

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

NATHALY SCHUSTER CASTILHO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE
ESPECTROFOTOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
SULFATOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2021

NATHALY SCHUSTER CASTILHO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE
ESPECTROFOTOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE
SULFATOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro Civil da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Mazer.

CURITIBA

2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE ESPECTROFOTOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SULFATOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Por

NATHALY SCHUSTER CASTILHO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado no segundo semestre de 2020, pela seguinte banca de avaliação presente:

Prof. Orientador - Wellington Mazer, Dr.
UTFPR

Prof. Adauto José Miranda de Lima, Dr.
UTFPR

Prof. Luciene Ferreira Schiavoni Wiczick, MSc.
UTFPR

UTFPR - Deputado Heitor de Alencar Furtado, 5000- Curitiba - PR Brasil

www.utfpr.edu.br dacoc-ct@utfpr.edu.br telefone DACOC: (041) 3279-4500

OBS.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

Dedico este trabalho a
minha mãe já falecida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Wellington, pela sabedoria e tempo dedicado a esta pesquisa.

A minha família e amigos que permaneceram ao meu lado em todas as dificuldades.

RESUMO

CASTILHO, Nathaly S. **Estudo da viabilidade da utilização de espectrofotometria na determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias.** 2021. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

O concreto está sujeito a agentes agressivos que podem levar a uma redução da sua resistência e durabilidade. Um deles é o ataque por sulfatos, que leva a expansão do concreto, causando fissuras, perda da massa e rigidez. A partir disso, este trabalho tem como objetivo verificar a viabilidade do método da espectrofotometria através da medição da absorvância para determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias. Como parâmetro para essa pesquisa utilizou-se o método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* e o método de potenciometria com eletrodo de calomelano, para validar o método objeto deste estudo. No experimento, foram utilizados dois tipos de corpos de prova: o primeiro, convencional, moldado com CP V ARI, areia e um teor água/cimento de 0,5; o segundo, de pós reativos, moldado com CP V ARI, areia, sílica ativa, pó de quartzo, aditivo e um teor água/ cimento de 0,22. O comprimento de onda que se mostrou satisfatório para medir o teor de sulfatos por espectrofotometria foi o de 400 nm. A partir da comparação entre esses métodos, observou-se que quanto maior a absorvância maior o teor de sulfatos e maior a diferença de potencial das amostras. Assim sendo, mostrou-se viável a utilização de espectrofotometria na determinação de teores de sulfatos em matrizes cimentícias.

Palavras-chave: Sulfatos. Cimento. Durabilidade. Espectrofotometria.

ABSTRACT

CASTILHO, Nathaly S. **Feasibility study of the use of spectrophotometry to determine the sulfate content in cementitious matrices.** 2021. 53 f. Final Paper (Civil Engineering), Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

Concrete is subject to aggressive agents that can lead to a reduction in strength and durability. One of them is the attack by sulfates, which leads to the expansion of the concrete, causing cracks, loss of mass and stiffness. From that, this work aims to verify the viability of the spectrophotometry method by measuring the absorbance to determine the sulfate content in cementitious matrices. As a parameter for this research, it was used *the APHA Method 4500-SO₄²⁻* method and the calomel electrode, to validate the method object of this study. In the experiment, two types of samples were used: the first, conventional, molded with CP V ARI, sand and an water / cement content of 0.5; the second, of reactive powders, molded with CP V ARI, sand, silica fume, quartz powder, additive and a water / cement content of 0.22. The wavelength that proved to be satisfactory for measuring the sulfate content by spectrophotometry was 400 nm. From a comparison between these methods, it was observed that the higher the absorbance, the higher the sulfate content and the greater the potential difference of the values. Therefore, the use of spectrophotometry in the determination of sulfate contents in cementitious matrices has been shown to be feasible.

Keywords: Sulfates. Cement. Durability. Spectrophotometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Taxa da liberação de calor do cimento <i>Portland</i> com relação água/cimento igual a 0,4. O primeiro pico, de 3.200 J/s kg, está fora do gráfico.....	19
Figura 2: Principais componentes de um espectrofotômetro.	28
Figura 3: Corpos de prova de concreto convencional utilizados.	30
Figura 4: Curva granulométrica da areia utilizada na confecção dos corpos de prova de concreto convencional.....	31
Tabela 5: Corpos de prova de concreto pós reativo utilizados.	33
Figura 6: Espectrofotômetro IL 593.	34
Figura 7: Linha de tendência relacionando o teor de sulfatos (SO_4) e a diferença de potencial (DDP).	41
Figura 8: Linha de tendência relacionando a absorbância (para o comprimento de onda de 400 nm) e o teor de sulfatos (SO_4).	45
Figura 9: Linha de tendência relacionando a absorbância (para o comprimento de onda de 400 nm) e a diferença de potencial (DDP).	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da areia utilizada na confecção dos corpos de prova de concreto convencional.....	31
Tabela 2: Traço dos corpos de prova de concreto pós reativo.....	32
Tabela 3: Teores de sulfatos obtidos através do método APHA Method 4500 – SO_4^{2-}	37
Tabela 4: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos teores de sulfatos calculados.	38
Tabela 5: Diferença de potencial (DDP) obtida do ensaio de potenciometria e o teor de sulfatos ($\%\text{SO}_4$) medido através do método APHA Method 4500 – SO_4^{2-}	40
Tabela 6: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos valores de diferença de potencial.	40
Tabela 7: Absorbâncias, diferença de potencial (DDP) e o teor de sulfatos ($\%\text{SO}_4$), obtidos dos ensaios realizados.	42
Tabela 8: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos valores de absorbância do comprimento de onda 400nm.	43

LISTA DE SIGLAS

BaCl_2 – Cloreto de Bário

C - S - H – Silicato de Cálcio Hidratado

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cálcio

$\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$ – Longbeinita

CaSO_4 – Sulfato de Cálcio

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ – Sulfato hemihidratado

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Sulfato de cálcio di-hidratado (Gipsita)

H_2S – Sulfeto de Hidrogênio

K_2SO_4 – Arcanita

$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ – Aftitalita

MgO – Óxido de Magnésio

MgSO_4 – Sulfato de Magnésio

Na_2SO_4 – Sulfato de Sódio

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – Sulfato de Amônio

SO_2 – Anidrido Sulforoso

SO_3 – Trióxido de Enxofre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVA.....	13
1.2 OBJETIVOS.....	13
1.2.1 Objetivo Geral	13
1.2.2 Objetivos Específicos	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO <i>PORTLAND</i>	14
2.1.1 Clínquer e Adições	14
2.1.2 Principais Tipos de Cimento <i>Portland</i>	15
2.2 Concreto Pós Reativo	17
2.3 Reações de Hidratação	17
2.3.1 Aluminatos	17
2.3.2 Silicatos.....	18
2.3.3 Etringita	20
2.4 FONTES INTERNAS DE ATAQUE POR SULFATOS	20
2.5 FONTES EXTERNAS DE ATAQUE POR SULFATOS	21
2.5.1 Sulfato de Cálcio	23
2.5.2 Sulfato de Sódio	24
2.5.3 Sulfato de Magnésio.....	25
2.5.4 Taumasita	26
2.6 ESPECTROFOTOMETRIA.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 MATERIAIS	30
3.1.1 Corpos de Prova	30
3.1.1.1 Concreto convencional.....	30
3.1.1.2 Concreto pós reativo	32
3.1.2 Teor de Sulfatos	33
3.1.3 Espectrofotometria	33
3.1.4 Titulometria Potenciométrica (Potenciometria).....	34
3.2 MÉTODOS.....	34
3.2.1 Determinação do Teor de Sulfatos.....	34
3.2.2 Espectrofotometria	36

3.2.3 Diferença de Potencial	36
3.2.4 Curva de Calibração.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 TEOR DE SULFATOS.....	37
4.1.1 Outros Estudos.....	39
4.2 DIFERENÇA DE POTENCIAL.....	40
4.3 ESPECTROFOTOMETRIA.....	42
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material que leva em sua composição cimento, água, agregado miúdo (areia) e agregado graúdo (pedra ou brita). Ele pode conter adições e aditivos químicos, como por exemplo as pozolanas, a escória de alto-forno, cinzas volantes e a sílica ativa, que podem modificar suas propriedades para melhorar suas características. Devido a erros nas adições ou a cura incorreta, o concreto pode vir a apresentar manifestações patológicas, isto é, pode se tornar menos resistente e menos durável.

O ataque por sulfatos, resultado do contato desse material com água contendo íons sulfatos (SO_4), é uma forma comum de deterioração do concreto. A deterioração por sulfatos pode causar fissuras, perda de resistência e redução no desempenho do material. Os íons sulfatos estão presentes em solos compostos por gipso quando em meio aquoso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), na água do mar, em águas subterrâneas, em efluentes industriais e nas próprias adições do concreto.

A intensidade do ataque dos sulfatos depende do tipo de cimento utilizado, do pH da solução, da variação de temperatura, da concentração e da solubilidade em meio aquoso dos íons sulfatos. Quanto maior a solubilidade, maior será a quantidade de íons liberados, e assim sendo, maior a amplitude de ataque. Os principais tipos de sulfatos responsáveis por manifestações patológicas no concreto são, em ordem crescente de agressividade: a) o sulfato de cálcio (CaSO_4), b) o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e c) o sulfato de magnésio (MgSO_4).

Para avaliar o teor de sulfatos em matrizes cimentícias em laboratório são utilizados corpos de prova que são submetidos a soluções contendo água e sulfatos. Um dos métodos mais comuns para essa quantificação é o da *APHA Method 4500-SO₄²⁻*, no qual as amostras passam por diversos processos para, em cerca de dois dias, obter-se os resultados.

A espectrofotometria é uma técnica que utiliza radiação para medir absorvância e transmitância em compostos orgânicos e inorgânicos. Sua fácil utilização e seu baixo custo fazem dela um método muito utilizado, uma vez que produz resultados rápidos. Essa técnica, portanto, pode facilitar a determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias. Analisando os dados de absorvância será possível escolher o comprimento de onda adequado para a determinação do teor de sulfatos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Diante da complexidade dos métodos atuais para a determinação dos teores de sulfatos, busca-se, através deste trabalho, um método capaz de produzir resultados de maneira mais simples e rápida. Trabalhos promissores com a utilização de espectrofotometria vem sendo estudados para a determinação de cloretos nas matrizes cimentícias. Acredita-se que seja possível realizar o mesmo feito com os sulfatos, isto é, utilizar-se da espectrofotometria para medir o teor de sulfatos nos concretos.

Além disso, esse estudo possibilitará um maior entendimento sobre a relação entre concretos convencionas e concretos de pós reativos frente ao ataque por sulfatos de magnésio.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos são separados em geral e específicos.

