



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO - ILATIT**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
EM ENGENHARIA CIVIL (PPGECI)**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO EM CONCRETO MASSA
O CASO DE ITAIPU BINACIONAL**

CLÁUDIO NEUMANN JUNIOR

Foz do Iguaçu - PR

2019

**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO - ILATIT**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
EM ENGENHARIA CIVIL (PPGECI)**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO EM CONCRETO MASSA
O CASO DE ITAIPU BINACIONAL**

CLÁUDIO NEUMANN JUNIOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, área de concentração Construção, linha de pesquisa Materiais e Desempenho das Construções, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Carolina P. dos Santos
Coorientador: Eng^o Civil Dr. Étore Funchal de Faria

Foz do Iguaçu - PR

2019

CLÁUDIO NEUMANN JUNIOR

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO EM CONCRETO MASSA
O CASO DE ITAIPU BINACIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, área de concentração Construção, linha de pesquisa Materiais e Desempenho das Construções, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof. Dr^a. Ana Carolina Parapinski dos Santos
UNILA

Dr. Étore Funchal de Faria
Doutor pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Dr. Selmo Chapira Kuperman
Doutor pela Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Guilherme Chagas Cordeiro
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF

Foz do Iguaçu, 09 de setembro de 2019.

Catálogo elaborado pela Biblioteca Latino-Americana
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

N492a

Neumann Junior, Claudio.

Avaliação do processo de lixiviação em concreto massa - o caso de Itaipu Binacional / Claudio Neumann Junior. - Foz do Iguaçu, 2019.

115 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Orientador: Ana Carolina Parapinski dos Santos.

1. Concreto - lixiviação. 2. Estruturas de concreto – durabilidade. 3. Barragens. I. Santos, Ana Carolina Parapinski dos, Orient. II. Título.

CDU: 624.012

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar boa saúde para que fosse possível atingir mais este ponto.

À Professora Ana Carolina e Étore Faria, por aceitarem ser orientadora e coorientador, me apoiando e auxiliando na condução da pesquisa.

À minha esposa Alessandra por estar sempre ao meu lado, em qualquer situação, me encorajando a seguir.

À nossa pequena Rafaela, que, na inocência de sua idade, ainda não é capaz de compreender os motivos de minhas noites de sono tardio.

Aos meus pais Cláudio e Wilma, por terem me proporcionado as condições iniciais de estudo, a partir das quais pude chegar até aqui.

À ITAIPU Binacional, nas pessoas de meus gerentes (Jorge Habib, Milton Gayoso, Cláudio Porchetto e Dimilson Coelho), das equipes de RH (José Freitas, Rodrigo Cardoso e Zilmara Farias) e do Laboratório de Concreto (Claudinei Gomes, Fabio Willrich, João Bernardino, Larissa Neves, Mauricio Ichikawa, Ricardo Baez e Roseli Graças), por viabilizarem os meios e fornecerem recursos para esta pesquisa.

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu - FPTI e ao Centro de Estudos Avançados em Segurança de Barragens - CEASB (Alexandra da Silva, Edson Marques e Caroline de Souza), por oferecer apoio complementar.

Aos colegas de trabalho (Cláudio Osako, Fabrício Porto, Fernando Ramos, Giorgio Santos, Jorge Zarate, Josiele Patias, Karimi Mussi, Mariela Añazco, Paola Villalba, Ricardo Furuti, Rodrigo Martins e Sílvia Frazão), pela colaboração técnica e constante incentivo nesta jornada.

Ao pessoal dos Laboratórios da UNILA (Diego Galeano, Dalila Sella, Andressa Estruzani, Rodrigo Basso e Fernando Scremin), pelo auxílio com os ensaios de DRX, MEV e TG.

Aos professores do PPGECI, por compartilharem seus conhecimentos, sendo partícipes de nossa formação.

Ao Aroldo Caron, pelos atendimentos na Secretaria do Curso.

À Sheila Oro, pelo apoio nas análises estatísticas.

Ao Rodrigo e à Marisa, por suas presenças sempre próximas e pelo convívio de todos os fins de semana.

Aos colegas do curso, em especial Eduardo Rigo, Dayana Oliveira e Márcio Guimarães, pelas ajudas recíprocas e pelas novas amizades que se formaram.

