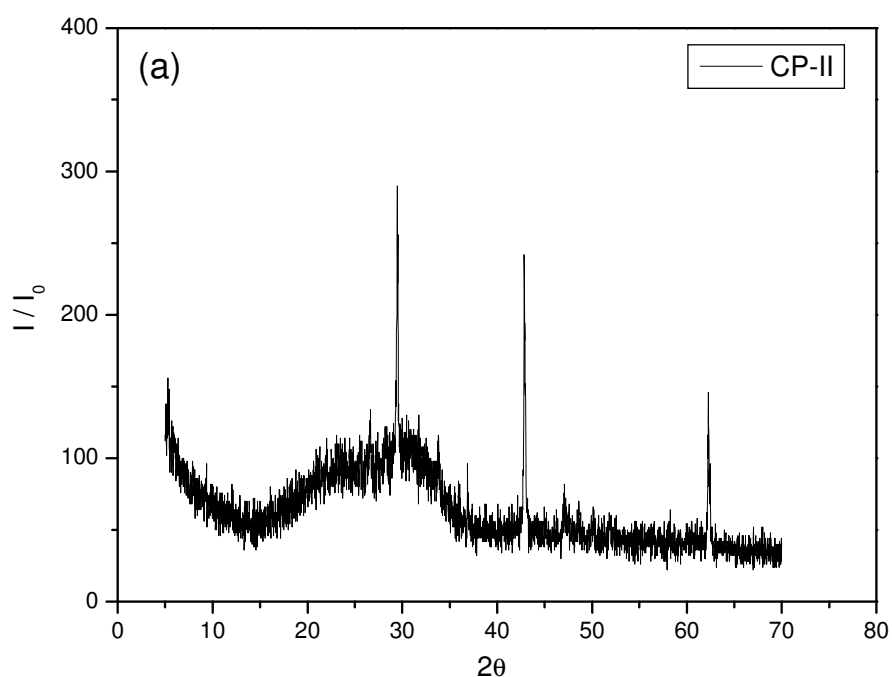


Figura 7 - Difratograma de Raios X de escória extraída de cimento composto tipo CP-II.

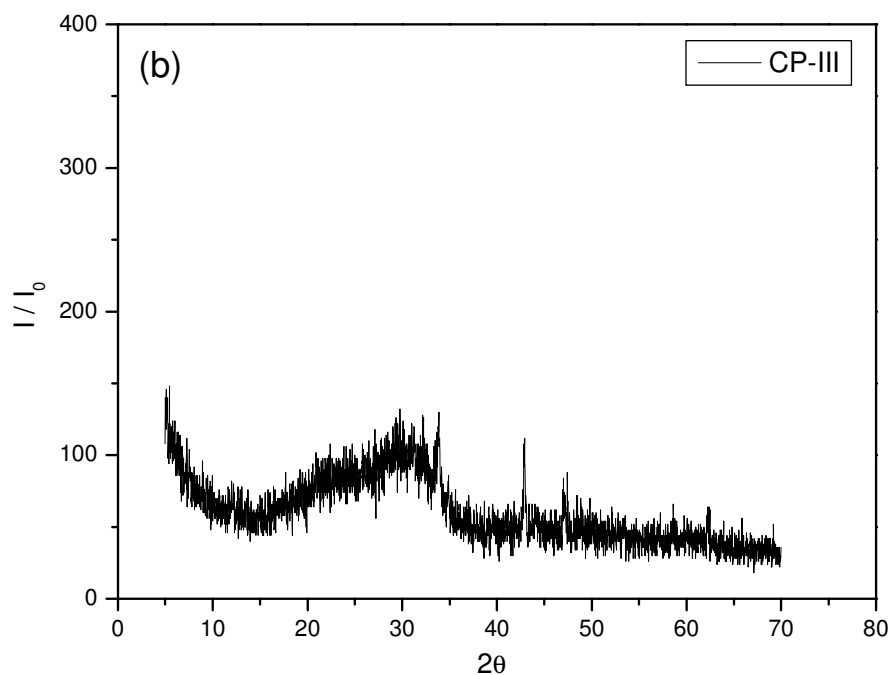


Figura 8 – Difratoograma de Raios X de escória extraída de cimento composto tipo CP-III.

Obteve-se um difratograma de raio X para escória de alto forno pura (Companhia Siderúrgica de Tubarão – CST, Vitória-ES), para comparar com os difratogramas das escórias extraídas dos cimentos compostos. A **figura 9** apresenta o difratograma da escória pura.

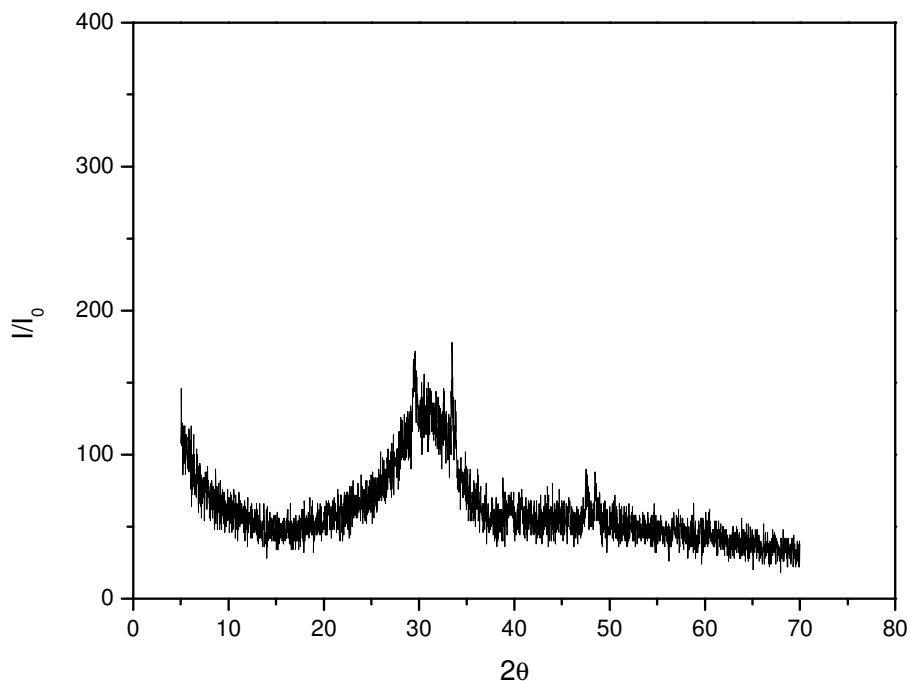


Figura 9 - Difratoograma de Raios X de escória de alto-forno pura.

4.3. Ensaio gravimétricos

As **figuras 11, 12 e 13** mostram a perda de massa dos corpos de prova de argamassa em função do tempo de exposição à solução ácida. Observa-se que tanto nos cimentos compostos, CP-III (**Figura 11**) e CP-II (**Figura 12**), quanto no cimento sem escória, CP-V (**Figura 13**), o ácido sulfúrico se apresentou o mais agressivo. Após 10 semanas de exposição a este ácido, com renovações semanais, a perda de massa dos corpos de prova foi por volta de 90%. Essa porcentagem é em relação ao corpo de prova antes do ataque. Durante o ataque a argamassa é degradada e a areia constituinte do corpo de prova é decantada conforme a **figura 10** ilustra.



Figura 10 – Corpo de prova de argamassa degradado em ensaios de ataque ácido analisados via gravimetria

Fez-se a medição de pH da solução ácida antes e ao final de cada semana com papel de pH universal. Não foi observado diferença de cor entre as duas medições, confirmando um excesso de H^+ presente na solução.

4.3.1. Influência do ácido em corpos de argamassa de CP-III

Os corpos de prova de argamassa de cimento composto tipo CP-III imersos no ácido sulfúrico tiveram um aumento significativo de massa nas primeiras cinco semanas, como mostrado na **figura 11**. Verifica-se após a 5ª semana de imersão em ácido sulfúrico, perda de massa acentuada. Porém a variação de massa após a 6ª semana diminui devido ao aumento da relação área/volume do corpo de prova como mostrado na **figura 26 c**.