1.2.1 Objetivo Geral

Estudo da viabilidade técnica da utilização de espectrofotometria ultravioleta visível na determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Construir uma curva de calibração de ultravioleta visível para quantificação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias;
- Verificar as faixas de comprimento de onda que permitem a leitura por espectrofotometria;
- Comparar a absorvância com a diferença de potencial, medida por potenciometria, e com o teor de sulfatos medido através do método da *APHA Method 4500-SO₄²⁻*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO *PORTLAND*

O cimento é um material que apresenta propriedades adesivas e coesivas capaz de ligar componentes transformando-os em uma estrutura compacta. Devido a sua capacidade de reagir com a água e de formar um produto resistente é também chamado de cimento hidráulico. Ele possui como principal constituinte o clínquer, material composto por calcário e argila, e pode apresentar adições que tem por objetivo melhorar suas características (NEVILLE, 2013).

Sua composição é resultado de quatro compostos principais: o silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Estão presentes, ainda, em menor quantidade, compostos secundários como MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O . Dois desses compostos secundários chamam atenção, os óxidos de sódio e de potássio (Na_2O e K_2O) – chamados de álcalis –, pois podem reagir com os compostos presentes no cimento causando desintegração do concreto e afetando o ganho de resistência (NEVILLE, 2013).

2.1.1 Clínquer e Adições

O clínquer é produzido a partir da moagem dos seus componentes, os quais são submetidos a queima em um forno rotativo a uma temperatura de até $1450\text{ }^{\circ}C$, onde são parcialmente fundidos. Após a queima, esse material é resfriado, recebe as adições e então é moído, se tornando assim um pó extremamente fino. O processo de mistura e de moagem pode ser feito por via úmida ou por via seca, dependendo da dureza e do teor de umidade dos seus componentes. Comumente, devido ao elevado gasto energético requerido durante a queima, o método por via úmida é utilizado apenas quando existe a necessidade devido ao tipo de matéria prima (NEVILLE, 2013).

Segundo a ABCP (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO *PORTLAND*), os materiais mais utilizados para adições no cimento são o gesso, as escórias de alto forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos. As principais características desses materiais podem ser elencadas da seguinte maneira: a) o

gesso tem a função de estender o início do tempo de endurecimento do cimento após a reação com água, sendo que a quantidade adicionada normalmente é de 3% de gesso para 97% de clínquer, em massa; b) as escórias de alto forno¹ possibilitam uma maior durabilidade e resistência final quando adicionadas ao clínquer com gesso, e c) os materiais pozolânicos² possuem propriedades de ligantes hidráulicos quando pulverizados em partículas muito finas (ABCP, 2002).

2.1.2 Principais Tipos de Cimento *Portland*

Os cimentos *Portland* podem apresentar características distintas se diferenciando entre si pelas adições nele empregadas. Os cimentos *Portland* podem ser do tipo: comum (CP I), composto (CP II), de alto forno (CP III), pozolânico (CP IV), Alta Resistência Inicial (CP V ARI), de Alta Resistência Inicial Resistente a Sulfatos (CP V ARI-RS), além do cimento branco (CPB) e do cimento com baixo calor de hidratação (CP-BC)³.

O cimento *Portland* comum (CP I) é um dos cimentos mais utilizados em todo mundo e é indicado para situações em que a estrutura não tenha contato com sulfatos em solos ou em águas subterrâneas. Ele pode ser dividido em duas categorias: cimento *Portland* comum (CP I) e cimento *Portland* comum com adição (CP I-S). O CP I pode apresentar até 5% de adições de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos. O CP I-S pode conter de 6% a 10% de adições de materiais carbonáticos, além do clínquer e do sulfato de cálcio (NEVILLE, 2013; ABNT 16697, 2018).

O cimento *Portland* composto – também chamado de CP II – apresenta as mesmas adições do CP I mas em concentrações maiores, adições estas que levam a um menor calor de hidratação. Esse tipo de cimento pode ser separado em 3 categorias, de acordo com as adições presentes. A primeira delas, é o cimento *Portland* composto com escória granulada de alto-forno em concentrações de 6% a 34% (CP II-E). A segunda, o cimento *Portland* composto com pozolana em

¹ Material proveniente da produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas, similar a grãos de areia (ABCP, 2002).

² Provenientes de rochas vulcânicas ou de matérias orgânicas fossilizadas encontradas na natureza, de argilas queimadas em elevadas temperaturas (550°C a 900°C) e derivados da queima de carvão mineral nas usinas termelétricas (ABCP, 2002).

³ Estes dois últimos, o cimento branco (CPB) e o cimento com baixo calor de hidratação (CP-BC), não serão comentados no presente trabalho.

concentrações de 6% a 14% (CP II-Z). Por fim, o cimento *Portland* composto com filer em concentrações de 11% a 25% (CP II-F), além do clínquer e do sulfato de cálcio. Os cimentos CP II-E e CP II-Z podem conter também adições de até 15% de material carbonático (PÉRTILE *et al.*, 2013; ABNT 16697, 2018).

O cimento *Portland* de alto forno (CP III) contém de 35% a 75% de escória granulada de alto-forno, podendo conter até 10% de material carbonático, além de clínquer e sulfato de cálcio. Devido as suas adições, esse cimento apresenta baixo calor de hidratação, baixa permeabilidade e alta resistência, o que torna vantajosa sua utilização em ambientes agressivos como obras de barragens, blocos de fundações, pontes, tubulações de esgoto e obras submersas (PÉRTILE *et al.*, 2013; ABNT 16697, 2018).

O cimento *Portland* pozolânico (CP IV) contém de 15% a 50% de material pozolânico e até 10% de material carbonático, além de clínquer e sulfato de cálcio. Devido a essas adições esse cimento apresenta pouca porosidade e baixo calor de hidratação, sendo ainda mais resistente a ambientes agressivos, podendo ser utilizado na concretagem de grandes volumes (NEVILLE, 2013; MAGALHAES, 2007; ABNT 16697, 2018).

O cimento *Portland* CP V-ARI de alta resistência inicial possui em sua composição clínquer e sulfatos de cálcio (90% a 100%) e material carbonático (0% a 10%). Esse cimento permanece por mais tempo na etapa de moagem e apresenta dosagens diferentes dos componentes do clínquer em comparação ao cimento comum, resultando em um cimento mais fino. Assim, esse cimento é capaz de adquirir alta resistência nas primeiras idades, podendo ser utilizado em indústrias que exigem desforma mais rápida e em concreto protendidos (PÉRTILE *et al.*, 2013; PEREIRA, 2012; ABNT 16697, 2018).

O cimento CP V-ARI-RS – conhecido como cimento de alta resistência inicial resistente a sulfatos – é altamente resistente a ambientes agressivos, sendo indicado, para além dos usos do CP V-ARI, para uso em regiões litorâneas e estações de tratamento de esgoto e de água (PÉRTILE *et al.*, 2013; PEREIRA, 2012; ABNT 16697, 2018).

2.2 Concreto Pós Reativo

Os concretos chamados de pós reativos (CPR) ou de ultra alto desempenho (*UHPC – Ultra-High Performance Concrete*) possuem em sua composição grandes quantidades de cimento com baixo teor de C_3A , material em pó e sílica ativa, fibras de aço de pequenas dimensões e superplastificante. Além disso apresentam um teor reduzido de água/cimento que normalmente varia de 0,14 a 0,20. É um concreto que não apresenta agregados graúdos em sua composição o que confere a esse composto um menor canal de transição na pasta. Essas características conferem a esse concreto alto teor de finos e conseqüentemente menor porosidade, o que o torna mais resistente a agentes agressivos (BIZ, 2001; VIANA, 2019).

2.3 Reações de Hidratação

As reações de hidratação iniciam, automaticamente, assim que o contato com a água ocorre, e são elas as responsáveis por tornar o cimento um material firme e resistente. Os principais compostos hidratados são o silicato de cálcio hidratado e o aluminato tricálcico hidratado. Os silicatos são responsáveis pelo ganho de resistência da pasta de cimento. Os aluminatos são responsáveis pela mudança na pasta de cimento, do estado fluido para o rígido, e se hidratam mais rapidamente que os aluminatos (MEHTA e MONTEIRO, 2001; NEVILLE, 2013).

2.3.1 Aluminatos

A reação do C_3A com a água é imediata – conhecida também como pega instantânea – e libera uma grande quantidade de calor que deve ser controlada com as adições. Em presença de gipsita ($CaSO_4$) as reações do C_3A com a água acontecem mais lentamente, evitando o superaquecimento (MEHTA e MONTEIRO, 2001; NEVILLE, 2013).

O C_3A não está presente em grande quantidade na maioria dos cimentos, porém desempenha um papel muito importante: ele é adicionado ao clínquer para regular a temperatura da mistura, facilitando as reações do óxido de cálcio com a sílica. Porém, na pasta de cimento, o C_3A é considerado indesejável devido ao fato de

influenciar apenas na resistência nas primeiras idades e por tornar a pasta, já endurecida, suscetível ao ataque por sulfatos (NEVILLE, 2013).

Acredita-se que a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proveniente da hidrólise do C_3S , seja responsável por retardar a hidratação do C_3A . Isso se explicaria pois o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reage com o C_3A e produz C_4AH_{19} , composto capaz de formar uma barreira ao redor dos grãos de C_3A anidros. Outra possibilidade seria a de que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reduz a presença de íons aluminatos favorecendo, assim, a redução das reações de hidratação do C_3A (NEVILLE, 2013).

A gipsita e os álcalis são capazes de entrar em solução rapidamente, produzindo íons sulfatos, hidroxilas e álcalis, o que reduz a solubilidade do C_3A . Dependendo da concentração de íons sulfato e aluminatos, pode ocorrer a precipitação de sulfoaluminato de cálcio e do trissulfoaluminato de cálcio – mais conhecido como etringita – , composto capaz de regular a pega (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

2.3.2 Silicatos

As reações do C_3S (alita) e do C_2S (beliita) produzem diferentes tipos de silicatos hidratados, semelhantes nos compostos, mas diferentes na quantidade de átomos da sua fórmula molecular. Esses compostos são formados devido as diferentes relações cálcio/sílica, teor água/cimento, temperatura e tempo de hidratação da pasta de cimento. Devido a tais diferenças não é possível determinar a exata fórmula molecular dos silicatos hidratados, por isso eles são chamados de C-S-H. Para poder descrever as reações que ocorrem com o C_3S e o C_2S considera-se como resultado da hidratação o composto $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, sendo essa uma fórmula aproximada (MEHTA e MONTEIRO, 2001; NEVILLE, 2013).