O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

NEUMANN JR, Cláudio. **Avaliação do processo de lixiviação em concreto massa – O caso de Itaipu Binacional**. 2019. 115 páginas. Dissertação de mestrado (Engenharia Civil). Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

Estruturas de concreto em contato constante com a água estão sujeitas ao fenômeno da lixiviação, através do qual ocorre o transporte de partículas da matriz cimentícia, em especial o hidróxido de cálcio, para o meio externo, acarretando aumento da porosidade, absorção e diminuição das propriedades mecânicas como a resistência à compressão. O objetivo deste estudo é avaliar o estágio atual do processo de lixiviação do concreto de enchimento da fundação da Casa de Força da Hidrelétrica de Itaipu Binacional, tendo em vista que estudos realizados até o ano de 1993 indicaram, naquela ocasião, não haver riscos à estabilidade dessa estrutura, que pudessem comprometer o funcionamento dos equipamentos eletromecânicos, motivo pelo qual foram parcialmente descontinuados desde então. Os extensômetros de hastes instalados na região de interesse mostram recalques acumulados de até 8 mm, conforme requisitos de projeto, e apesar de as análises químicas de águas de infiltração indicarem que a lixiviação continua ocorrendo, verifica-se que sua intensidade atual é menor do que aquela existente no início da década de 1980. Testemunhos de concreto foram extraídos e submetidos a ensaios de compressão, apresentando resistências superiores às de projeto (de até 36 MPa). Da interpretação conjunta de análises químicas das águas de infiltração com as avaliações complementares em MEV, DRX e TG, verifica-se que existem distintos estágios de degradação do concreto, indicando zoneamento das camadas de concretagem - e conseqüentemente das percolações - que correspondem a regiões porosas interconectadas e outras regiões com menores interconexões, embora isto se trate de alterações localizadas, sem comprometimento à estrutura.

Palavras-chave: Lixiviação; Barragens; Envelhecimento de estruturas; Durabilidade do concreto.

NEUMANN JR, Cláudio. **Evaluation of the leaching process in mass concrete – The case of Itaipu Binacional**. 2019. 115 pages. Master's thesis (Civil Engineer). Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

Concrete structures in constant contact with water are subject to the leaching process, through which the cement matrix particles, especially calcium hydroxide, are removed by dissolution. Leaching enlarges the concrete's pore system, increasing permeability, which leads to loss of strength. This study aims to advance researches related to leaching in the concrete backfill (below the foundations) of Itaipu Hydroelectric's powerhouse. Earlier studies carried out until 1993 indicated that there were no risks to the structure's stability, this being the reason why such analyzes were then partially discontinued. Extensometers installed in the region of interest show accumulated settlements of up to 8 mm, as per design requirements, with no structure movements that can be related to loss of strength. Preliminary assessments of percolation water indicate that the leaching process in the backfill concrete still occurs, although dissolved compound contents are much smaller than the initial ones in the early 1980s. Concrete samples were extracted and submitted to compression tests, presenting higher resistances than those stipulated in design (up to 36 MPa). From conjoint interpretation of chemical analysis of infiltration waters and complementary evaluations in SEM, XRD and TG, distinct stages of concrete degradation can be noted, indicating zoning of the concreting layers - and consequently the percolations - that correspond to porous interconnected areas and other regions with smaller interconnections, by what it is understood to be a small, localized change, with no implications regarding dam safety.