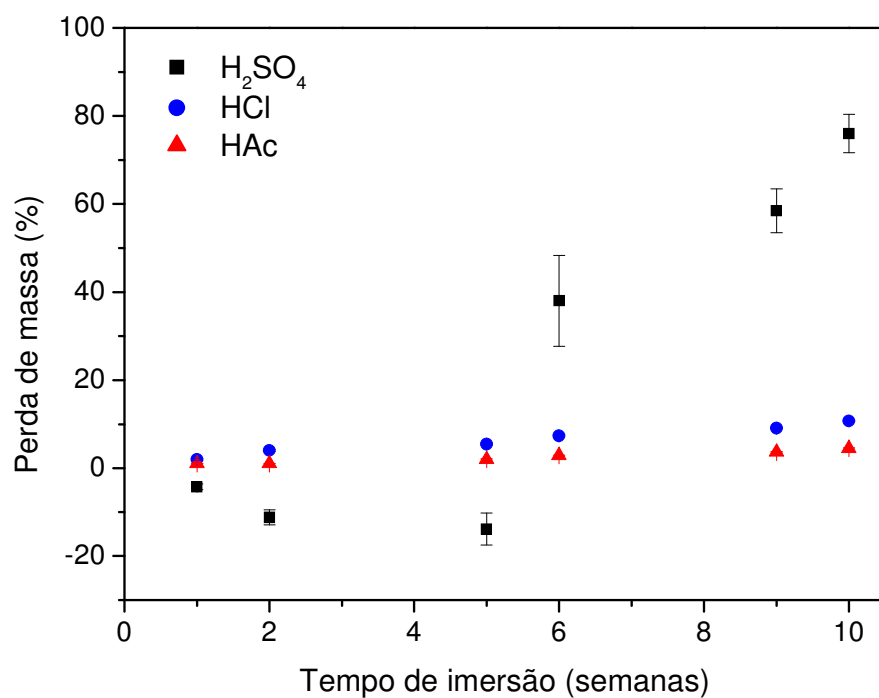


Figura 11 - Porcentagem de perda de massa em função do tempo de imersão em semanas. Corpos de prova de argamassa tipo CP-III curados por 28 dias. Ácidos utilizados na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: ■ H_2SO_4 , ● HCl e ▲ HAc (ácido acético).

4.3.2. Influência do ácido em corpos de argamassa de CP-II e CP-V

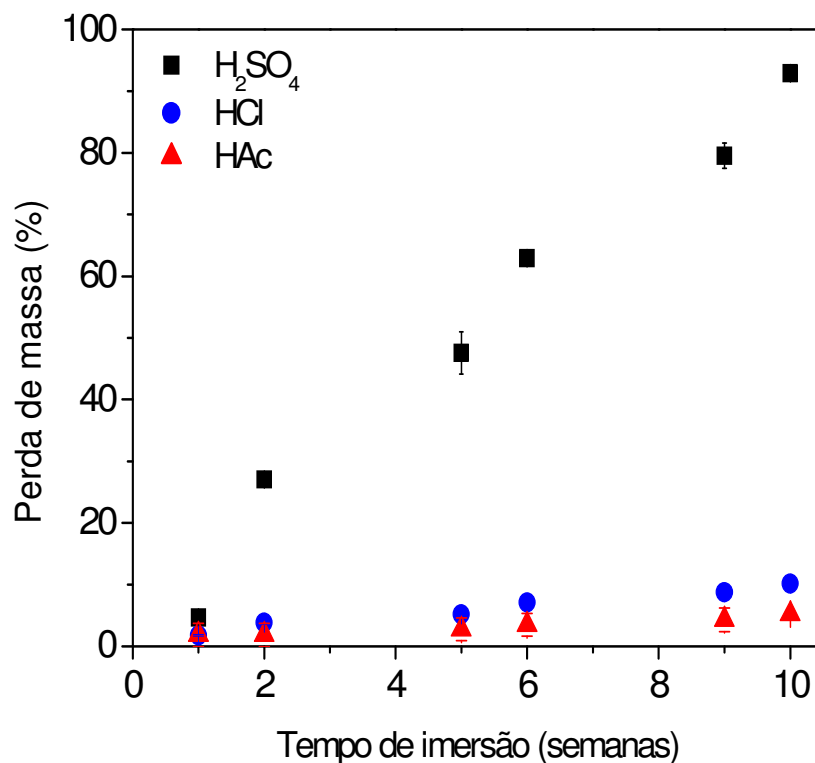


Figura 12- Porcentagem de perda de massa em função do tempo de imersão em semanas. Corpos de prova de argamassa tipo CP-II curados por 28 dias. Ácidos utilizados na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: ■ H_2SO_4 , ● HCl e ▲ HAc (ácido acético). Média de triplicadas de amostras.

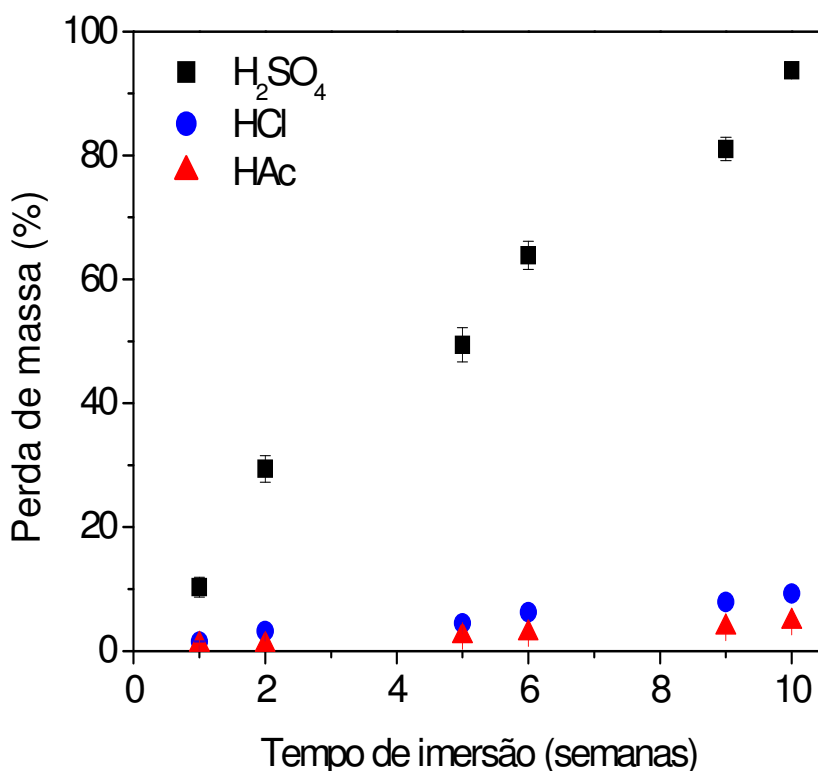


Figura 13 - Porcentagem de perda de massa em função do tempo de imersão em semanas. Corpos de prova de argamassa tipo CP-V curados por 28 dias. Ácidos utilizados na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: ■ H_2SO_4 , ● HCl e ▲ HAc (ácido acético). Média de triplicadas de amostras.

Os ensaios realizados com cimento composto CP-II, baixa porcentagem de escória, e CP-V, ausência de escória, obtiveram resultados semelhantes. Como observado nas **figuras 12 e 13**, a perda de massa dos corpos imersos em ácido sulfúrico foi mais intensa. Os ensaios com os ácidos clorídrico e acético mostraram porcentagem de perda de massa semelhante, sendo que o HCl apresenta uma tendência a maior agressividade.

Na metodologia utilizada para medir a perda de massa dos corpos de prova, o intervalo de tempo entre uma medida e outra, foi de uma semana. Com essa variação de tempo não foi observado aumento de massa para CP-V e CP-II.

4.4. Ensaio analisado por velocidade de ataque

4.4.1. *Influência da concentração do ácido em cimento com e sem escória*

Cimento com escória (composto):

A **figura 14** mostra os resultados do ataque ácido em argamassas preparadas com cimento tipo CP-II, curadas por 28 dias, expostas aos diferentes ácidos em diferentes concentrações. As **figuras 14 a e b** mostram que quanto mais concentrado o H_2SO_4 e HCl , maior o tempo de consumo dos prótons, o que é um resultado esperado. Porém, este comportamento não é observado com o HAc como mostrado na **fig. 3.c**. Neste caso, na concentração $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ o ciclo (tempo necessário para consumir cerca de 90% dos prótons em solução) se apresenta mais lento do que na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Inesperadamente, a velocidade de consumo de ácido é diminuída em mais de uma ordem de grandeza para os ácidos fortes quando comparado com HAc a $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