As reações de hidratação do C_3S e o C_2S podem ser vistas abaixo:

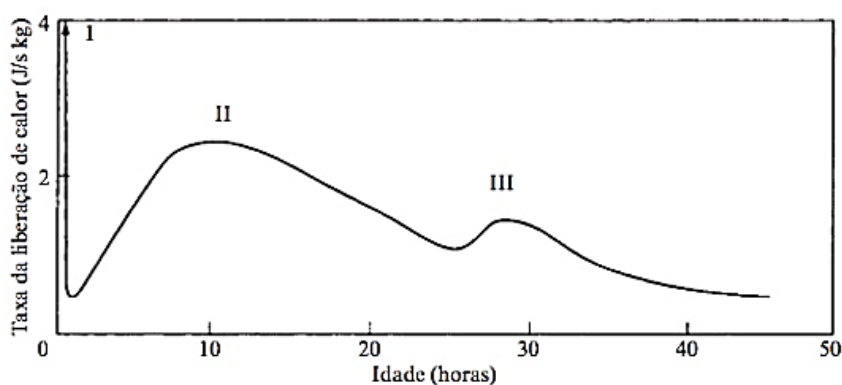


Através de cálculos estequiométricos é possível verificar que a hidratação do C_3S produz 61% de $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ e 39% de hidróxido de cálcio e a hidratação do C_2S 82%

de $C_3S_2H_3$ e 18% de hidróxido de cálcio. Levando em conta que a quantidade de silicato de cálcio hidratado influencia diretamente na resistência da pasta de cimento, pode-se concluir que um cimento com maiores teores de C_2S apresentará maior resistência comparado a um cimento com maiores teores de C_3S (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

Outra consideração possível diz respeito a quantidade de hidróxido de cálcio produzido: quanto menor essa quantidade, melhor será o desempenho frente ao ataque por sulfatos. Sendo assim, pode-se considerar que o C_2S será mais durável em ambientes sulfatados que o C_3S (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

Figura 1: Taxa da liberação de calor do cimento *Portland* com relação água/cimento igual a 0,4. O primeiro pico, de 3.200 J/s kg, está fora do gráfico.



Fonte: Neville, 2013.

Na figura 1 é possível verificar os três picos no calor de hidratação que determinam a velocidade das reações. O primeiro pico ocorre com a hidratação do C_3A imediatamente ao entrar em contato com a água, tal período é curto e precede o período chamado de dormência, onde a velocidade da reação reduz significativamente. O período de dormência dura de uma a duas horas e mantém a pasta de cimento trabalhável (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

Em um segundo momento, o que restringia a hidratação dos compostos é interrompida e a velocidade de reação volta a aumentar. Esse segundo pico acontece normalmente em dez horas. Após esse segundo pico, a velocidade de reação é reduzida lentamente, controlada pela difusão dos poros dos produtos hidratados (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

O terceiro pico ocorre, normalmente, entre dezoito e trinta horas depois, devido a completa utilização do sulfato de cálcio, o que permite novamente a reação do C₃A (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

2.3.3 Etringita

A etringita é um mineral conhecido também como trissulfoaluminato de cálcio hidratado e é encontrado nos concretos que utilizam os cimentos *Portland* em sua composição. O sulfato que leva a formação da etringita provém, normalmente, de agregados que possuem gipsita em sua composição. A etringita apresenta três principais tipos de formação: a primária, secundária e a tardia (SILVA *et al.*, 2018).

A formação da etringita primária inicia nos minutos iniciais da hidratação do cimento. Os sulfatos solúveis dissolvem-se e reagem com o aluminato tricálcico (C₃A), o que leva a formação da etringita. A formação da etringita primária auxilia no controle da pega, na resistência inicial da pasta e no enrijecimento, não causando nenhum dano a estrutura (MEHTA e MONTEIRO, 2008; SILVA *et al.*, 2018; PCA, 2001).

A formação da etringita secundária e tardia ocorre quando a etringita primária se transforma em monossulfato e reage com cálcio e íons de alumínio, o que ocorre em temperaturas acima de 70° C. A formação da etringita secundária ocorre devido a diminuição da solubilidade da etringita, e esta, por sua vez, se dá a partir da diminuição da temperatura e da alcalinidade do sistema (SILVA *et al.*, 2018).

Para alguns autores, como, por exemplo, Thaulow, Johansen e Jacobsen (1997) e Johansen e Thawlow (1999), a formação da etringita tardia provém da cura do concreto em elevadas temperaturas e de sulfatos presentes no próprio cimento (MELO, 2010). Outros teóricos, como Collepardi, verificaram que para a formação da etringita tardia não existe a necessidade de cura térmica e que a reação com o C-S-H não é necessária para a ocorrência do fenômeno. (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.4 FONTES INTERNAS DE ATAQUE POR SULFATOS

Os sulfatos podem originar-se de adições incorporadas ao cimento com o propósito de controlar a pega, como é o caso da gipsita, do hemidrato e da anidrita, bem como de materiais contidos no clínquer – como os sulfatos alcalinos (arcanita

(K_2SO_4), aftitalita ($K_3Na(SO_4)_2$), longbeinita ($Ca_2K_2(SO_4)_3$)) – e de soluções sólidas nos silicatos de cálcio. Podem surgir também a partir de agregados contaminados por sulfatos provenientes de fontes naturais ou artificiais – como a gipsita, gesso, anidrita e piritas (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

O sulfato de cálcio, o qual está presente em todos os tipos de cimentos *Portland* por ter a função de retardar o tempo de pega do cimento, é uma das fontes internas de ataque ao cimento. Ele pode ser encontrado em diferentes formas, das quais se destaca o sulfato de cálcio di-hidratado⁴ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), o sulfato hemihidratado⁵ ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) e a anidrita ($CaSO_4$) (SCHAEFER, 2013).

Outra fonte de ataque interno é a piritita – um mineral sulfetado presente na natureza – comumente encontrada nos agregados utilizados no concreto. Ela possui grande capacidade de oxidação, o que ocasiona variações volumétricas e fissuras no concreto, que são causadas pelas tensões oriundas dos novos produtos gerados pela reação (CAPRARO, 2017). A oxidação da piritita leva a dois subprodutos, o ácido sulfúrico e o sulfato ferroso, podendo desencadear tanto um ataque ácido quanto um ataque por sulfatos no concreto (BATISTA, 2013). Os principais fatores que interferem na oxidação são a concentração de oxigênio, a concentração de íons sulfato, a temperatura, a morfologia do sulfato e o pH do sistema (CAPRARO, 2017).

A norma ABNT NBR 7211:2009 determina que o teor de sulfatos não ultrapasse 0,2% em relação a massa de todos os componentes presentes no cimento (ABNT 7211, 2009).

2.5 FONTES EXTERNAS DE ATAQUE POR SULFATOS

O ataque por sulfatos pode originar-se de fontes externas à estrutura de concreto, seja na forma sólida (solos contendo gipsita), líquida (águas naturais percoladas através de solos) ou gasosa (poluição atmosférica por SO_2). Os principais sulfatos responsáveis por danos no concreto encontram-se na forma de sulfato de cálcio ($CaSO_4$), magnésio ($MgSO_4$), sódio (Na_2SO_4) e potássio.

Nos solos, os sulfatos atuam como um elemento nutritivo das plantas e estão presentes em uma concentração que varia de 0,01% a 0,05% em massa de solo seco.

⁴ Também conhecido como gipsita (SCHAEFER, 2013).

⁵ Chamado vulgarmente de gesso de Paris (SCHAEFER, 2013).

Em solos contendo gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) os teores de sulfatos podem ser superiores a 5%. Os solos podem conter, ainda, sulfato de amônio⁶ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) – que é altamente agressivo – e sulfetos de ferro (piritas), os quais podem levar a formação de sulfatos e ácido sulfúrico (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

As águas de infiltração também podem possuir íons de sulfatos, provenientes do contato com solos ou aterros sulfatados. Em ambientes industriais, essas águas podem conter níveis muito elevados de sulfatos devido a poluição dos solos (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

Em áreas industriais e urbanas, a atmosfera pode conter anidrido sulfuroso (SO_2), proveniente da queima de carvão e de combustíveis diversos. Em meios úmidos, o anidrido sulfuroso pode sofrer oxidação e se transformar em ácido sulfúrico – nessa forma ele é capaz de reagir com a cal e carbonatos de cálcio levando a formação de incrustações de gipsita e, conseqüentemente, a manchas escuras em fachadas e revestimentos (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

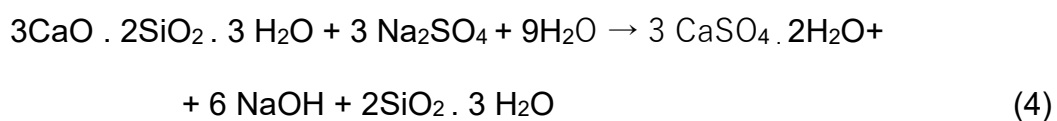
Em obras de saneamento, a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode levar a formação de ácido sulfúrico através da oxidação. O sulfeto de hidrogênio é um gás que está presente em águas que contenham compostos sulfurados na forma orgânica – como proteínas animais ou vegetais – ou inorgânica – como sulfatos e sulfonatos provenientes de detergentes. Nessas águas existem bactérias sulfato-redutoras, capazes de dar origem a sulfetos solúveis por redução dos compostos sulfurados. Em um meio com alto teor de oxigênio, os sulfetos gerados são rapidamente oxidados evitando a formação do sulfeto de hidrogênio gasoso. Porém, em baixos teores, os sulfetos não serão completamente oxidados, levando a um aumento na concentração de sulfetos solúveis, os quais conduzem a liberação do sulfeto de hidrogênio gasoso. Outra bactéria, conhecida como sulfo-bactéria, é capaz de utilizar o hidrogênio sulfurado gasoso em seu metabolismo e o transformar em ácido sulfúrico, o qual é muito agressivo ao concreto (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

⁶ Substância proveniente de adubos (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

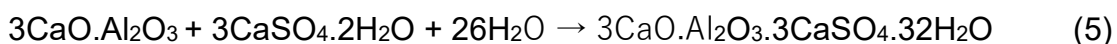
2.5.1 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio (CaSO_4) pode estar presente em águas subterrâneas ou no solo, na forma de gipsita ou anidrita. Devido à baixa solubilidade – o que dificulta a liberação de íons –, ele possui baixo poder de ataque se comparado ao sulfato de sódio e ao sulfato de magnésio. Segundo Drimalas *et al.* (2007) existem duas possíveis descrições do mecanismo de ataque pelo sulfato de cálcio nas estruturas de concreto. A primeira hipótese relata que devido à baixa solubilidade do sulfato de cálcio o nível de gipsita fica extremamente baixo, dificultando o ataque. A segunda, sustenta que a presença de sulfato de cálcio nos poros do concreto aumenta a solubilidade devido a alcalinidade presente (OLLIVIER e VICHOT, 2014; DRIMALAS *et al.*, 2007).