Keywords: Leaching; Dams; Structures Aging; Durability of Concrete.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 CONTRIBUIÇÕES	4
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
4.1 O CONCRETO E SUA MICROESTRUTURA.....	5
4.1.1 Os constituintes do cimento	5
4.1.2 O processo de hidratação do cimento	7
4.1.3 A microestrutura do concreto	11
4.2 O FENÔMENO DA LIXIVIAÇÃO	12
4.3 MÉTODOS CIENTÍFICOS PARA ESTUDOS DA LIXIVIAÇÃO.....	19
4.4 ALGUMAS SOLUÇÕES PARA EVITAR O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO.....	27
4.5 A IMPORTÂNCIA DA LIXIVIAÇÃO NAS OBRAS DE INFRAESTRUTURA.....	31
4.6 A LIXIVIAÇÃO EM ITAIPU	32
5 MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1 AVALIAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO.....	46
5.2 RELATÓRIOS DE ANÁLISES QUÍMICAS.....	47
5.3 EXTRAÇÃO DE TESTEMUNHOS DE CONCRETO.....	47
5.4 ANÁLISE DE MACROESTRUTURA	49
5.5 ANÁLISES COMPLEMENTARES	50
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1 ANÁLISE DA INSTRUMENTAÇÃO	53
6.2 VAZÕES DE INFILTRAÇÃO	55
6.3 ANÁLISES QUÍMICAS DE ÁGUA	57
6.4 ANÁLISE DE MACROESTRUTURA	73
6.5 ANÁLISES COMPLEMENTARES	76
6.5.1 Difração de raios-X (DRX).....	76
6.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
6.5.3 Termogravimetria (TG)	99
7 CONCLUSÕES	106
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material poroso reativo que contém hidratos e água como principais componentes. Suas fases sólidas estão em equilíbrio termodinâmico com as soluções químicas dos poros existentes ao seu redor, sendo o cálcio o principal elemento químico da pasta de cimento (BELLÉGO *et al.*, 2003).

Materiais cimentícios são amplamente aplicados em estruturas tais como indústrias químicas, usinas nucleares, barragens, portos, pontes, túneis, dutos, reservatórios de água e outras construções submersas. Pelo fato de estarem em contato contínuo com a água, podem ser degradados por ela, ocorrendo a redução de seu desempenho estrutural, de acordo com Han, Liu e Yan (2014); Phung *et al.* (2016); Tang *et al.* (2016) e Yang *et al.* (2012).

Um destes processos é conhecido como lixiviação, no qual ocorre a dissolução dos íons de cálcio, principalmente do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 abreviado na área de tecnologia do concreto para CH), também chamado de portlandita, e do silicato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abreviado para C-S-H), conforme mencionam Arribas *et al.* (2018).

Para efeitos deste trabalho, a lixiviação dos íons de cálcio será denominada apenas de lixiviação.

A degradação decorrente da lixiviação tem sido reportada desde os anos 1920, e segundo Nakarai, Ishida e Maekawa (2006), apesar disso, existem poucos casos em que estruturas simples foram deterioradas por esse processo, uma vez que a taxa de evolução deste fenômeno é relativamente lenta.

Alterações da pasta de cimento causadas por dissolução não costumam ser assunto de interesse para obras de concreto em geral. Entretanto, em estruturas de concreto especiais, o fenômeno da lixiviação passa a ter mais importância (HAGA *et al.*, 2005).

Para se garantir longa vida útil das estruturas hidráulicas, conforme Phung *et al.* (2016) e Rosenqvist *et al.* (2017), é necessária uma melhor compreensão sobre os efeitos das águas naturais na deterioração do concreto.

Embora se saiba que o cimento Portland não seja termodinamicamente estável quando em contato com água pura ou doce, o efeito da água de rios na química do concreto é complexa devido aos variados tipos e concentrações de íons presentes na água (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Itaipu Binacional é uma usina hidrelétrica localizada no rio Paraná, na fronteira entre Brasil e Paraguai. Para sua construção, iniciada em 1975, foram necessários 12,3 milhões de metros cúbicos de concreto. A concretagem se deu em ritmo intenso, chegando a atingir o volume 15 mil m³ lançado em um dia, e 340 mil m³ em um mês (ITAIPU, 2009).

Parte desse volume, 150 mil m³, foi aplicada na região central da Casa de Força, abaixo das estruturas, como forma de se nivelar cotas de fundação e recompor regiões de rocha parcialmente escavadas. Entretanto, devido à velocidade dos trabalhos, às imposições de cronograma e aos métodos construtivos utilizados àquela época, não foi possível promover adensamento suficiente de toda esta massa.

Pelo fato de se tratar de região em contato com o rio a jusante, foi necessário adotar medidas que protegessem esta estrutura contra a lixiviação de cálcio, o que se fez por meio de cortinas de injeção.