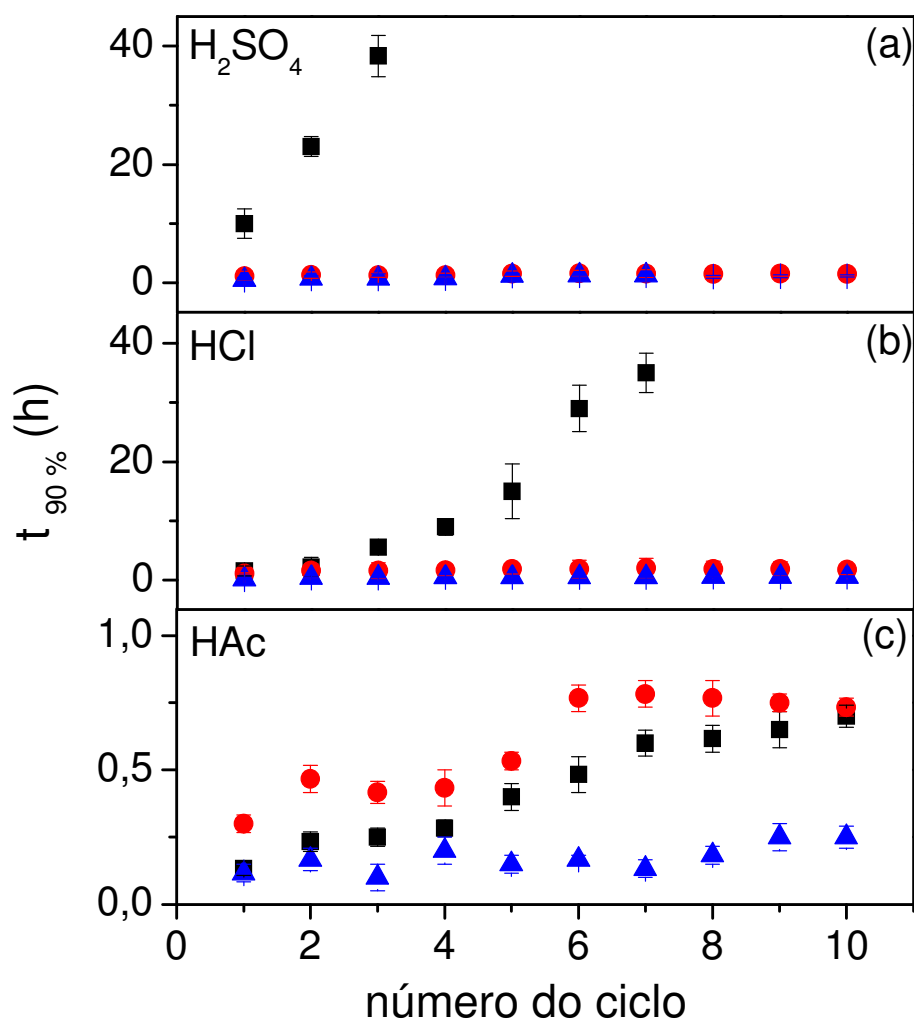


Figura 14 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa com cimento tipo CP-II, curados por 28 dias e expostos a H_2SO_4 (a), HCl (b) e HAc (c) em diferentes concentrações. Concentrações: ■ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, ● $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e ▲ $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$. Média de triplicata de amostras.

Figura 15 mostra os resultados do ataque ácido em argamassas preparadas com cimento tipo CP-III, curadas por 28 dias, expostas a diferentes ácidos em diferentes concentrações. Observa-se um comportamento semelhante ao observado para argamassas de CP-II. Contudo, a velocidade de consumo de prótons em solução para concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ é menor em H_2SO_4 para CP-II.

Igualmente para o CP-III, o consumo de ácido é diminuída em mais de uma ordem de grandeza para os ácidos fortes quando comparado com HAc a $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

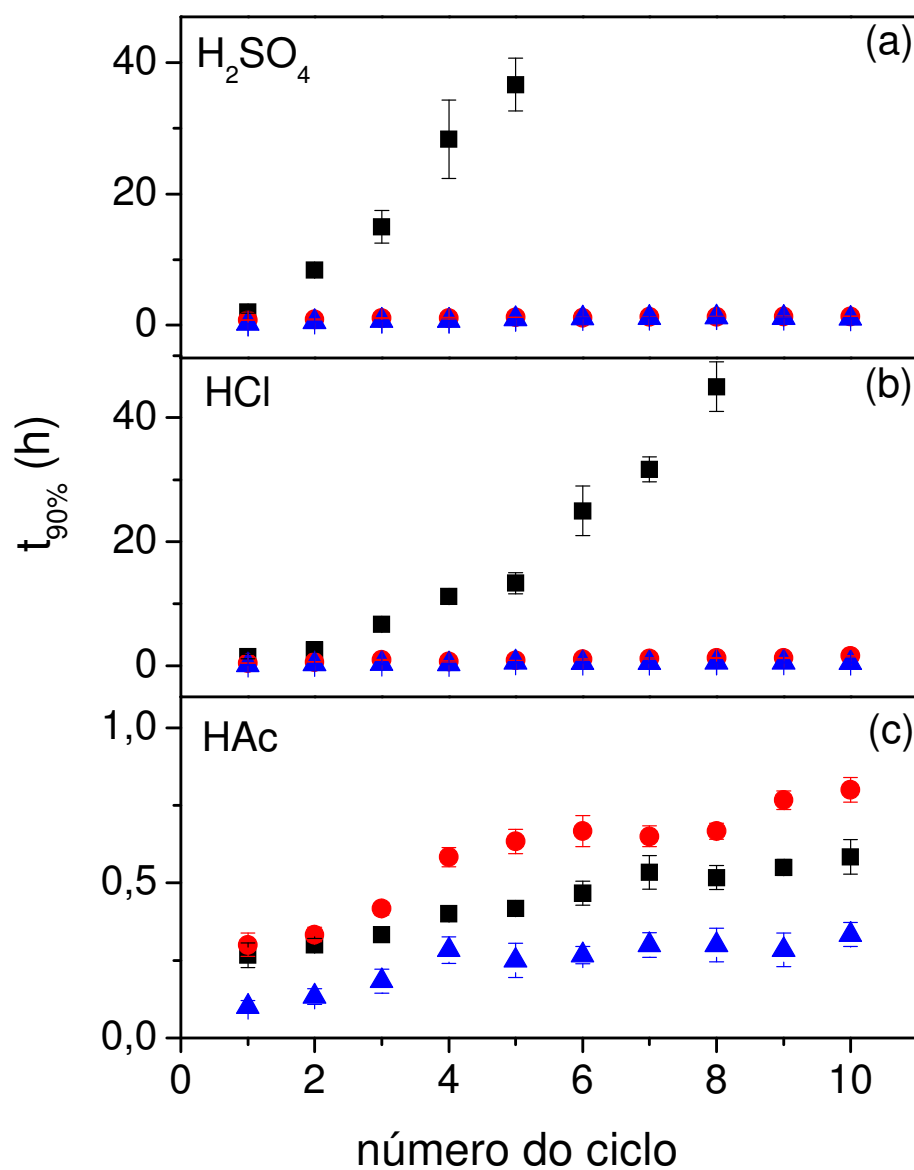


Figura 15 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa com cimento tipo CP-III, curados por 28 dias e expostos a H_2SO_4 (a), HCl (b) e HAc (c) em diferentes concentrações. Concentrações: ■ 0,10 mol L^{-1} , ● 0,010 mol L^{-1} e ▲ 0,0010 mol L^{-1} . Média de triplicata de amostras.

Cimento sem escória (comum):

A **figura 16** mostra os resultados do ataque ácido em argamassas preparadas com cimento tipo CP-V, curadas por 28 dias, expostas em diferentes ácidos em diferentes concentrações. A velocidade de consumo de próton inversa entre 0,010 e 0,10 mol L⁻¹ em HAc (**Figura 14 c e Figura 15 c**), não foi observada para o cimento tipo CP-V.

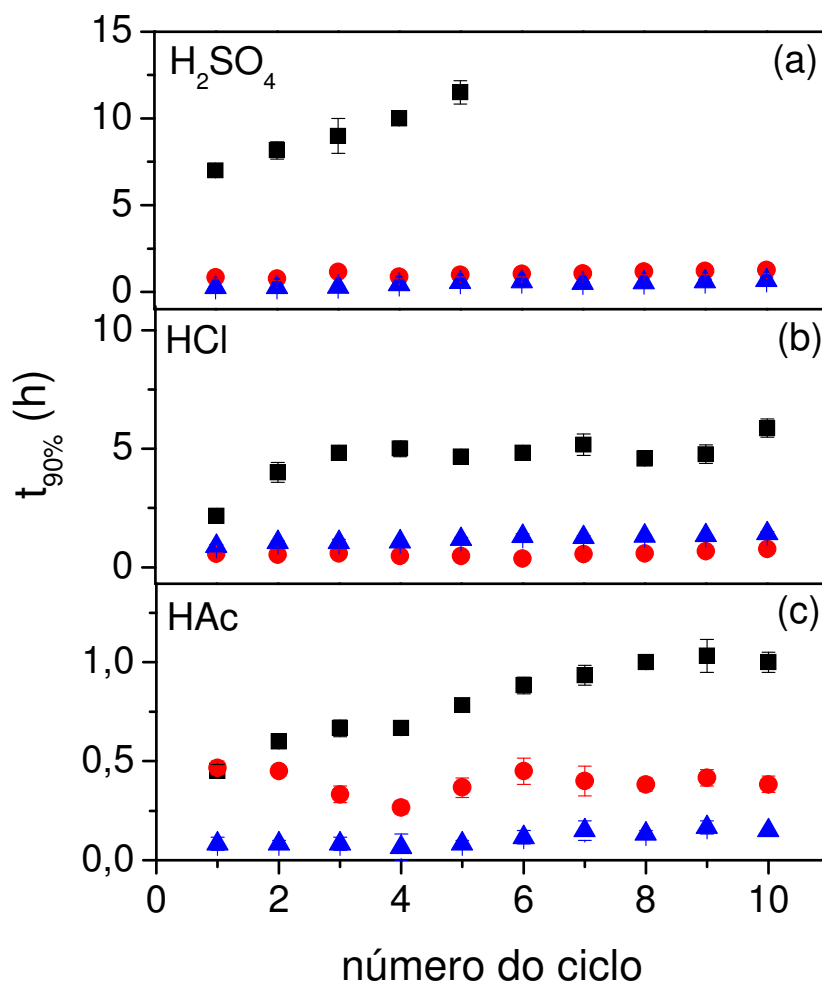


Figura 16 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa com cimento tipo CP-V, curados por 28 dias e expostos a H₂SO₄ (a), HCl (b) e HAc (c) em diferentes concentrações. Concentrações: ■ 0,10 mol L⁻¹, ● 0,010 mol L⁻¹ e ▲ 0,0010 mol L⁻¹. Média de triplicata de amostras.