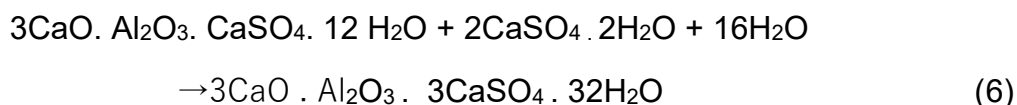
A reação do sulfato de cálcio no concreto acontece em dois mecanismos químicos principais. O primeiro libera íons de Ca^{2+} e leva a formação de gipsita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A consequência dessa reação é o aumento da porosidade do material, a qual é causada pelo aumento da permeabilidade e da difusividade. As duas reações (3 e 4) que compõem esse mecanismo podem ser vistas abaixo (OLLIVIER e VICHOT, 2014):



O segundo mecanismo leva à formação da etringita, resultante da reação da gipsita dissociada em íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} com os aluminatos⁷ de cálcio do ligante. As reações com o aluminato tricálcico e com o monossulfoaluminato estão detalhadas nas reações 5 e 6 abaixo (OLLIVIER e VICHOT, 2014):



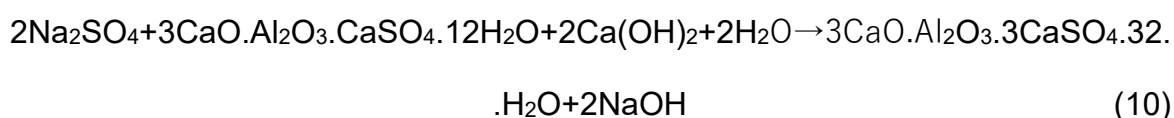
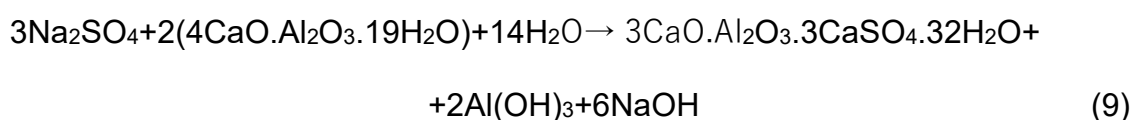
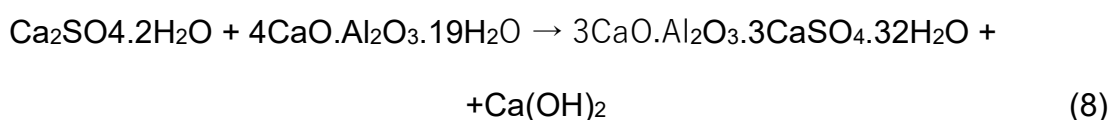
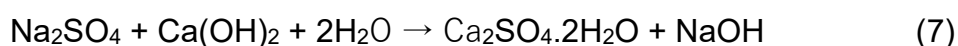
⁷ Aluminatos anidros, aluminato tricálcico, ferroaluminato tetracálcico, aluminatos hidratados e monossulfoaluminato (OLLIVIER e VICHOT, 2014).



2.5.2 Sulfato de Sódio

O ataque do sulfato de sódio ocorre em dois estágios, sendo o primeiro chamado de período de indução, no qual a taxa de expansão é baixa e linear. Nesse estágio, os produtos formados preenchem os vazios do cimento, não provocando tensões internas. No segundo estágio, a taxa de expansão aumenta rapidamente e permanece constante até a ruptura do material, causada devido ao aumento de produtos formados, como a gipsita e a etringita (SOUZA, 2006).

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) apresenta solubilidade vinte vezes maior que a do sulfato de cálcio, sendo aquele, portanto, mais agressivo. O ataque por este sulfato pode ocorrer através de duas reações, sendo uma com o aluminato de cálcio hidratado e outra com o hidróxido de cálcio. A reação com o hidróxido de cálcio (reação 7) ocorre em elevadas concentrações, levando a produção de gesso e conseqüentemente ao aumento de volume. A reação com o aluminato de cálcio (reação 8,9 e 10) ocorre quando a concentração de sulfato de sódio encontra-se abaixo de 1,0g SO_4/L , levando a produção de etringita (COSTA, 2004). Conforme as reações abaixo:



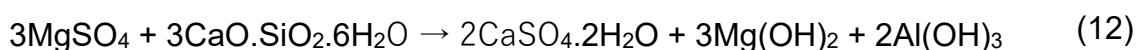
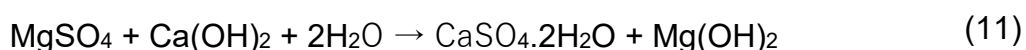
2.5.3 Sulfato de Magnésio

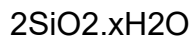
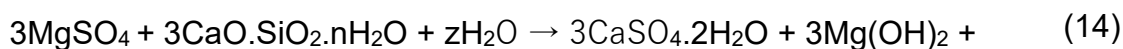
O ataque por sulfato de magnésio (MgSO_4) é o mais agressivo para o concreto, visto que ele possui quase duas vezes mais solubilidade que o sulfato de sódio e trinta e cinco vezes mais que o sulfato de cálcio (COSTA, 2004).

O sulfato de magnésio reage com o hidróxido de cálcio presente no cimento *Portland* e forma sais de cálcio solúvel. Devido ao contato prolongado com o sulfato de magnésio, o ataque pode se estender para o C-S-H, que é o principal constituinte do cimento. A reação do sulfato de magnésio com o C-S-H faz com que íons de cálcio sejam substituídos por íons de magnésio, o que leva a formação de silicato de magnésio hidratado (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

A degradação do C-S-H em presença de MgSO_4 é mais rápida e mais completa do que as reações com os outros compostos de sulfato. Isto ocorre devido à baixa solubilidade do hidróxido de magnésio e ao baixo pH da solução em equilíbrio nesta fase (SKALNY et al., 2003). A formação de gesso causada pelo ataque de sulfato de magnésio à pasta de cimento leva a formação de hidróxido de magnésio, que é relativamente insolúvel e pouco alcalino. A instabilidade nessa fase, causada pela redução do pH, deixa o C-S-H muito suscetível ao ataque por sulfatos, fazendo do sulfato de magnésio o mais agressivo ao concreto em comparação aos outros sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

O ataque do sulfato de magnésio em concentrações inferiores a 3,2g SO_4/L ou 4,0g MgSO_4/L leva a formação da etringita. Já em concentrações entre 3,2g SO_4/L e 6,0g SO_4/L ou 4,0g MgSO_4/L a 7,5g MgSO_4/L levam a formação de etringita e gesso. Nas concentrações acima de 6,0g SO_4/L ou 7,5g MgSO_4/L causam muita deterioração e levam a formação de hidróxido de magnésio (brucita), gesso e gel de sílica, não provocando a formação da etringita. As reações 11, 12, 13, 14 e 15, a seguir, apresentam os mecanismos de reação com o sulfato de magnésio (COSTA, 2004):





2.5.4 Taumasita

A taumasita é um mineral raro em seu estado natural, usualmente encontrado em rochas metamórficas que tenham passado por transformações de origem hidrotermal. Ela é composta por silicato de cálcio, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e água, com fórmula geral $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Esse composto pode ser observado em argamassas de antigas alvenarias e em concretos de fundações, píeres e túneis (OLLIVIER, 2014). A formação da taumasita é um fenômeno complexo no qual influem diferentes fatores como a temperatura, as condições de umidade, o tipo a e concentração de sulfatos, o pH da solução, o tipo de cimento e os agregados existentes (RAHMAN e BASSUONI, 2014).

A degradação do concreto pela taumasita resulta na desagregação do concreto, levando a formação de um produto sem coesão e de consistência mole. Essa reação normalmente ocorre a temperaturas abaixo de 15°C com a presença de silicato de cálcio e íons de sulfato e carbonato, podendo ocorrer de duas maneiras diferentes, na forma direta ou indireta. Na forma direta, a taumasita é formada pela reação, em meio úmido, do C-S-H com íons de cálcio, sulfato e carbonato. Na forma indireta, primeiro ocorre a formação da etringita, que posteriormente reage com C-S-H, carbonatos e bicarbonatos, para então formar a taumasita (RAHMAN e BASSUONI, 2014).

2.6 ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é uma técnica utilizada em laboratórios de análises e pesquisas, nas áreas de química, física, bioquímica, farmacológica e petroquímica. A

grande popularidade desse método é proveniente dos baixos custos operacionais, assim como a facilidade de manuseio e resultados bastante simples. Essa técnica é utilizada, por exemplo, na quantificação de pequenas moléculas orgânicas e inorgânicas, na caracterização de reações químicas e bioquímicas e na pesquisa de novos fármacos (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

A espectrofotometria é usada para determinar a concentração de dadas substâncias em uma amostra. A técnica quantifica a transmitância, energia luminosa capaz de atravessar determinada substância, e a absorbância, energia luminosa que fica retida na substância. Quando um feixe de luz atinge uma substância, parte dessa energia é absorvida, parte é transmitida e parte é refletida. A quantidade de luz absorvida ou transmitida é proporcional a concentração da substância, relação compreendida através da Lei de *Lambert-Beer*, demonstrada abaixo (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

$$\log \log \frac{I_0}{I} = A = K \times L \times C \quad (16)$$

Onde:

A = Absorbância.

C = Concentração da solução.

K = Coeficiente e absorbância da solução.

L = Comprimento de onda.

I_0 = Intensidade de luz focal que incide da solução

I = A intensidade de luz focal que atravessa a solução.

Os equipamentos utilizados para medidas espectrofotométricas são denominados espectrofotômetros – instrumentos capazes de medir dados de absorbância e de transmitância – ideais para regiões do comprimento de onda visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. O espectrofotômetro consiste, normalmente, em cinco componentes: fonte de radiação, seletor de comprimento de onda, compartimento para colocar as amostras, sistema detector e um dispositivo de processamento de dados (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

Figura 2: Principais componentes de um espectrofotômetro.

Fonte: A autora, 2021.