Ainda assim, existem fluxos de água pelo interior do concreto, cujas vazões e concentração de sólidos dissolvidos são monitorados desde que se vislumbrou a hipótese de ocorrência do fenômeno da lixiviação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste projeto é avaliar os efeitos do processo de lixiviação no concreto utilizado na fundação da Casa de Força da Usina Hidrelétrica de Itaipu, passados cerca de 40 anos de sua construção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Conhecer parâmetros atuais permite atuar, se necessário, para se prolongar a vida útil do empreendimento. Neste sentido, os objetivos específicos compreendem:

- Avaliar a influência da composição química da água percolada em relação à lixiviação;
- Estimar a perda de cálcio por lixiviação, acumulada desde o início do problema até a atualidade.

3 CONTRIBUIÇÕES

Com esta pesquisa, pretende-se estimar a intensidade da lixiviação já ocorrida no concreto de enchimento da Casa de Força de Itaipu, tendo em vista o monitoramento de águas de infiltração com dados de aproximadamente 35 anos.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo tem por objetivo apresentar conceitos sobre a química do cimento, seu processo de hidratação, a microestrutura responsável pela rigidez do concreto e os aspectos relacionados ao processo da lixiviação, discorrendo-se sobre a cinética das reações físico-químicas que levam à degradação dos materiais cimentícios.

Também será abordada a importância do tema em relação a obras para as quais se estime longa vida útil, bem como uma descrição do fenômeno de lixiviação que ocorre na fundação da casa de força da usina hidrelétrica de Itaipu, objeto de estudo desta pesquisa.

4.1 O CONCRETO E SUA MICROESTRUTURA

4.1.1 Os constituintes do cimento

O concreto é composto aproximadamente do mesmo material que as rochas naturais, produzido, entretanto, de forma química, utilizando-se cimento (aqui será tratado apenas do cimento Portland comum) misturado com água e eventualmente outros materiais, para criar uma pasta que fixa os agregados incorporados em uma estrutura rígida (Ekström, 2003; Bengtsson, 2017). Os agregados, por sua vez, consistem em rochas naturais impermeáveis e densas (LAGERBLAD, 2001).

As principais matérias-primas necessárias para a fabricação do cimento são calcário (que contém óxido de cálcio - CaO), sílica (óxido de silício - SiO_2), alumina (óxido de alumínio - Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) encontrados nas argilas e folhelhos, areia ou materiais de composição semelhante, que são moídos e misturados em certas proporções, aquecidos a cerca de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ em um forno rotativo, para formar o clínquer (LAGERBLAD, 2001; NEVILLE e BROOKS, 2013; BENGTSSON, 2017).

Quando os óxidos de alumínio e de ferro não estão presentes em quantidade suficiente nas matérias-primas principais, se incorporam bauxita e minério de ferro à mistura (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

O cimento é produzido quando o clínquer, já resfriado, é moído junto com gesso (ou gipsita - sulfato de cálcio hidratado, $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para se regular sua

hidratação precoce, e, eventualmente, algumas outras adições menores (LAGERBLAD, 2001; BENGTSSON, 2017; NEVILLE e BROOKS, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Do reordenamento químico ocorrido neste processo, formam-se quatro principais compostos que constituem o cimento, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Principais compostos do cimento.

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura	Quantidade (%)	
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	54,1	45 a 60*
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	16,6	15 a 30*
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	10,8	6 a 12*
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	9,1	6 a 8*

Fontes: Neville e Brooks (2013); * Mehta e Monteiro (2006).

Ambos C_3S e C_2S contêm pequenas quantidades de íons de magnésio, alumínio, ferro, potássio, sódio e enxofre (Mehta e Monteiro, 2006).

Existem algumas impurezas nos silicatos de cálcio presentes no clínquer, que afetam as propriedades dos silicatos hidratados, sendo elas a alita no C_3S e a belita no C_2S (Mehta e Monteiro, 2006; Neville e Brooks, 2013), embora Lagerblad (2001); Ekström (2003) e Bengtsson (2017) tratem alita e belita como sinônimos do C_3S e do C_2S , respectivamente.

Da mesma forma que os compostos acima, os óxidos são representados por uma letra: $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$, assim como H_2O no cimento hidratado é representado como H (NEVILLE e BROOKS, 2013).