4.4.2. Influência do tempo de cura à resistência ao ataque ácido

A **figura 17** mostra os resultados para o ataque ácido em argamassas preparadas com cimento tipo CP-III, expostas em H_2SO_4 e HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes tempos de cura. Um decréscimo na velocidade do ataque ácido é observado com o aumento do tempo de cura. Em vários ciclos, em todas as idades de cura, os pontos das médias de triplicatas e/ou suas barras de erros se coincidem, não apresentando diferença significativa entre o $t_{90\%}$ dos ácidos utilizados.

A **figura 18** mostra os resultados do ataque ácido em argamassas preparadas com diferentes cimentos, expostas em HAc $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes tempos de cura. A velocidade das reações é similar para os três tipos de cimento e a reação é mais lenta para corpos curados por 91 dias, como esperado. Para períodos curtos de cura, argamassas de cimento composto mostraram um comportamento degradativo mais lento. Para corpos de CP-V curados por 91 dias, apresentou-se um leve aumento de resistência, a princípio diferindo do comportamento esperado. Entre os corpos de argamassa de cimentos composto, quanto maior a concentração de escória, menor a velocidade do ataque, como esperado.

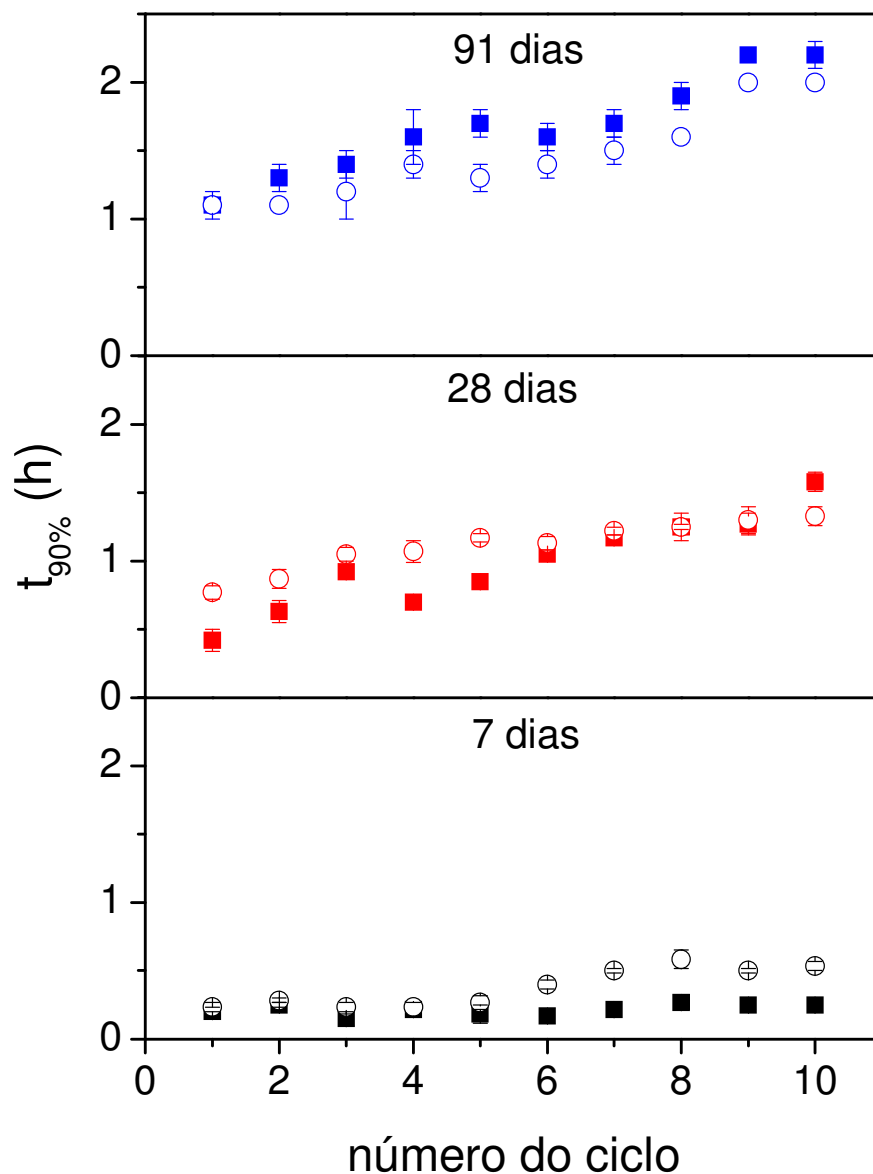


Figura 17 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa com cimento tipo CP-III, curados por 7, 28 e 91 dias e expostos a H_2SO_4 e HCl 0,010 mol L⁻¹. Ácidos: ■ HCl, ○ H_2SO_4 . Média de triplicata de amostras.

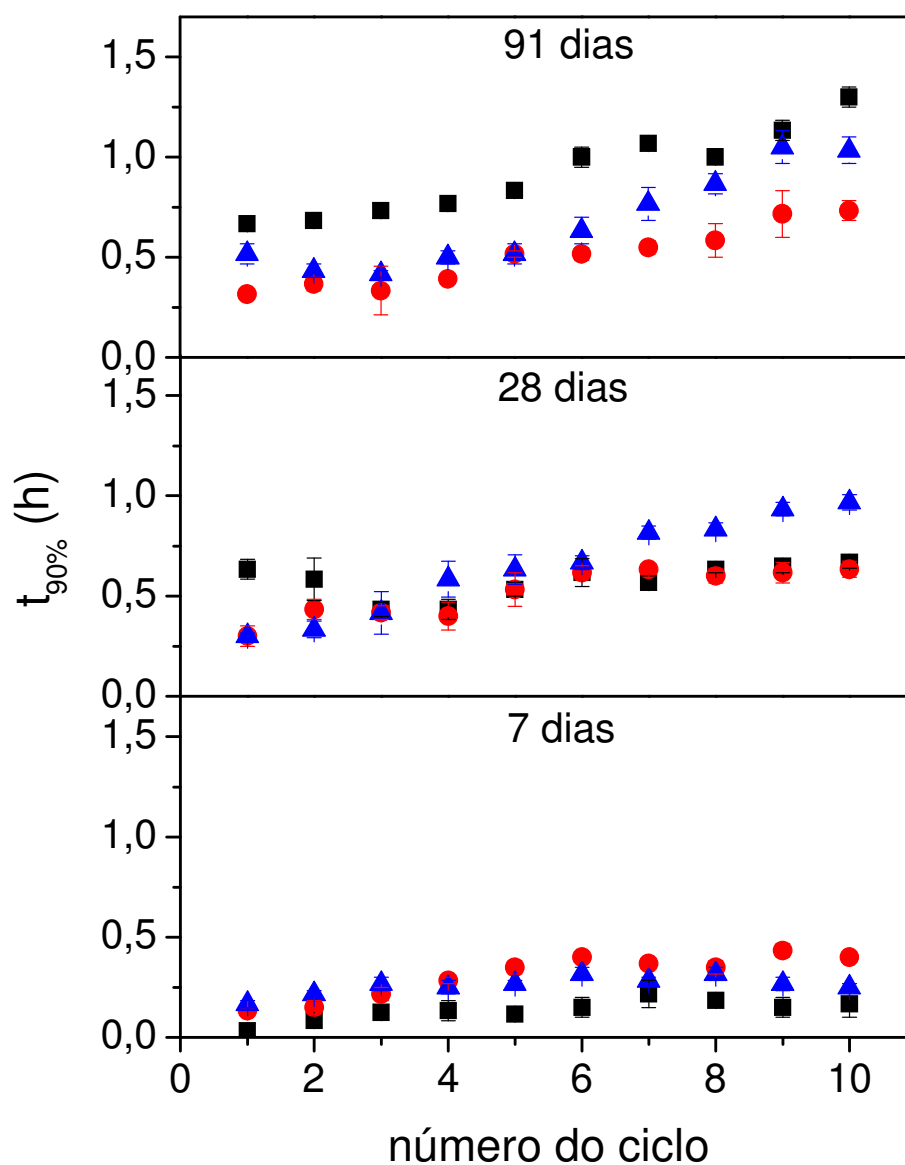


Figura 18 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa preparados com cimento tipo CP-V, CP-II e CP-III, curados por 7, 28 e 91 dias, expostos a HAc em $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Tipos de cimento: ■ CP-V, ● CP-II e ▲ CP-III. Média de triplicata de amostras.

4.4.3. Comportamento em soluções de mesmo pH

Cada ácido apresenta uma constante de acidez intrínseca. Assim, após os resultados dos ensaios de degradação ácida via análise cinética utilizando soluções ácidas de mesma concentração, viu-se a necessidade para melhor esclarecimento dos mesmos realizar ensaios cinéticos utilizando soluções com mesmo pH, ou seja, mesma quantidade de prótons presente em solução. A **figura 19** mostram os resultados obtidos para os ensaios de degradação ácida via análise cinética em soluções de pH=2.