As fontes de radiação normalmente são provenientes de incandescência e são constituídas por filamentos, os quais são atingidos por descargas elétricas ou aquecimento elétrico. A fonte de radiação deve ser capaz de gerar todos os comprimentos de onda necessários, ter intensidade suficiente para a detecção pelo instrumento e ser capaz de emitir uma potência constante. As lâmpadas de filamento de tungstênio, deutério, hidrogênio e quartzo-iodo são exemplos de fontes de radiação que podem ser utilizadas pelos espectrofotômetros (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

O seletor de comprimento de onda – conhecido também como monocromador – tem por finalidade permitir a escolha do comprimento de onda desejado e a eliminação da radiação indesejada de segunda ordem. Ele pode ser um monocromador prismático que funciona através de um prisma de quartzo, indicado para a região do ultravioleta, ou de um prisma de vidro, indicado para a região visível. Pode, ainda, ser um monocromador reticular, que funciona através de difração, o qual tem melhor capacidade de resolução do que os monocromadores prismáticos, além de poder ser utilizado em todas as regiões espectrais (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

Para processar as amostras é empregado um compartimento retangular que pode ser de vidro, utilizado para a região visível do espectro, ou de quartzo, para a região ultravioleta. O quartzo é útil devido à sua capacidade de ser transparente na região ultravioleta, diferentemente do vidro que a absorve. As cubetas podem ter dimensões variáveis, mas normalmente são utilizadas as de 1 cm, comprimento que entra no cálculo da Lei de Beer (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

Os espectrofotômetros podem ser classificados em mono-feixe e duplo-feixe, se diferenciando em relação ao comprimento de onda, à exatidão e à precisão. O

espectrofotômetro de mono-feixe apresenta apenas um feixe de radiação. O espectrofotômetro de duplo-feixe apresenta compensação automática da fonte de radiação, menor ruído e utiliza duas cubetas para o ensaio (uma da amostra a ser ensaiada e uma contendo a amostra de referência). Em comparação ao espectrofotômetro de duplo-feixe, os de mono-feixe são mais simples, apresentam menor custo, porém causam mais ruído e podem apresentar maior estabilidade ao longo do tempo (FILHO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2009; GALO e COLOMBO, 2009).

O sistema detector do espectrofotômetro é composto por transdutores que convertem a radiação em sinal elétrico e possuem alta sensibilidade, alta razão sinal/ruído e resposta para uma faixa considerável de comprimentos de onda. O detector pode ser de células fotovoltaicas, válvulas fotoelétricas, válvulas fotomultiplicadoras e fotodiodos de silício (FILHO *et al.*, 2010).

Em soluções muito concentradas podem ocorrer desvios intermoleculares nos quais, devido à proximidade, as moléculas da substância influenciam umas às outras (o que pode levar a desvios nos cálculos). Para minimizar os erros associados a medidas instrumentais deve-se utilizar concentrações diluídas que não ultrapassem uma absorvância 1,000 (10% de transmissão) (FILHO *et al.*, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Corpos de Prova

Foram utilizados quatro corpos de prova, dois deles feitos de concreto convencional e os outros dois feitos de pós reativos, os quais serão detalhados a seguir. Optou-se por utilizar corpos de prova produzidos em estudos anteriores, que ficaram submetidos ao ataque de sulfatos por mais tempo, pois esses apresentam maior degradação. Foram escolhidos corpos de prova convencional e de pós reativos para poder comparar os dois teores de sulfatos encontrados.

3.1.1.1 Concreto convencional

Dois dos corpos de prova utilizados para o presente trabalho foram feitos por Schiavini (2018), os quais permaneceram em solução de magnésio por 2 anos.

Figura 3: Corpos de prova de concreto convencional utilizados.



Fonte: A autora, 2021.

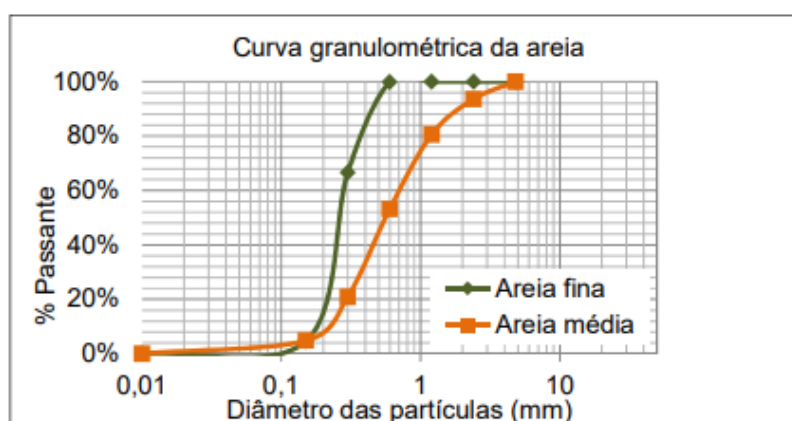
Foram utilizadas areias médias e finas na composição dos corpos de prova. O módulo de finura, diâmetro efetivo e o coeficiente de não uniformidade são apresentados na tabela 1. As duas areias apresentaram coeficiente de não uniformidade menores que 5, o que significa que apresentam partículas muito pequenas. As areias foram classificadas como bem graduadas pois apresentaram coeficiente de curvatura abaixo de 3. A curva granulométrica das areias está disposta na figura 4 (SCHIAVINI, 2018).

Tabela 1: Características da areia utilizada na confecção dos corpos de prova de concreto convencional.

	Areia fina	Areia média
Módulo de finura	1,29	2,47
Diâmetro efetivo	0,23	0,18
Coeficiente de não uniformidade	3,91	1,56

Fonte: Schiavini, 2018 (Adaptado).

Figura 4: Curva granulométrica da areia utilizada na confecção dos corpos de prova de concreto convencional.



Fonte: Schiavini, 2018.

O cimento utilizado nos corpos de prova foi o CP V-ARI. A argamassa utilizada foi feita no misturador mecânico de argamassa, com um traço 1:3 e com relação água cimento de 0,5. Os moldes dos corpos de prova possuíam diâmetro interno de 5 cm e altura de 10 cm. Cada corpo de prova recebeu 4 camadas de argamassa e cada

camada recebeu 30 golpes. Os corpos de prova foram identificados e permaneceram 24 horas secando ao ar e então foram colocados na câmara úmida onde permaneceram por 20 dias. Após os 20 dias, foram colocados em soluções contendo sulfatos a uma concentração de 10% em massa de água (SCHIAVINI, 2018).

No estudo de Schiavini (2018) os corpos de prova de CP V-ARI que permaneceram por 6 meses em solução de sulfato de magnésio apresentaram um teor de sulfatos de 2,38%.

3.1.1.2 Concreto pós reativo

Os outros dois corpos de prova utilizados para o presente trabalho foram feitos por Pontes (2017) e permaneceram em solução de sulfato de magnésio a uma concentração de 10% em massa de água por 3 anos. Esses corpos de prova apresentaram em média 173,9 Mpa de resistência à compressão (PONTES, 2017). O traço utilizado nesses corpos de prova é descrito abaixo.

Tabela 2: Traço dos corpos de prova de concreto pós reativo.

MATERIAL	MASSA
CPV ARI	1,00
SÍLICA ATIVA	0,10
PÓ DE QUARTZO	0,15
AREIA MÉDIA	1,128
AREIA FINA	0,282
FIBRA DE POLIPROPILENO	0,0012
ÁGUA	0,22
ADITIVO	0,03

Fonte: Pontes, 2017 (Adaptado).

Tabela 5: Corpos de prova de concreto pós reativo utilizados.



Fonte: A autora, 2021.

3.1.2 Teor de Sulfatos

Para o ensaio de determinação do teor de sulfatos através do método *APHA Method 4500 - SO₄²⁻: Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais: balança analítica 210g modelo M214Ai com precisão de 0,0005 gr, forno-mufla, água destilada, béquer, ácido clorídrico, haste de vidro, filtro de papel de porosidade média, bureta, vidro relógio, pipetas de vidro, cloreto de bário, aquecedor e cadinho.

3.1.3 Espectrofotometria

O espectrofotômetro utilizado para medir a absorvância das amostras foi o IL-593, que produz comprimentos de onda entre 190 nm à 1100 nm. Também foram utilizados cubetas de quartzo, de vidro e água destilada.

Figura 6: Espectrofotômetro IL 593.



Fonte: Gaspar e Mazer, 2020.

3.1.4 Titulometria Potenciométrica (Potenciometria)

Este método consiste em determinar a diferença de potencial elétrico (ddp) entre um eletrodo e a solução em análise. Neste caso, utilizou-se como referência o eletrodo de calomelano juntamente com um potenciômetro de bancada.

Para a determinação da concentração dos íons em uma solução, pode-se aplicar a potenciometria direta, que utiliza uma única medida do potencial do eletrodo para determinar a concentração, mesmo sem que o íon esteja diretamente envolvido na reação do eletrodo.

3.2 MÉTODOS

Foram feitas duas tomadas de amostras de cada corpo de prova e os ensaios realizados em dias diferentes.

3.2.1 Determinação do Teor de Sulfatos

O método utilizado para a determinação do teor de sulfatos foi o método *APHA Method 4500 – SO₄²⁻* que se diferencia do método da ASTM C114 (*Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*) pela forma de calcular o teor de sulfatos (SCHIAVINI, 2018). Foram utilizados, ao todo, quatro corpos de prova e de

cada um retirou-se duas amostras. O procedimento foi realizado de acordo com os passos abaixo (SCHIAVINI, 2018):

- De cada corpo de prova foram retiradas amostras – com a utilização de um martelo – de aproximadamente 2 g, as quais foram moídas e passadas na peneira 850 μm . Feito isso, como as amostras encontravam-se em solução, foi necessário realizar a secagem. As amostras permaneceram na mufla por 2 horas, a uma temperatura de 105° C, e então foram pesadas.
- Cada amostra foi colocada em um béquer e em seguida foi adicionada 25 ml de água destilada. Então, foi adicionado, gota a gota, 10ml de ácido clorídrico em cada amostra, mexendo com uma haste de vidro.
- Foi adicionada água destilada quente nas amostras até atingirem um volume total de 50 ml. As amostras permaneceram em solução por 15 minutos.
- A solução foi filtrada em um papel filtro de porosidade média e os resíduos do filtro foram lavados com água quente.
- O material filtrado foi colocado em um béquer e foi adicionada água destilada quente até um volume total de 250 ml. A amostra foi aquecida até o ponto de ebulição e então foi adicionado 10 ml de cloreto de bário (BaCl_2) quente a uma concentração de 100 g/L. A solução foi mantida em ebulição até a precipitação.
- As soluções passaram pelo espectrofotômetro e pelo eletrodo de calomelano e então foram tampadas e mantidas em banho maria por 24 horas a uma temperatura de 75 °C, atendendo-se para não alterar o volume de cada amostra.
- As amostras foram filtradas e o precipitado lavado com água quente. Os cadinhos que receberiam as amostras foram pesados e identificados. O precipitado junto com o papel filtro foram colocados nos cadinhos e levados para a mufla por 30 minutos a temperatura de 800°C.
- Depois de resfriadas, as amostras foram pesadas para a determinação do teor de sulfatos através da equação 17. Onde $M_{\text{calcificada}}$ é a massa seca do material retido no filtro e M_{inicial} é a massa retirada dos corpos de prova.

$$\%SO_4 = \frac{M_{\text{calcificada}} \cdot 0,4116}{M_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (17)$$

3.2.2 Espectrofotometria

As amostras utilizadas passaram pelo método da *APHA Method 4500 – SO₄²⁻* até o passo da ocorrência da precipitação do sulfato de bário. Após essa etapa as amostras foram colocadas em uma cubeta e levadas ao espectrofotômetro para medir a absorvância. As amostras foram colocadas no equipamento junto com uma cubeta de referência contendo água destilada. Para os comprimentos de onda entre 190 nm e 340 nm foram utilizados recipientes de quartzo e para os comprimentos entre 400 nm e 1100 nm foram utilizados recipientes de vidro.