O C_3A é o principal aluminato do clínquer e sua reação com água é imediata, motivo pelo qual se adiciona gipsita ao clínquer, como comentado acima, para retardar a tendência de pega instantânea (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

O C_4AF é importante, pois reage com a gipsita para formar sulfoferrito de cálcio e sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Existem ainda outros compostos secundários, assim denominados por representam uma pequena porcentagem na massa do cimento, como o MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O , sendo os dois últimos os mais conhecidos (e também chamados de álcalis), pois podem provocar a desintegração do concreto ao reagirem com alguns agregados, gerando tensões de expansão (NEVILLE e BROOKS, 2013).

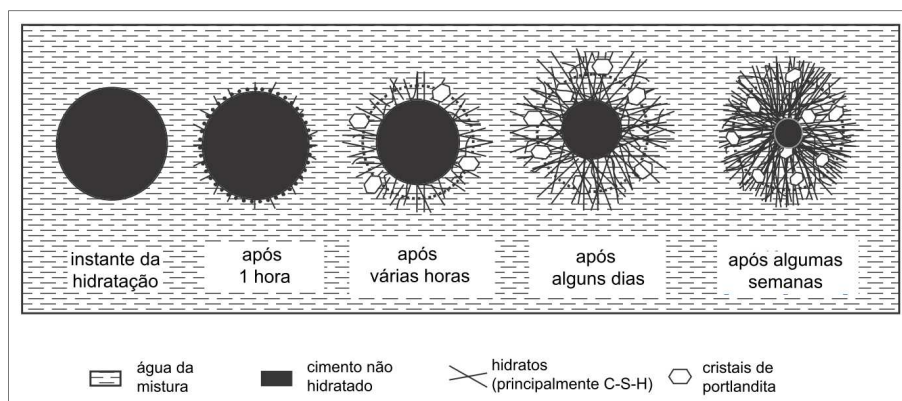
4.1.2 O processo de hidratação do cimento

Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio (CaSO_4) decomposto da gipsita e os compostos de cálcio formados em alta temperatura entram em solução e a fase líquida rapidamente se satura com várias espécies iônicas (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Como consequência das combinações entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxila, após alguns minutos de hidratação aparecem cristais aciculares (em forma de agulha) de sulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), denominado de etringita; horas mais tarde, cristais de hidróxido de cálcio (de fórmula química $\text{Ca}(\text{OH})_2$, também chamado de portlandita ou referenciado simplesmente como CH) e cristais fibrilares de silicato de cálcio hidratado ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, C-S-H) começam a preencher o espaço anteriormente ocupado pela água e pelos grãos de cimento em dissolução (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Domone e Illston (2010) ilustram esta sequência de etapas que ocorrem no processo de hidratação do cimento, conforme Figura 1.

Figura 1 – Ilustração do processo de hidratação do cimento.



Fonte: Adaptado de Domone e Illston (2010).

As reações do C_2S e o C_3S com água podem ser esquematicamente escritas como $2\text{C}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H} + \text{CH}$ e $2\text{C}_3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H} + 3\text{CH}$, (Bengtsson, 2017; Mehta e Monteiro, 2006), havendo portanto liberação de cal na forma de CH, embora em menor quantidade no C_2S , resultando, por fim, uma massa sólida e resistente, sendo que o C_3S contribui principalmente para o desenvolvimento de resistência durante as primeiras semanas, enquanto que o C_2S influencia no ganho de resistência posterior (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Bengtsson (2017), do modo análogo, menciona que o C_3S reage mais rápido e fornece quantidades significativas de resistência inicial com cerca de 70% reagindo em 28 dias, e quase todos os outros 30% reagindo em 1 ano, enquanto o C_2S faz uma contribuição importante para a resistência a longo prazo com 30% reagindo durante os primeiros 28 dias e 90% em 1 ano.

Mehta e Monteiro (2006) descrevem mais detalhadamente as quatro principais fases sólidas encontradas na pasta de cimento hidratado:

- a) O C-S-H é o composto mais importante na determinação das propriedades da pasta, constituindo de 50 a 60% do volume de sólidos. Normalmente é denominado também de gel de C-S-H na literatura, tendo sido ainda chamado de gel de tobermorita antigamente;
- b) O CH representa de 20 a 25% do volume de sólidos e forma cristais prismáticos hexagonais;
- c) Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume na pasta endurecida, e a relação iônica sulfato/alumina normalmente favorece a formação de trissulfato hidratado (etringita) nos primeiros estágios da hidratação, que pode eventualmente se transformar em monossulfato hidratado, em forma de placas hexagonais, que deixa o concreto vulnerável ao ataque de sulfatos;
- d) Grãos de clínquer não hidratado são consequência da distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro e do grau de hidratação, e que podem ser encontrados mesmo após longos períodos.