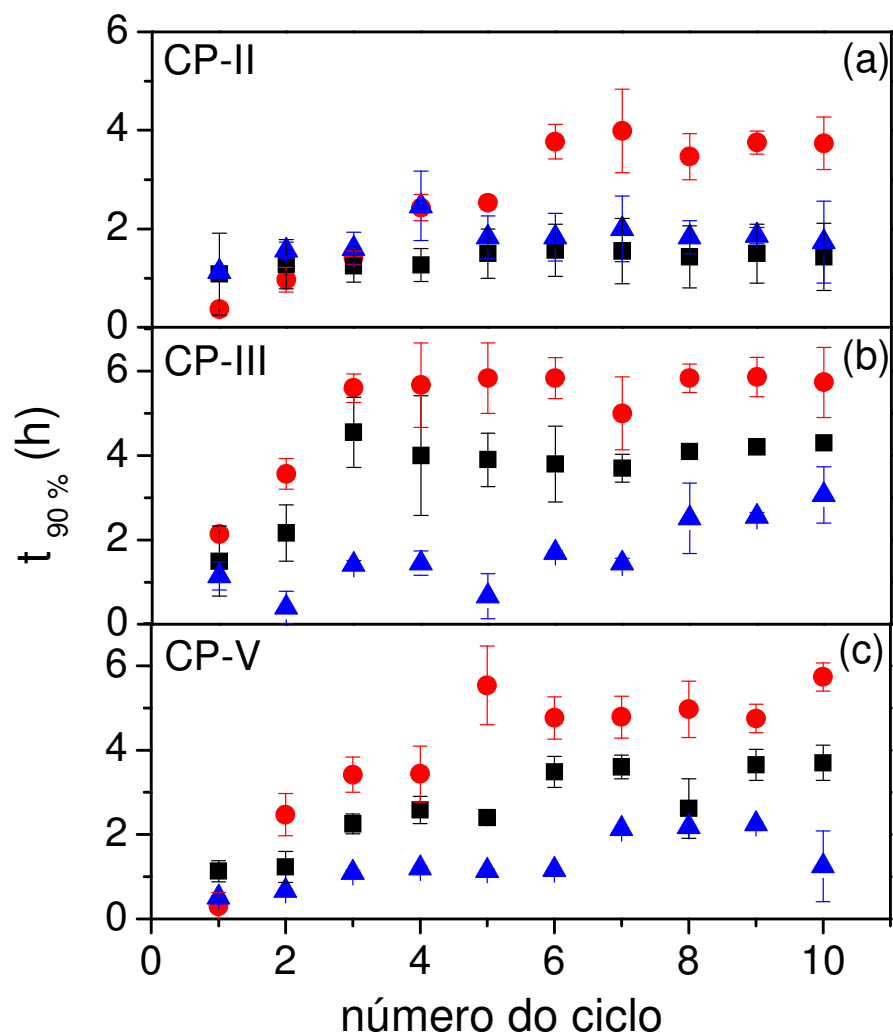


Figura 19 - Tempo necessário para consumir 90% ($t_{90\%}$) dos prótons em solução em função do número do ciclo, para corpos de prova de argamassa com cimento tipo CP-II (a), CP-III (b) e CP-V (c), curados por 28 dias e expostos a H_2SO_4 ■, HCl ▲ e HAc ● em soluções de mesmo pH=2. Média de triplicata de amostras.

4.5. Análise superficial degradativa dos corpos de prova dos ensaios de velocidade de ataque ácido em soluções de mesmo pH

Após a realização dos ensaios degradativos via análise cinética utilizando soluções de mesmo pH, os corpos de prova foram secos ao ambiente por 7 dias. A ratificação da degradação da superfície dos corpos de prova após os ensaios foi investigada utilizando um estéreo-microscópio. Com uma câmera acoplada a um microcomputador, capturou-se imagem (escala em micrômetros) da superfície do corpo de prova degradado para comparar a agressividade entre os ácidos em diferentes tipos de cimento.

Pode-se observar que os corpos de prova de argamassa de cimento composto e comum expostos em ácido acético não apresentaram degradação visível em sua superfície, podendo notar os poros da superfície dos corpos de prova intactos, mostrados nas **figuras 20 e 21**. As **figuras 22 e 23** mostram a superfície dos corpos de prova de argamassa de cimento composto e comum, respectivamente, ensaiados com solução de ácido sulfúrico. Nestes corpos de prova podemos observar comparativamente com os corpos de prova expostos em ácido acético uma degradação de suas superfícies. Pode-se verificar o aparecimento dos grãos de areia mais intensamente, ou seja, confirmando a agressividade maior do ácido sulfúrico comparado com ácido acético mesmo em pH iguais.

Observando as imagens das superfícies dos corpos de prova de argamassa de cimento composto e comum ensaiados com ácido clorídrico, **figuras 24 e 25** respectivamente, pode-se notar uma degradação superficial mais intensa quando comparados com o ácido sulfúrico e conseqüentemente com o HAc. Além da grande exposição superficial dos grãos de areia dos corpos de prova, os poros observados não apresentam uma forma esférica originária da cura. Confirmando a agressividade maior do HCl em ensaios analisados pela velocidade de ataque.

No entanto, pode-se observar nas **figuras 24 a e 22 a**, uma semelhança degradativa superficial dos corpos de prova de cimento tipo CP-II ensaiados com HCl e H₂SO₄, respectivamente. Confirmando a não diferença significativa de velocidade de ataque para esse dois ácidos em CP-II para ensaios cinéticos de mesmo pH [**Figura 19 (a)**].

4.5.1. Superfície de corpos de prova de argamassa ensaiados com ácido acético

As **figuras 20 e 21** mostram as superfícies de corpos de prova de cimento com e sem escória degradadas em ensaios analisados pela velocidade de ataque ácido utilizando soluções de HAc em pH=2.

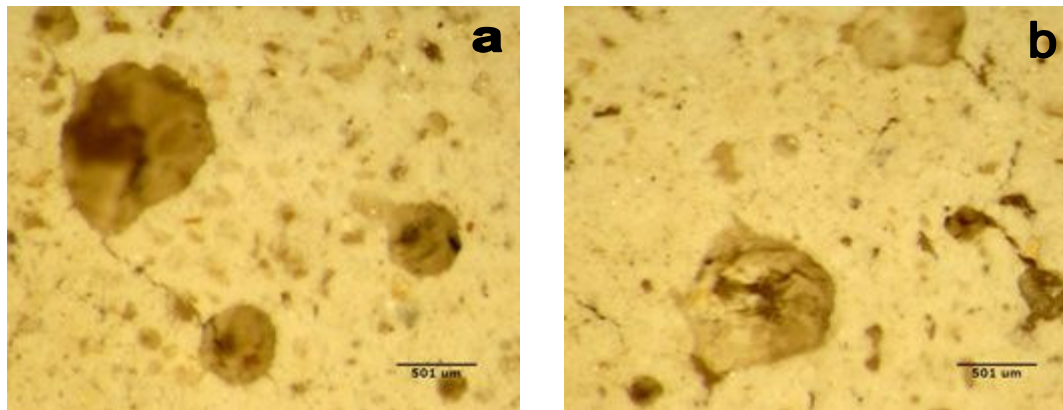


Figura 20 - Superfície de corpos de prova de argamassa de cimento CP-II (a) e CP-III (b) ensaiados com HAc em pH=2.

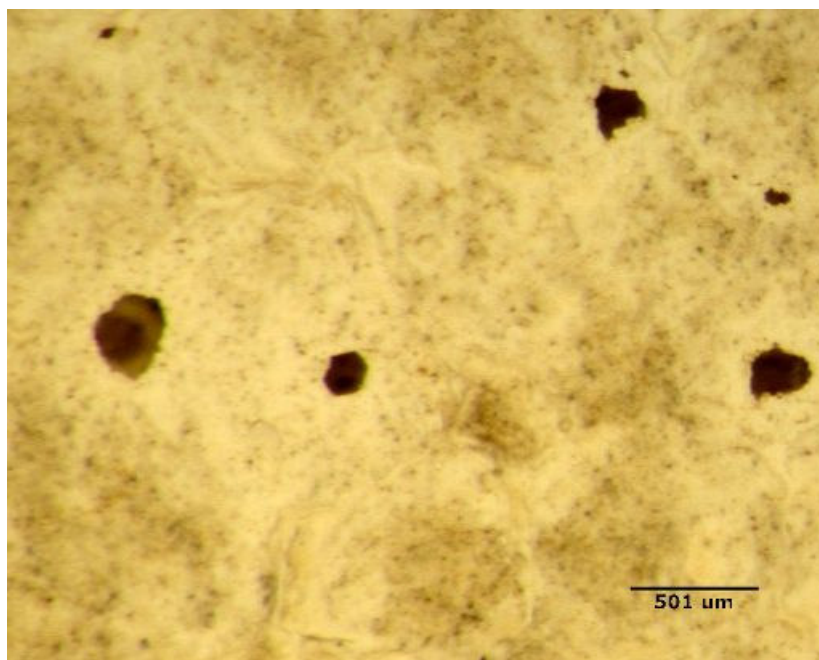


Figura 21 - Superfície de corpo de prova de argamassa de cimento CP-V ensaiado com HAc em pH=2.