A fim de verificar qual comprimento de onda obtém o resultado mais satisfatório foram feitas medições com os seguintes comprimentos de onda: 190 nm, 270 nm, 340 nm, 400 nm, 500 nm, 700 nm e 1100 nm.

3.2.3 Diferença de Potencial

Após a etapa de ocorrência da precipitação do sulfato de bário, do método da *APHA Method 4500 – SO₄²⁻*, foi realizada a medição da diferença de potencial das amostras utilizando-se um potenciômetro de bancada com eletrodo de íon seletivo de calomelano. As amostras foram colocadas em um béquer e, então, dentro cada uma foi colocado o eletrodo de calomelano ligado ao potenciômetro de bancada, para medir a diferença de potencial. A medição foi feita quando o valor visto no aparelho se estabilizou.

3.2.4 Curva de Calibração

Após os cálculos de absorvância, teor de sulfatos e diferença de potencial, foram feitas três curvas para relacionar esses parâmetros. A primeira curva relaciona a absorvância e o teor de sulfatos; a segunda, a absorvância e a diferença de potencial; e a terceira, o teor de sulfatos e a diferença de potencial. Para verificar o grau de correlação entre as duas grandezas foi utilizado o parâmetro R, quanto maior esse parâmetro maior a correlação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TEOR DE SULFATOS

O teor de sulfatos foi calculado conforme os métodos acima descritos, levando em consideração a massa calcinada e a massa inicial retirada das amostras, através da seguinte equação:

$$\%SO_4 = \frac{M_{calcinada} \cdot 0,4116}{M_{inicial}} \cdot 100 \quad (17)$$

De cada corpo de prova foram retiradas amostras de aproximadamente 2 g, cujos valores dos teores de sulfato, calculados através do método *APHA Method 4500* – SO_4^{2-} , podem ser observados na tabela⁸ abaixo.

Tabela 3: Teores de sulfatos obtidos através do método *APHA Method 4500* – SO_4^{2-} .

Corpos de Prova	Amostras dos Corpos de Prova (g)	Massa calcinada (g)	Teor de Sulfatos ($SO_4\%$)
CPR 1a	2,020	0,0982	1,67
CPR 1b	2,001	0,1115	1,91
CPR 2a	2,006	0,0980	1,68
CPR 2b	2,017	0,1188	2,02
CCV 1a	2,001	0,1712	2,93
CCV 1b	2,003	0,1779	3,05
CCV 2a	2,020	0,1980	3,36
CCV 2b	2,010	0,2111	3,60

Fonte: A autora, 2021.

Em relação as médias dos teores de sulfatos – presentes na tabela 4 – nota-se que os corpos de prova de concreto pós reativo (CPR) apresentaram 1,82 % de teor de sulfatos enquanto o concreto convencional (CCV) 3,24 %. A partir disso, é

⁸ CPR equivale aos corpos de prova de concreto de pós reativos e CCV aos corpos de prova de concreto convencional.

possível verificar que os corpos de prova CCV apresentaram 1,42 % a mais de teor de sulfatos em relação ao CPR, o que equivale a uma diferença de 78 %. As amostras apresentaram um coeficiente de variação abaixo de 10 %, o qual é considerado um valor baixo e aponta que as amostras são homogêneas.

Tabela 4: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos teores de sulfatos calculados.

	Média	DP	CV
CPR	1,82	0,173	9,527
CCV	3,23	0,152	9,378

Fonte: A autora, 2021.

A análise de variância (ANOVA) para os resultados da determinação do teor de sulfatos pelo ALPHA Method 4500 – SO_4^{2-} apresentou um valor para o parâmetro F de Fischer de 65,59 e um p-valor de 0,00019, indicando que existe diferença estatística, a um nível de confiança de 95%, entre o teor de sulfatos determinado no concreto convencional (CCV) e no concreto de pós reativos (CPR), análise confirmada pelo teste de Tukey's. Ou seja, é possível afirmar que os resultados obtidos são estatisticamente diferentes, de modo que os corpos de prova CPR apresentaram teores menores em comparação ao CCV.

A seguir, examinar-se-á dois dos fatores que podem ter influenciado nessa disparidade entre os teores de sulfato das amostras acima. Apesar de existirem outros elementos que levam a tais variações, o presente trabalho analisará apenas o tempo de exposição a agentes agressivos e a influência das adições presentes.

Os dois corpos de prova foram moldados com CP V ARI, porém o que os diferencia são as adições e o traço. Os corpos de prova CCV foram moldados com um traço de 1:3, areia fina, areia média e um teor de água cimento de 0,5. O corpo de prova CPR foi moldado com sílica ativa, pó de quartzo, aditivo e um teor água/cimento de 0,22, além de areia fina e média. Essas adições, e um teor água/cimento reduzido, conferem ao CPR um maior teor de finos e uma menor quantidade de água necessária na pasta, em comparação ao CCV.

Adições como essas contribuem para a redução dos poros e dos caminhos intersticiais da pasta, o que leva a uma maior dificuldade para que agentes agressivos

penetrem no concreto. A utilização de aditivos plastificantes possibilita uma redução do teor de água, o que leva a menos evaporação, e por consequência, contribui com a diminuição da porosidade.

O tempo de exposição a agentes agressivos costuma ser um fator determinante no teor de sulfato que os compostos cimentícios podem apresentar. É esperado que quanto maior o tempo de exposição maior seja o teor encontrado, porém, se tratando de corpos de provas moldados com diferentes adições e teores água/cimento, o fator tempo pode assumir um papel secundário na influência da resistência dos compostos.

Os corpos de prova CPR permaneceram em solução de sulfato de magnésio por três anos e os corpos de prova CCV por dois anos. Se levado em consideração apenas o fator tempo, seria esperado que o CPR apresentasse teores maiores de sulfato. Entretanto, as adições se mostraram mais relevantes que as influências do tempo, explica-se.

Os corpos de prova CPR apresentaram 1,82 % de teor de sulfato e o CCV 3,24%. Os corpos de prova CPR apresentaram teores inferiores de sulfatos em comparação com o CCV, mesmo permanecendo por mais tempo em solução sulfatada. Isso, porque as adições de sílica ativa, pó de quartzo, aditivo e um teor reduzido de água/cimento, propiciaram a esse corpo de prova maior resistência aos ataques de sulfato.

As adições e o traço presentes no CPR permitiram que ele resistisse mais ao ataque por sulfatos, mesmo permanecendo por mais tempo em solução sulfatada. Esse se mostrou o fator mais determinante para a variação do teor de sulfatos nos dois tipos de corpos de prova avaliados. Devido a não utilização de adições, o CCV foi o que mais sofreu frente ao ataque por sulfatos.

4.1.1 Outros Estudos

Os corpos de prova de concreto convencional aqui analisados apresentaram teores de sulfato de 3,24 % e os da pesquisa de Schiavini (2018), 2,38 %. Portanto, é possível verificar que os corpos de prova do presente estudo apresentaram teores de sulfatos maiores em comparação aos do estudo feito por Schiavini (2018) (nesse último, os corpos de prova permaneceram por 6 meses em solução sulfatada, o que explica as diferenças entre os teores).

4.2 DIFERENÇA DE POTENCIAL

Considerando que o método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* forma um sal de sulfato de bário que, por si só, produz corrente elétrica, optou-se por realizar o ensaio de potenciometria para relacionar a diferença de potencial com o teor de sulfatos e com a absorvância. Após a adição de cloreto de bário nas amostras – etapa do método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* –, as mesmas foram colocadas em um béquer, onde o eletrodo de calomelano foi introduzido para medir a diferença de potencial. Os resultados obtidos a partir do potenciômetro com eletrodo de calomelano são apresentados na tabela⁹ abaixo:

Tabela 5: Diferença de potencial (DDP) obtida do ensaio de potenciometria e o teor de sulfatos (%SO₄) medido através do método *APHA Method 4500 – SO₄²⁻*.

Corpos de prova	DDP (mV)	%SO ₄
CPR 1a	530	1,67
CPR 2a	536	1,68
CPR 1b	543	1,91
CPR 2b	543	2,02
CCV 1a	618	2,93
CCV 1b	624	3,05
CCV 2a	625	3,36
CCV 2b	632	3,60

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 6: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos valores de diferença de potencial.

	Média	DP	CV
CPR	538,00	6,272	1,166
CCV	624,75	2,869	0,918

Fonte: A autora, 2021.

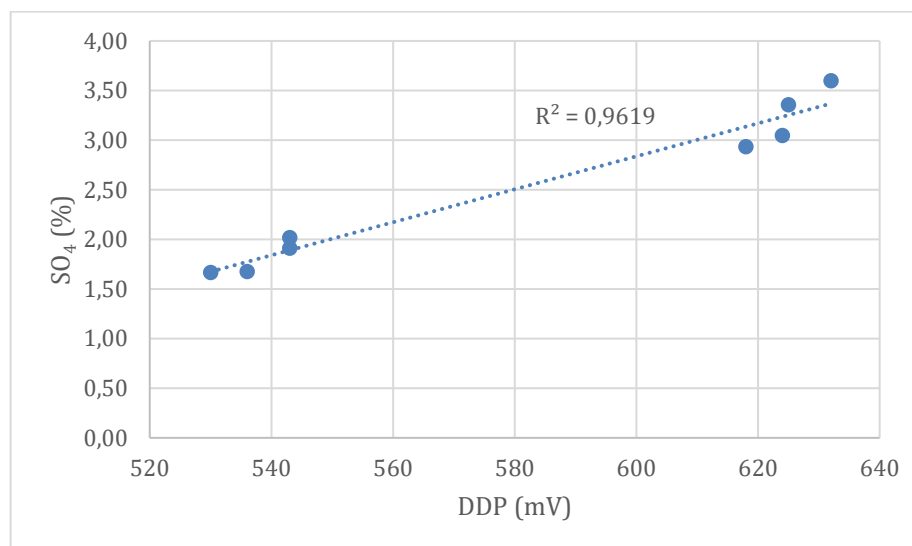
⁹ CPR equivale aos corpos de prova de concreto de pós reativos e CCV aos corpos de prova de concreto convencional.

Em relação as médias da diferença de potencial (ddp), nota-se que os corpos de prova de concreto pós reativo (CPR) apresentaram 538,00 mV de ddp enquanto o concreto convencional (CCV) 624,75 mV. A partir disso, é possível verificar que os corpos de prova CCV apresentaram 83,75 % a mais de diferença de potencial em relação ao CPR, o que equivale a uma diferença de aproximadamente 16 %. As amostras apresentaram um coeficiente de variação abaixo de 1,20 %, o que é considerado um valor baixo, significando que as amostras são homogêneas.