Em uma pasta bem desenvolvida com uma relação água/cimento (a/c) de 0,5, o C-S-H ocupa aproximadamente 50% do volume, e o CH ocupa aproximadamente 15%. O volume remanescente é ocupado pelos outros hidratos, poros vazios e remanescentes de grãos de cimento não hidratados (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

O C-S-H é o produto de hidratação mais importante da pasta de cimento, não só por ser o componente mais abundante, mas também devido às suas propriedades mecânicas excepcionalmente boas (Gaitero, Campillo e Guerrero, 2008), é o principal contribuinte para a resistência, e permite que ela continue aumentando ao longo do tempo à medida com que os grãos de cimento ainda não hidratados reagem com a água (BENGTSSON, 2017).

O C_3A e o C_4AF , após reações, formam ainda outras fases de aluminato, como o alumínio-ferro-tri ou fase AFt) e os monossulfatos (alumínio-ferro-mono ou fases AFm), (Bengtsson, 2017), sendo a formação de um ou do outro definida em função da concentração de SO_4 (LAGERBLAD, 2001).

Inicialmente, o C_3A reage com a gipsita para formar etringita (Ekström, 2003). Depois de algum tempo, quando mais C_3A reage, consumindo-se os sulfatos, a etringita é convertida em monossulfato ($3C_3ACaSO_4$), que por su vez, se for exposto a íons sulfato do ambiente, pode formar etringita novamente, a qual é então denominada de etringita secundária e pode deteriorar o concreto através de expansão.

Na ausência de CH livre, a etringita se arranja no formato de cristais aciculares ou prismáticos bem desenvolvidos, sendo coloidal se o CH está presente (HEWLETT, 2003).

A etringita se decompõe a temperaturas superiores a $65\text{ }^\circ\text{C}$, e ambos os sulfatos e aluminatos parecem ser reabsorvidos pelo C-S-H. Após o resfriamento, o sulfato torna-se disponível, e a etringita pode ser formada novamente se existir água no interior do concreto com íons sulfato originados do ambiente externo; nesta situação, ela é então denominada de etringita secundária. Se a fonte de sulfatos é o próprio concreto, denomina-se de etringita tardia (Taylor, Famy e Scrivener, 2001; Collepardi, 2003). Em ambas as situações, com a pasta de cimento já está endurecida, esta nova formação de etringita pode causar expansão, fissuração e ruptura das estruturas de concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2006; DOMONE e ILLSON, 2010).

A formação de etringita tardia é, portanto, uma forma de ataque interno de sulfato, que pode ser minimizado com o uso de material pozolânico, já que seu efeito na química e na microestrutura do concreto endurecido também é benéfico (DOMONE e ILLSON, 2010; HEWLETT, 2003).

Sob aspectos visuais, etringitas tardia e secundária se diferenciam da etringita primária: enquanto esta se apresenta na forma de cristais aciculares dispersos aleatoriamente na microestrutura, as outras têm aspecto de aglomerados sugestivos de fusão de cristais de tamanhos variados (MELO, 2010).

Sua morfologia também depende da disponibilidade de espaço livre em que possa se formar (Hewlett, 2003). Frequentemente, etringitas tardia e/ou secundária são encontradas em vazios resultantes da dissolução de grãos de cimento ou em poros de ar (Ekström, 2003), por vezes inclusive comprimidas ocupando praticamente todo o espaço no interior de poros (MELO, 2010).

A degradação da etringita pode ser identificada pelo aumento do teor de sulfatos nas análises químicas de água (Lagerblad, 2001), quando o pH do ambiente está abaixo de 10,7 (BENGTSSON, 2017).