4.5.2. Superfície de corpos de prova de argamassa ensaiados com ácido sulfúrico

As **figuras 22 e 23** mostram as superfícies de corpos de prova de cimento com e sem escória degradadas em ensaios analisados pela velocidade de ataque ácido utilizando soluções de H_2SO_4 em pH=2.

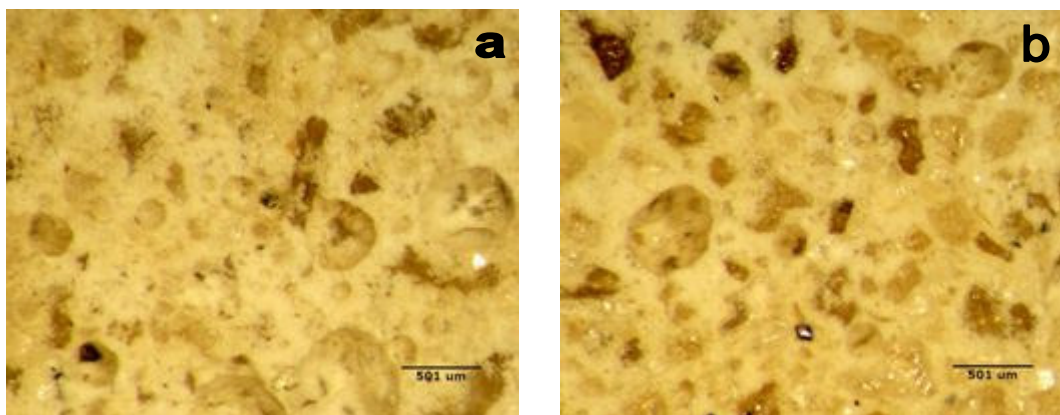


Figura 22 – Superfície de corpos de prova de argamassa de cimento CP-II (a) e CP-III (b) ensaiados com H_2SO_4 em $\text{pH}=2$.



Figura 23 - Superfície de corpo de prova de argamassa de cimento CP-V ensaiado com H_2SO_4 em $\text{pH}=2$.

4.5.3. Superfície de corpos de prova de argamassa ensaiados com ácido clorídrico

As **figuras 24 e 25** mostram as superfícies de corpos de prova de cimento com e sem escória degradadas em ensaios analisados pela velocidade de ataque ácido utilizando soluções de HCl em pH=2.

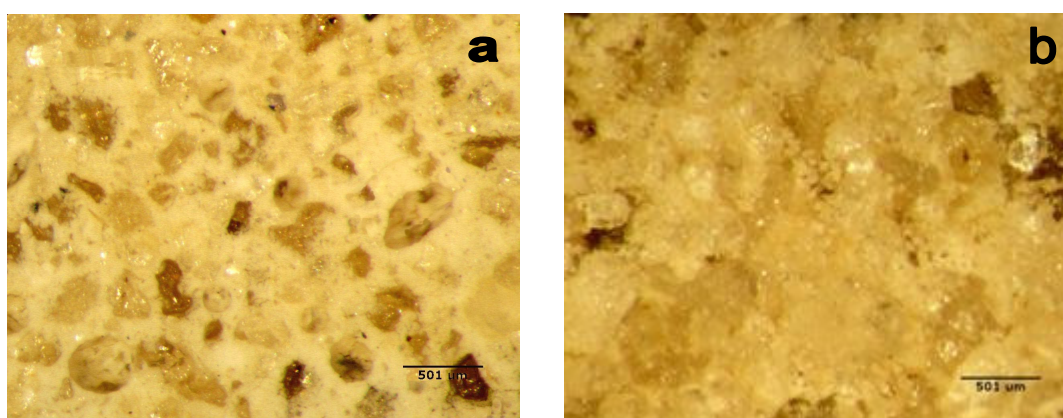


Figura 24 - Superfície de corpos de prova de argamassa de cimento CP-II (a) e CP-III (b) ensaiados com HCl em pH=2.

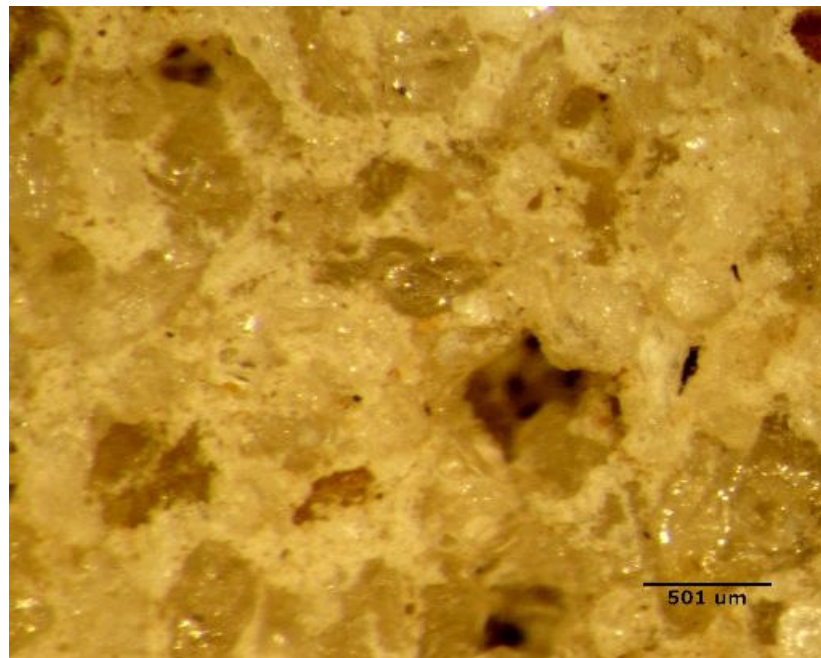


Figura 25 - Superfície de corpo de prova de argamassa de cimento CP-V ensaiado com HCl em pH=2.

5. DISCUSSÃO

5.1. Quantificação e caracterização de escória

A escória granulada de alto forno por se tratar de um material amorfo espera-se um difratograma com uma banda larga por volta de 20 a 30° em valor de 2θ . No difratograma da escória extraída do cimento CP-II (**figura 7**) aparecem além da banda de amorfo três picos em valores de 2θ por volta de 29 , 43 e 63° e no difratograma da escória extraída do cimento CP-III (**figura 8**) apenas um, por volta de 43° , além da banda de amorfo.

Para ratificação desses picos nos difratogramas das escórias extraídas, comparamos com o difratograma da escória pura. A **figura 9** mostra o difratograma desta escória e verifica-se cristalinidade semelhante com os difratogramas das **figuras 7 e 8**. Porém, não foi observado no difratograma da escória pura os picos verificados nos difratogramas das escórias extraídas dos cimentos.

De acordo com o professor Fred Glasser (Universidade de Aberdeen – Escócia) [28], através de comunicação via e-mail, além de vidro a composição da escória pode conter traços de minerais oriundos de Gelherita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) e/ou Espinela (MgAl_2O_4). Os picos apresentados nas **figuras 7 e 8** não são caracterizados como dos minerais listados, mas o processo de extração de escória do cimento pode levar a uma decomposição desses minerais, apresentando, no difratograma da escória extraída, algum pico desconhecido.

A diferença encontrada entre os difratogramas das escórias extraídas do respectivo cimento das **figuras 7 e 8** se dá, devido a diferentes procedências da escória utilizada para a substituição de clínquer na fábrica, portanto, diferenciando de composição.

Para eliminar a influência destes minerais quanto à quantificação exata da escória presente nos cimentos estudados, adotou-se uma estratégia: subtrair os picos dos difratogramas, através do cálculo da área do respectivo pico. Assim, a porcentagem da área dos picos para o CP-II e CP-III foram, 16,13 e 3,34; respectivamente. O valor de porcentagem em massa de escória real se encontra na **Tabela III**.

Tabela III – Porcentagem em massa de escória real em cimento composto

Tipo de cimento composto	Porcentagem em massa de escória real (subtração da área dos picos)
CP-II	23,5 ± 2,0
CP-III	64,9 ± 0,5

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a variação de substituição de clínquer por escória granulada de alto forno permitida para cimento tipo CP-II e CP-III é, 6-34 e 35-70 % (m/m), respectivamente [9,10]. Comparando com os dados obtidos da **Tabela III**, os cimentos utilizados estão de acordo com a norma vigente.

5.2. Análises gravimétricas de degradação ácida

Influência do ácido em corpos de argamassa de CP-III

Como mostrado na **figura 11**, os corpos de prova de argamassa de cimento composto tipo CP-III, expostos em ácido sulfúrico, tiveram um aumento significativo de massa nas primeiras cinco semanas. Este comportamento é observado devido ao mecanismo físico-químico de ataque do ácido sulfúrico ser diferente dos outros dois ácidos estudados (acético e clorídrico), onde não foi observado aumento de massa. A descalcificação do produto de hidratação do cimento pelo ácido sulfúrico gera sulfato de cálcio (**eq. 8 e 9**). A princípio a deposição deste na superfície, contribui para o aumento de massa devido à sua baixa solubilidade em comparação aos outros sais formados (oriundos da respectiva base conjugada dos ácidos acético e clorídrico) [29]. Observa-se esse comportamento utilizando as mesmas condições de ensaio (concentração dos ácidos, metodologia e tempo de exposição ao ácido) em todos os experimentos sob análise gravimétrica.