Considerando os resultados das leituras de potenciometria (DDP), a análise de variância indicou o valor de 416,6 para o parâmetro F de Fischer e $8,989 \times 10^{-7}$ para o p-valor, indicando que também existe diferença estatística, a um nível de confiança de 95%, entre os resultados obtidos para o CCV e para o CPR, análise confirmada pelo teste de Tukey's.

A partir dos dados obtidos, optou-se por traçar uma linha de tendência relacionando o teor de sulfatos (SO_4) e a diferença de potencial (DDP), a qual pode ser observada abaixo:

Figura 7: Linha de tendência relacionando o teor de sulfatos (SO_4) e a diferença de potencial (DDP).



Fonte: A autora, 2021.

Essa relação forneceu um R^2 de 0,9619 e um R de 0,9808 o que indica forte relação entre as variáveis. O coeficiente R de 0,9808 – coeficiente que explica a

dependência entre as amostras – confirma a teoria que o aumento da formação do sal de sulfato de bário conduz a um aumento da ddp. Isso ocorre pois, quanto maior o teor de sulfatos, maior é a quantidade de sulfato de bário precipitado, e assim sendo, maior a absorvância medida.

4.3 ESPECTROFOTOMETRIA

Após a adição de cloreto de bário nas amostras – etapa do método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* – elas foram colocadas em recipientes prismáticos e introduzidas no espectrofotômetro. Foram feitas medições em 7 comprimentos de ondas diferentes, englobando o ultravioleta e o visível, sendo eles 190 nm, 270 nm, 340 nm, 400 nm, 500 nm, 700 nm e 1100 nm. O ensaio feito por espectrofotometria, considerando as etapas anteriores do método *APHA Method 4500-SO₄²⁻*, levou cerca de 1 dia para a obtenção dos resultados. Os valores obtidos são apresentados na tabela¹⁰ abaixo juntamente com os resultados de diferença de potencial (DDP), medidos por potenciometria, e o teor de sulfatos (%SO₄), medido através do método *APHA Method 4500-SO₄²⁻*.

Tabela 7: Absorbâncias, diferença de potencial (DDP) e o teor de sulfatos (%SO₄), obtidos dos ensaios realizados.

Comp. De onda (nm)	190	270	340	400	500	700	1100	DDP (mV)	% SO ₄
CPR1a	2,307	0,982	0,620	0,062	0,000	0,000	0,000	530	1,67
CPR2a	2,342	1,060	0,652	0,066	0,000	0,000	0,000	536	1,68
CPR1b	2,423	1,145	0,765	0,074	0,000	0,000	0,000	543	1,91
CPR2b	2,448	1,243	0,798	0,085	0,002	0,000	0,000	543	2,02
CCV1a	2,606	1,310	0,803	0,096	0,004	0,000	0,000	618	2,93
CCV1b	2,725	1,756	1,128	0,113	0,005	0,003	0,001	624	3,05
CCV2a	3,000	1,782	1,197	0,130	0,007	0,009	0,008	625	3,36
CCV2b	3,000	1,825	1,250	0,148	0,026	0,020	0,012	632	3,60

Fonte: A autora, 2021.

¹⁰ CPR equivale aos corpos de prova de concreto de pós reativos e CCV aos corpos de prova de concreto convencional.

É possível verificar que para comprimentos de onda inferiores a 340 nm obteve-se absorvância superior a 1,0, indicando que apresentaram uma absorvância maior que 100%, então, é possível considerar que os comprimentos de onda do espectro ultra-violeta não são adequados para a detecção de sulfatos. É possível verificar também que para valores superiores a 500 nm obteve-se valores próximo a zero, o que indica que com esses comprimentos de onda não foi possível detectar a presença de íons sulfatos.

O comprimento de onda de 400 nm apresentou resultados entre zero e 1,0 e foi considerado o indicado para ser comparado com os teores de sulfato e a diferença de potencial. Ainda não é possível dizer que o comprimento de onda de 400 nm é o ideal para medir os teores de sulfatos, porém esse valor fornece uma região aproximada que deve ser explorada.

Tabela 8: Média, desvio padrão e coeficiente de variação em relação aos valores de absorvância do comprimento de onda 400nm.

	Média	DP	CV
CPR	0,0718	0,010	14,139
CCV	0,1218	0,022	18,346

Fonte: A autora, 2021.

Em relação as médias das absorvâncias para o comprimento de onda de 400 nm, nota-se que os corpos de prova de concreto pós reativo (CPR) apresentaram 0,0718 % de absorvância enquanto o concreto convencional (CCV) 0.1218 %. A partir disso, é possível verificar que os corpos de prova CCV apresentaram 0,05% a mais de absorvância em relação ao CPR, o que equivale a uma diferença de 69%. As amostras apresentaram um coeficiente de variação abaixo de 20%, sendo considerado um valor baixo, o que significa que as amostras são homogêneas.

Nos resultados de absorvância para o comprimento de onda de 400nm a análise de variância apresenta um valor do parâmetro F de Fischer de 16,62 e o p-valor 0,00653, indicando que também existe diferença estatística, a um nível de confiança de 95%, entre as leituras de absorvância entre o CCV e o CPR, análise confirmada pelo teste de Tukey's.

Num estudo feito por Gaspar e Mazer (2020) para medir o teor de cloretos em matrizes cimentícias através de espectrofotometria, o comprimento de onda que apresentou resultados satisfatórios foi o de 200 nm e todos os outros verificados, que se encontravam entre 250 nm e 1000 nm, obtiveram valores próximos de zero. Assim como nesse estudo, já era esperado que apenas um comprimento de onda fosse capaz de trazer resultados satisfatórios para a análise dos teores de sulfato.

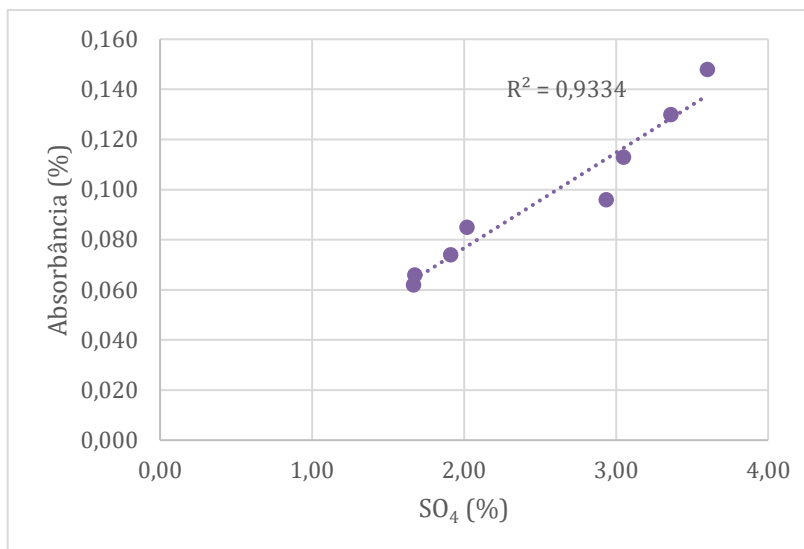
Observando o comprimento de onda de 400 nm, verificou-se que os corpos de prova convencionais apresentaram teores de absorbância maiores em comparação aos corpos de prova de concreto pós reativos. Isso pode ser relacionado com os teores de sulfatos calculados a partir do método *APHA Method 4500-SO₄²⁻*, quando os corpos de prova convencionais apresentaram teores de sulfatos maiores em comparação aos corpos de prova de concreto pós reativos. Ou seja, os convencionais apresentaram maior absorbância e maiores teores de sulfato ao passo que os outros apresentaram menor absorbância e menor teor de sulfato.

A absorbância está diretamente ligada a turbidez das amostras: quanto maior a turbidez maior será a absorbância. Os sólidos em suspensão fazem com que a turbidez seja maior, portanto, em uma amostra que contém maiores teores de sulfato é esperada uma turbidez maior, e, assim sendo, uma maior absorbância.

A partir dos dados obtidos foram traçadas duas linhas de tendência, uma relacionando a absorbância com o teor de sulfatos e uma relacionando a absorbância com a diferença de potencial. Os comprimentos de onda que não foram considerados satisfatórios foram descartados e não foram empregados nessas comparações. A relação entre a absorbância para o comprimento de ondas de 400nm e o teor de sulfatos determinado pelo *APHA Method 4500 – SO₄²⁻* é apresentada na Figura 7.

É possível verificar que quanto maior o teor de sulfatos maior foi a absorbância medida por espectrofotometria. A partir dessa linha de tendência obteve-se um R² de 0,9334 e um R de 0,9661 o que indica uma forte correlação entre os valores obtidos. Pode-se concluir que os sulfatos aumentam a turbidez da solução, como consequência, ocorre um aumento da absorbância.

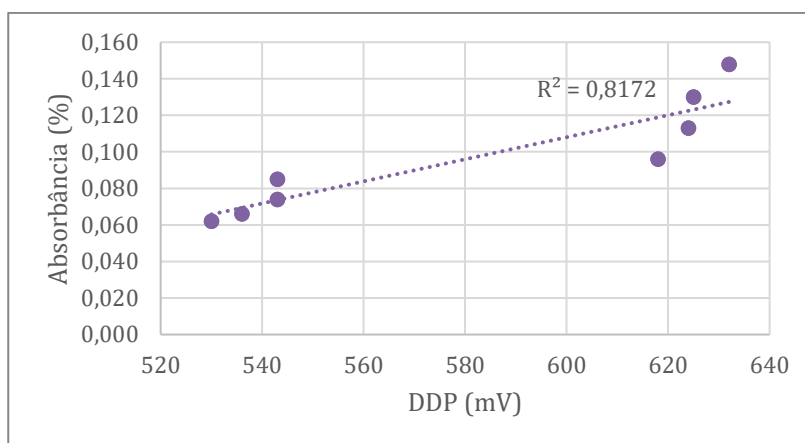
Figura 8: Linha de tendência relacionando a absorvância (para o comprimento de onda de 400 nm) e o teor de sulfatos (SO₄).



Fonte: A autora, 2021.

A relação entre a absorvância para o comprimento de ondas de 400nm e a diferença de potencial (DDP) medida por potenciometria é apresentado na Figura 8.

Figura 9: Linha de tendência relacionando a absorvância (para o comprimento de onda de 400 nm) e a diferença de potencial (DDP).



Fonte: A autora, 2021.

É possível verificar que quanto maior a absorvância maior a diferença de potencial. Através desses dados obteve-se um R² de 0,8172 e um R de 0,9040

indicando forte relação entre esses parâmetros. Esta correlação ocorre porque no método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* é formado sulfato de bário, que é um sal – o qual transmite corrente elétrica – assim, quanto maior a quantidade de sulfato, maior será a formação de sulfato de bário e, portanto, maior será a absorbância e a diferença de potencial.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sulfatos reagem com os compostos presentes nas matrizes cimentícias produzindo componentes com volumetrias maiores, que levam a formação de fissuras, causando a perda de resistência e a diminuição da vida útil do material. Essas fissuras os tornam suscetíveis a compostos que podem penetrar nos caminhos intersticiais e causar degradação da armadura, o que pode ser prejudicial para o elemento atingido. Tendo isso em vista, no presente trabalho, buscou-se, como objetivo principal, verificar a viabilidade do método da espectrofotometria para determinar o teor de sulfatos em matrizes cimentícias.

Para o emprego do método da espectrofotometria foi necessário avaliar qual o comprimento de onda capaz de detectar o teor de sulfatos nas matrizes cimentícias. Descobriu-se que, dentre os comprimentos de onda testados, o que se mostrou satisfatório foi o de 400 nm. Os valores de absorbância medidos com esse comprimento de onda foram comparados, a partir de linhas de tendências, com os valores da diferença de potencial (método da potenciometria) e com os teores de sulfatos (obtidos pelo método *APHA Method 4500-SO₄²⁻*).

Foi possível verificar que quanto maior o teor de sulfatos maior a absorbância medida por espectrofotometria. Essa relação apresentou um R de 0,9661, o que indica grande relação entre os parâmetros, de modo que pode-se concluir pela viabilidade do uso da técnica de espectrofotometria na determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias

A relação entre o teor de sulfatos e a potenciometria apresentou o maior valor de R de 0,9808. Esse valor indica que existe alta correlação entre esses parâmetros e, portanto, o método da potenciometria também é viável para medir os teores de sulfato em matrizes cimentícias.

Por fim, a relação entre a potenciometria e a espectrofotometria apresentaram um valor de R de 0,9040, apontando uma forte relação entre os dois métodos, o que indica que as duas técnicas podem ser comparadas entre si.

A partir desses dados, pode-se concluir que a técnica de espectrofotometria é viável para a determinação do teor de sulfatos em matrizes cimentícias, uma vez que os valores de absorbância apresentaram forte correlação com o teor de sulfatos obtido pelo *APHA Method 4500-SO₄²⁻*. Ademais, visto que o ensaio de

espectrofotometria levou cerca de um dia para ser concluído e o método *APHA Method 4500-SO₄²⁻* levou 2 dias para ser finalizado, é possível considerar a técnica da espectrofotometria mais rápida em comparação ao método tradicional.

Ainda, foi observado que os corpos de prova de pós reativos obtiveram um melhor desempenho frente ao ataque por sulfatos em comparação com os corpos de prova de concreto convencional. A partir disso, é possível observar que as adições e a relação água / cimento foram determinantes para que os corpos de prova de concreto pós reativos apresentassem menores teores de sulfato em comparação aos de concreto convencional.

Para estudos futuros sugere-se um aprofundamento da técnica de espectrofotometria, com a utilização de diferentes tipos de cimento para traçar-se uma curva de calibração do método. A utilização de comprimentos de onda próximos de 400 nm são indicados para conduzir outros estudos, visto que apresentou valores capazes de serem comparados com os teores de sulfatos e com a diferença de potencial.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (*APHA METHOD 4500 – SO₄²⁻*). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th edition, 1992. Hanover, Maryland. ISBN: 0-87553-207-1.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM C 114 - 07). **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/C0114-07.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO *PORTLAND* (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento *Portland***. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: **Cimento *Portland* composto**. Rio de Janeiro, p. 1 - 5. 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: **Cimento *Portland* - Requisitos**. Rio de Janeiro, p. 1 - 12. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732: **Cimento *Portland* comum**. Rio de Janeiro, p. 1 - 5. 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5735 EB-208: **Cimento *Portland* de alto forno**. Rio de Janeiro, p. 1 - 5. 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: **Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, pp. 1 - 12. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: **Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro, p. 1 - 15. 2005.
- BATISTA, D. G.. **Investigação da deterioração de concretos de UHEs por reações com os agregados**. Goiás, 2013.
- BIZ, C. E.. **Concreto de pós reativos**. Campinas, 2001.
- CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, de M. H. F.; FILHO, J. H.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, de I. C.. **Reacción Sulfática Interna (RSI) como degradación de la matriz cementante: comportamiento de mezclas dosificadas con diferentes contenidos de contaminación por sulfato**. Revista ALCONPAT, p. 119-134, 2017.
- COMITE EURO-INTERNATIONAL DU BETON (CEB) - **Durable Concrete Structures CEB Design Guide**. Bulletin D'information 182, Paris, 1989.
- COSTA, R. M.. **Análise de propriedade mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Belo Horizonte, 2004.

DRIMALAS, T. **Laboratory and Field Evaluations of External Sulfate Attack in Concrete**. The University of Texas at Austin. 2007.

FERREIRA, E. G. A.. **Modelagem descritiva do comportamento do cimento *Portland* em ambiente de repositório para rejeitos radioativos**. 2017. 219 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em <www.teses.usp.br

FILHO, L. C. P. S.. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssilica**. Porto Alegre, 1994.

FILHO, H. B.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; ROCHA, F. R. P.. **Espectrofotometria no ultravioleta e visível**. São Paulo, 2010.

GALO, A. L.. **Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa**. São Paulo. Quim. Nova, Vol. 32, No. 2, 488-492, 2009.

GASPAR, A.; MAZER, W.. **Estudo de técnicas eletroquímicas para recuperação de estruturas de concreto. Determinação do teor de cloretos em concretos através da espectrofotometria**. Curitiba, 2020.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer *Portland*: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld**. Capítulo 2. São Paulo, 2003.

GOMIDES, M. J.. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. Revista ALCONPAT, Volumen 7, Número 2 (Mayo – Agosto 2017): 119 – 134. Porto Alegre, 2009.

JOSÉ, J. C.; PICCININI, Â. C.. **Análise da substituição parcial do cimento *Portland* pela escória de alto forno no concreto de pós reativos – CPR com e sem fibras metálicas**. Santa Catarina, UNESC, 2018.

JUNIOR, D. M.. **Avaliação físico química de cimentos tipo *Portland* produzidos no Brasil, através da técnica de fluorescência de raios-x e resistência mecânica**. Sorocaba/ SP, 2016.

LEMOS, A. M.; NOBLE, A. P.; SEGAT, H. J.; ALEXANDRE, I. D.; PAPPIS, L.;

NUNES, L. T.; NEVES, L. V.. **Espectroscopia visível e ultravioleta**. Rio Grande do Sul, 2009.

LIMA, C. I. V.; COUTINHO, C. O. D.; AZEVEDO, G. G. C.; BARROS, T. Y. G.; TAUBER, T. C.; LIMA, de S. F.. **Concreto e suas inovações**. Ciências exatas e tecnológicas | Maceió | v. 1 | n.1 | p. 31-40 | maio 2014 | periodicos.set.edu.br

MAGALHÃES, A. G.. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno**. Minas Gerais, 2007.

MAZER, W.; MACIOSKI, G.; SOTO, N.; BAETTKER, E.. **Determinação do teor de íons sulfato em estruturas de concreto**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1ª ed. São Paulo: Pini, 1994.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M.. **CONCRETE: Microstructure, Properties and Materials**. Outubro, 2001.

MELO, S.K.. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Goiânia, 2010

NEVILLE, A. M., BROOKS, J. J.. **Tecnologia do concreto**. Segunda edição. Porto alegre, 2013.

ODLER, I; CHEN, Y. **Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes**. Cement and concrete research, vol. 25, pp. 853-862. Germany, 1995.

OLLIVIER, Ed. J. P.; VICHOT, A.. **Durabilidade do concreto para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Tradução O. Cascudo e H. Carasek. São Paulo: IBRACON, 2014.

PEREIRA, E; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OCHILISKI, L. M.; OLIVEIRA, I. C.. **Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna**. Revista Matéria, v.21, n.2, pp. 342–354, 2016.

PEREIRA, M. F.. **Estudo sobre os tipos de cimentos comercializados em campo mourão**. Campo Mourão, 2012.

PÉRTILE, J.; PEREIRA, A. C.; KLOSTER, C. S.; SOBRINHO, J. L. S.; LANINI, T. L. S.; RIGON, U. M. M.. **Cimento Portland**. Mato Grosso, 2013.

PONTES, P. V.; MAZER, W.. **Análise da influência da adição de fibras de polipropileno, vidro e metálicas na resistência mecânica do concreto de pós reativos**. Curitiba, 2017.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION (PCA). **Ettringite formation and the performance of concrete**. Concrete Information. IS417.01, Skokie, 2001.

RAHMAN, M. M.; BASSUONI, M. T.. **Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation**. Canadá, 2014

REIS, G. L.. **Resíduos da pasta de cimento *Portland* tratados termomecanicamente**. Minas Gerais, 2014.

SCHAEFER, O. C. **Valorização de Fonte alternativa de Sulfato de Cálcio para a produção de argamassas autonivelantes**. UFSC, n. Tese de Doutorado, 2013.

SCHIAVINI, D. N.. **Análise da influência de diferentes tipos de cimento na resistência ao ataque por sulfatos**. Curitiba, 2018.

SCHMALZ, R. **Durabilidade de argamassas submetidas ao ataque de sulfatos: efeito da adição da nanosílica**. São Carlos, 2018.

SILVA, D.L.; FONSECA, J.M.M.; BENTO, A.J.; MONTEIRO, E.C.B.. **Considerações sobre a formação da etringita tardia**. Revista CONSTUINDO, Belo Horizonte. Volume 9, número 02, p. 36 – 46, Jul – dez., 2017.

SILVA, G. J. B.. **Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento *Portland* produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato**. Minas Gerais, 2005.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate Attack on Concrete**. London: Spon Press, 2003.

SOTO, N. T. A.. **Avaliação das propriedades do concreto de pós reativos: um estudo de durabilidade**. Curitiba, 2014.

SOUZA, R.B.. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método acelerado**. São Paulo, 2006.

TORRES, I. F. ANDRADE, T.. **Análise de risco da formação de etringita tardia em blocos de fundação na região metropolitana de Recife – PE – Brasil**. Revista IBRACON de estruturas e materiais. Volume 9, número 3, p. 357-394, junho de 2016.

TRINDADE, D. S. da.. **Patologia em estruturas de concreto armado**. Rio Grande do Sul, 2015.

UDDIN, Md. J.; QUAYYUM, Md.. **Influence of calcium sulphate on cement motor and characteristics behavior at different proportions**. International Journal Of Computational Engineering Research (ijceronline.com) Vol. 2 Issue. 6, 2012."

VARELA, M V. F. **Comportamento do cimento supersulfatado ao ataque por sulfatos**. Pato Branco, 2016.

VIANA, T. M.. **Avaliação do comportamento de concretos de pós reativos com incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas frente a elevadas temperaturas**. Belo Horizonte, 2019.