Bakharev e colaboradores [30] estudaram, em outras condições, através de ensaios não sistematizados (sem planejamento fatorial), um ataque com ácido acético (pH=4) em argamassa de cimento com escória curados por 28 dias. A imersão se procedeu por quatro meses com renovação mensal. Observou-se que após esse período longo de exposição, os corpos de prova apresentaram um aumento de massa devido à deposição do acetato de cálcio em sua superfície. Ou seja, a deposição do respectivo sal na superfície do corpo de prova ante o ataque ácido é um fato [31]. No entanto a sua velocidade de formação depende de vários fatores, como o tipo e concentração do ácido, tipo de cimento presente na argamassa, tempo de imersão e sistemática de renovação do ácido (metodologia utilizada).

Além da deposição do sulfato de cálcio na superfície do corpo de prova, um fator que influencia no aumento de massa perceptível, quando se utiliza o ácido sulfúrico, é o ataque por sulfato [32]. Sabe-se que a degradação de argamassa, como um resultado de reações químicas entre cimento Portland hidratado e íons sulfato de uma fonte externa causa expansão. O volume de van der Waals do íon sulfato é cerca de quatro vezes maior que do íon silicato presente no cimento hidratado. Após a reação de neutralização, os produtos formados expandem a matriz hidratada. Quando o corpo de prova forma fissuras, a sua permeabilidade aumenta e a água agressiva penetra mais facilmente no seu interior, acelerando, portanto o processo de deterioração. O ataque por sulfato pode, também, apresentar a forma de uma perda progressiva de resistência e perda de massa devida à deterioração na coesão dos produtos de hidratação do cimento, como percebido após a quinta semana de exposição aos corpos de prova de argamassa em CP-III (fig. 3). Ou seja, o mecanismo físico-químico de ataque ácido do ácido sulfúrico é mais complexo que dos outros ácidos utilizados devido ao agravante do ataque por íons sulfato [7,33,34,35,36,37]. Pode-se verificar na **figura 26** a consequência do mecanismo apresentado. Além do aumento de massa pela formação do sulfato de cálcio observa-se uma expansão (**figura 26 b**) e consequente perda de massa (**figura 26 c**).



Figura 26 - Corpos de prova de argamassa de cimento composto tipo CP-III, curados por 28 dias, expostos a ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Antes da exposição (a), após 5 (b) e 10 semanas de exposição (c).

Outra consequência da combinação do ataque por ácido sulfúrico e sulfatos é a formação do mineral taumasita [$\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$] [38,39]. Esse produto de deterioração tem sido tema de estudos recentes. Há alguns grupos de pesquisas que se restringem ao estudo da formação desse produto degradativo. O Thaumasite Expert Group (Londres) [40] concluiu que a formação de taumasita requer a presença de silicato de cálcio, íons sulfatos, íons carbonatos e uma temperatura inferior a 15 °C. No entanto, as exatas condições químicas requerida são subjetivas e há discordância na literatura. Gaze and Crammond [41] acreditam que não há formação desse mineral em pH abaixo de 10,5 mas, uma vez formada, é progressiva a formação desse produto até mesmo em pH abaixo de 7. Por outro lado Hobbs e Taylor [42] concluem através de observações microestruturais de concreto com formação de taumasite que o simples abaixamento do pH pelo ataque ácido propiciaria a formação desse mineral indesejável.

A perda de massa intensa do corpo de prova de argamassa de cimento composto tipo CP-III após a 5ª semana de exposição ao ácido sulfúrico pode ser explicada por dois fenômenos físico-químicos concomitantes. Primeiro, a possível impermeabilidade da superfície pelo sal insolúvel formado (Sulfato de cálcio), onde notamos o aumento de massa do corpo de prova. Paralelamente o ataque por sulfato gera produtos de expansão e uma possível formação do mineral taumasita agravando a diminuição de resistência. Após a fissura do corpo de prova, com o aumento da superfície exposta, o ataque ácido e a perda de massa são intensos.

5.3. Análises cinéticas de degradação ácida

5.3.1. *Influência da concentração do ácido em cimento com e sem escória*

Cimento com escória (composto):

Como mostrado nas **figuras 14 a e b**, quanto maior a concentração dos ácidos fortes, maior o tempo de consumo dos prótons. Quando se compara o comportamento entre os ácidos fortes estudados, o ataque é mais rápido com HCl ($t_{90\%}$ menor) quando comparado com H_2SO_4 . Pois a velocidade de difusão do íon cloreto é maior que a do íon sulfato, já que o íon cloreto tem um volume de van der Waals menor.

A velocidade de consumo de ácido é diminuída em mais de uma ordem de grandeza para os ácidos fortes quando comparado com HAc a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Este comportamento aponta para um mecanismo de ataque ácido diferente para ambos os casos, o qual, no momento, não é completamente compreendido. De fato, se a velocidade de uma reação química de consumo de H^+ é expressa como:

$$v = K \times [H^+],$$

os valores observados para as constantes de velocidade são diferentes. Experimentos com HAc em mesmo pH das soluções dos ácidos fortes utilizados foram realizados, objetivando-se melhor esclarecimento deste fato (discussão item **5.3.3**). Porém não se realizou ensaios em $pH=1$, pois a concentração máxima para HAc concentrado (glacial) é $17,48 \text{ mol. L}^{-1}$, ou seja, $pH=1,75$ aproximadamente. O pH escolhido para os ensaios de velocidade de ataque foi $pH=2$.

Cimento sem escória (comum):

Os corpos de prova de argamassa de cimento comum curados por 28 dias apresentaram menos resistência ao ataque ácido em ensaios onde foi medida a cinética de consumo de prótons utilizando concentrações ácidas de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Enquanto para argamassa de cimento com escória, CP-II e CP-III, o $t_{90\%}$ para soluções de H_2SO_4 e HCl foi da ordem de 40 horas para atingir o sétimo ciclo, no mesmo ciclo em ensaios com argamassa de CP-V não ultrapassou 15 horas. Porém em soluções ácidas de concentração $0,010$ e $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ os tempos de consumo de cerca de 90% dos prótons presente no meio foram similares para ambos os cimentos, composto e comum. Além do tipo de cimento a concentração da solução ácida em questão, quanto a avaliação à resistência degradativa é crucial.

5.3.2. Influência do tempo de cura à resistência ao ataque ácido

Como visto na introdução, o tempo de cura em materiais a base de cimento é muito importante, pois as reações de hidratação do cimento se procedem ao longo da cura. Assim, quanto maior o tempo de cura, maior as concentrações de produto. Espera-se um decréscimo na velocidade do ataque ácido à medida que se aumenta o tempo de cura dos corpos de prova. Pode-se observar claramente essa influencia do tempo de cura em CP-III na **figura 17**. O comportamento para CP-II foi análogo. Entre os dois ácidos fortes utilizados não se observa diferença de agressividade significativa em cada tempo de cura.

Utilizando corpos de prova de cimento comum ensaiados com ácido orgânico estudado em concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, nota-se que com o aumento do tempo de cura também há um decréscimo na velocidade do ataque ácido. Porém essa diferença é menor quando comparado com cimento composto. A isenção de escória em cimento tipo CP-V acelera as reações de hidratação minimizando, então, o conseqüente aumento da resistividade ao ataque ácido ao longo do aumento da cura, como mostra a **figura 18**.

Bakharev et al [30] realizaram ensaios de ataque ácidos com corpos de prova de concreto curados por 28 dias em ácido fraco (ácido acético). A investigação quanto à resistividade concluiu que os corpos de cimento com escória foram mais resistentes ao ataque. Aumentando o tempo cura esperaria a confirmação da melhor resistividade ao ataque nesse tipo de cimento. Porém, como dito na introdução, DeBelie et al [16] realizaram ensaios, também em ácido fraco, com corpos de prova de concreto curados por 60 dias. Os melhores resultados obtidos quanto à resistividade ao ataque foram com corpos de prova com cimento sem escória. Como a metodologia empregada em cada trabalho foi totalmente diferente, a comparação de resultados na literatura quanto a influencia do tempo de cura na resistividade ao ataque é inviável. Não encontramos na literatura atual

um estudo com variação no tempo de cura em argamassa/concreto de cimento Portland onde foi utilizado o mesmo sistema de ensaios.

5.3.3. Comportamento em soluções de mesmo pH

Após os ensaios comparativos de degradação ácida entre soluções de mesma concentração analisados por velocidade de ataque, realizaram-se os ensaios comparativos utilizando soluções de mesmo pH. O pH escolhido para as soluções foi determinado tendo como parâmetro o ácido acético, pois o pH teórico mínimo do HAc é 1,75 aproximadamente. Assim, o pH escolhido para a realização dos ensaios foi igual a dois.

Pode-se observar na **figura 19** um comportamento análogo para os três tipos de cimento nos ensaios degradativos ácidos utilizando soluções de mesmo pH. O ácido acético por ser o ácido mais fraco estudado, ou seja, sua dissociação é mais lenta, apresentou maior tempo para atingir os ciclos quando comparado com os outros dois ácidos.

Para argamassa de cimento CP-III e CP-V, **figuras 19 (b) e (c)**, o ácido sulfúrico atingiu em menor tempo os ciclos quando comparado com o ácido acético. Como o HCl é um ácido mais forte que o H_2SO_4 , esperava-se uma velocidade maior de consumo do prótons, e assim foi observado. Porém para corpos de prova de argamassa de cimento CP-II nos ensaios com HCl e H_2SO_4 , a diferença de velocidade de consumo de cerca de 90% dos prótons não foi observada. Confirmamos esse fato através da análise da superfície dos corpos de prova de CP-II curados a 28 dias. As **figuras 22 (a) e 24 (a)** apresentam semelhança entre as superfícies de corpos de prova de CP-II ensaiados com H_2SO_4 e HCl respectivamente, mostrando que além do tipo e concentração do ácido a porcentagem de escória interfere na resistência ao ataque.

6. CONCLUSÕES

Dentre os 5 fatores avaliados no processo de degradação por ataque ácido, destacam-se o tipo e concentração do ácido e o tempo de exposição.

Nos ensaios gravimétricos o H_2SO_4 degrada mais os corpos de prova independentemente do tipo de cimento. Corpos de cimento CP-III apresentaram um aumento de massa nas primeiras semanas de imersão neste ácido devido à formação do respectivo sal, este pouco solúvel.

A natureza do ácido influencia fortemente a velocidade de degradação das argamassas. HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ataca muito mais rápido todos os corpos de prova curados por 28 dias, quando comparado com o H_2SO_4 na mesma concentração.

O ácido orgânico em ensaios degradativos analisados pela velocidade de ataque utilizando soluções de mesma concentração é consumido mais rapidamente. Sua velocidade de consumo é aumentada em mais de uma ordem de grandeza quando comparado com os ácidos fortes utilizados.

Nos ensaios degradativos analisados pela velocidade de ataque utilizando soluções ácidas de mesmo pH, o HCl continuou apresentando uma velocidade maior de ataque em todos os corpos de prova de argamassa curados por 28 dias. O HAc apresentou a menor velocidade de ataque e o H_2SO_4 uma velocidade intermediária, coerente com a força do ácido.

O tempo de cura dos corpos de prova influencia na velocidade do ataque ácido. Quanto maior o tempo de cura, mais lento o $t_{90\%}$ de consumo dos prótons.

Diferente comportamento é observado para argamassa preparada com diferentes cimentos. Para períodos curtos de cura, 7 dias, a degradação ácida do cimento composto se mostra mais lenta. No entanto, quando imersos em HAc, argamassas de cimento CP-V mostram velocidade de ataque levemente mais lenta, para cura de 91 dias, quando comparados com argamassas de cimento composto.

O método cinético avalia a degradação da superfície, mantendo a integridade do corpo de prova. Com este método foi possível ratificar a maior agressividade do HCl seguido pelo H_2SO_4 e HAc utilizando imagens das superfícies dos corpos de prova ensaiados com soluções de ácidos com mesmo pH.

7. REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 5732 – *Cimento Portland Comum*
- 2 D. C. Maclaren; M. A. White, *Cement: Its Chemistry and Properties*, J Chem Educ 80 (2003) 623
- 3 “ACI Manual of Concrete Practice – Part I” - Material and General Properties of Concrete, ACI International – (1997) 225
- 4 P. C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed., Arnold Publishers, London (1998)
- 5 H.F.W.Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford, London (1997)
- 6 Lea, F.M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd ed., Chemical Publishing Company, INC, New York (1971) 177
- 7 P.K. Mehta; P.J. Monteiro, *Concrete: Structure, Properties and Materials*, 2nd ed., Prentice-Hall: New York (1993)
- 8 S. Mindess; J.F.Young, *Concrete*, Prentice-Hall: New Jersey (1981)
- 9 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 11578 – *Cimento Portland Composto – CP-II 32 RS*
- 10 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 5735 – *Cimento Portland Escória de Alto Forno – CP-III*
- 11 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 7533 – *Cimento Portland – CP-V ARI (Alta Resistência Inicial)*
- 12 P. Falcon, F. Adenot, J.F. Jacquinet, J.C. Petit, R. Cabrillac, M. Jordas, *Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation*, Cem Concr Res 28 (6) (1998) 847-857
- 13 D. Israel, D.E. Macphee, E.E. Lachowski, *Acid attack on pore-reduced cements*, J Mater Sci 32 (15) (1997) 4109-4116

-
- 14 S. Chandra, Hydrochloric-acid attack on cement mortar – an analytical study, *Cem Concr Res* 18 (2) (1988) 193-203
- 15 V. Zivica, A. Bajza, *Acidic attack of cement based materials - a review. Part 1. Principle of acidic attack*, *Constr Build Mater* 15 (8) (2001) 331-340
- 16 N. De Belie, H.J. Verselder, B. De Blaere, D. Vannieuwenburg, R. Verschoore, *Influence of the Cement Type on the Resistance os Concrete to Feed Acids*, *Cem Concr Res* 26 (11) (1996) 1717-1725
- 17 C. Shi, J.A. Stegemann, *Acid corrosion resistance of different cementing materials* *Cem Concr Res* 30 (5) (2000) 803-808
- 18 V. Zivica, A. Bajza, *Acidic attack of cement-based materials - a review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures* *Constr Build Mater* 16 (4) (2002) 215-222
- 19 L. De Ceukelaire, *The effects of hydrochloric-acid on mortar*, *Cem Concr Res* 22 (5) (1992) 903-914
- 20 A. Macias, S. Goni, J. Madrid, *Limitations of Köch-Steinegger test to evaluate the durability of cement pastes in acid medium*, *Cem Concr Res* 29 (12) (1999) 2005-2009
- 21 J. Hill, E.A. Byars, J.H. Sharp, C.J. Lynsdale, J.C. Cripps, Q. Zhou, *An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete*, *Cem Concr Compos* 25 (8) (2003) 997-1003
- 22 J.M.Richardson; J.J. Biernacki, *Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide*, *J Am Ceram Soc* 85 (4) (2002) 947-953
- 23 D. W. Hobbs, *Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk*, *Int Mater Rev* 46 (3) (2001) 117-144
- 24 E. Hewayde; M. Nehdi; E. Allouche et al, *Effect of mixture design parameters and wetting-drying cycles on resistance of concrete to sulfuric acid attack*, *J Mat Civil Eng* 19 (2) (2007) 155-163
- 25 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR 7215 – Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão (1996)

- 26 P. K. Metha, *Studies on Chemical Resistance of Low Water/Cement Ratio Concretes*, Cem Con Res 15 (1985) 969-978
- 27 K. Luke; F. Glasser , *Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements*, Cem and Concr Res 17 (1987) 273-282
- 28 Comunicação via e-mail com o professor Fred Glasser – 28 jul. 2006;
- 29 R.C. West, M.J. Astel, W.H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th edition, CRC Press, Boca Taton, FL (1986)
- 30 T. Bakharev, J.G. Seanjayan, Y-B. Cheng, *Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack*, Cem Concr Res 33 (10) (2003) 1607-1611
- 31 H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 1st ed., Academic Press, New York (1990)
- 32 C.D. Lawrence, *Sulphate attack on concrete*, Mag. Con. Res 153 (42) (1990) 249-264
- 33 P.K. Metha, *Mechanism of Attack on Portland Cement*, Cem Con Res 13 (1983) 401-406
- 34 I. Odler, *A discussion of The Paper "Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement and Concrete – Another Look" by P. K. Mehta*, Cem Con Res 14 (1984) 147-148
- 35 J. Edward, *Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation*, J Chem Ed 47 (4) (1970) 261-270
- 36 J. Hill, et al, *An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete*, Cem Con Comp, 25 (2003) 997-1003
- 37 C. Ouyang, et al, *Internal and External Sources of Sulfate Ions In Portland Cement Mortar: Two Types of Chemical Attack*, Cem Com Res 18 (1988) 699-709
- 38 P.W. Brown, A. Doerr, *Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species*, Cem Concr Res 30 (2000) 411-418
- 39 R. Yang, N.R. Buenfeld, *Microstrutural identification of thaumasite in concrete by back scattered electron imaging at low vacuum*, Cem Concr Res 30 (2000) 775-779

40 Thaumasite Expert Group. *The thaumasite form of sulfate attack: risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction*. Report of the Thaumasite Expert Group, Department of the Environment, Transport and the Regions, London, January (1999)

41 M.E. Gaze, N.J. Crammond, *The formation of thaumasite in a cement: lime, sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions*, Cem Concr Comp 22 (2000) 209-222

42 D.W. Hobbs, M.G. Taylor, *Nature of the thaumasite sulfate attack (TSA) mechanism in field concrete*, Cem Concr Res 30 (2000) 529-533