Embora o C₃A seja indesejável por praticamente não contribuir para a resistência do cimento, exceto nas primeiras idades, e por levar à formação de etringita secundária e/ou tardia em caso de ataque por sulfatos, sua presença é benéfica no cimento por facilitar a combinação do óxido de cálcio com a sílica (NEVILLE E BROOKS, 2013).

É, pois, durante o processo de hidratação que o cimento endurece e obtém sua resistência e rigidez. As reações de hidratação prosseguirão por muito tempo e o grau de hidratação é normalmente usado como uma medida de quanto do cimento reagiu com a água (BENGTSSON, 2017).

Durante o processo de hidratação contínua, que pode durar por um longo período de tempo, é necessário um fornecimento contínuo de água. Se a água não estiver mais disponível, a hidratação cessa (EKSTRÖM, 2003).

A resistência inicial é principalmente dependente da taxa de hidratação, e um cimento com maior finura e superfície específica obterá resistência mais rapidamente, pois haverá uma área de contato maior com a água de mistura (BENGTSSON, 2017).

Para um cimento Portland normal, as reações de hidratação estarão cerca de 90% completas aos 28 dias, idade tipicamente usada nos ensaios em concreto (DOMONE e ILLSTON, 2010).

A composição do cimento e o grau de hidratação controlam principalmente a quantidade de diferentes componentes sólidos que são gerados. A composição da pasta pode, no entanto, ser alterada por reações com os agregados ou pela incorporação de sílica ou pozolanas na mistura (LAGERBLAD, 2001).

Por sua vez, o grau de hidratação também depende das propriedades químicas e da superfície específica do grão de cimento, bem como do teor água/cimento, da temperatura, das condições de umidade durante a cura e de eventuais aditivos usados (EKSTRÖM, 2003).

4.1.3 A microestrutura do concreto

O conjunto C-S-H + CH é uma massa conglomerada porosa de partículas finas, cujo volume cresce à medida que a hidratação prossegue, existindo menos grãos de cimento e mais produtos de hidratação formados, resultando na pasta de cimento (EKSTRÖM, 2003), que quando endurecida, tem propriedades alcalinas, devido ao CH e a alguns dos óxidos menores (BENGTSSON, 2017).

Sob condições naturais, existe uma equivalência química entre o hidróxido de cálcio, o C-S-H e cada componente iônico na solução de poros em relação ao equilíbrio de fases (CHOI *et al.*, 2017).

Embora as formas de C-S-H sejam pouco cristalinas, uma estrutura organizada existe na escala nanométrica, consistindo basicamente de cadeias de silicato de vários comprimentos mantidos juntos por camadas de cálcio, sendo esta estrutura heterogênea que dá à pasta sua natureza porosa (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

Tem-se então que o concreto é um material poroso. Contém tanto poros de gel quanto poros capilares. Os poros capilares controlam principalmente a permeabilidade da pasta de cimento e consistem em canais formados pelos espaços de água livres interconectados remanescentes (Lagerblad, 2001), mas à medida que a hidratação prossegue, os produtos de hidratação crescem no seu interior, reduzindo o volume de poros capilares e em certo estágio de hidratação o gel bloqueia do sistema de poros capilares (EKSTRÖM, 2003).

O principal fator que rege a porosidade da pasta de cimento é a relação água/cimento, na qual uma razão maior significa que mais água é usada em uma mistura, levando a uma maior porosidade. O tamanho dos poros também é importante, já que os de maior tamanho, como os poros capilares, têm um impacto maior sobre a resitência do que os poros finos de gel (Bengtsson, 2017). Assim, concreto com um alto teor água/cimento na mistura tem uma alta porosidade e permeabilidade capilar (LAGERBLAD, 2001).

O sistema original de poros no concreto consiste de três tipos de poros:

- a) os poros do gel, que são microporos com dimensão característica de 0,5 a 10 nm;
- b) os poros capilares, mesoporos com raio médio de 5 a 5.000 nm;
- c) os macroporos devido à entrada de ar.

Os poros do gel têm, em sua maioria, tamanho de 1,5 a 2 nm, não influenciam a resistência do concreto exatamente em função disso, embora estejam diretamente relacionados com a fluência e a retração.

Poros capilares são responsáveis pela diminuição da resistência e elasticidade, e consistem de canais formados pela interconexão de espaços livres (HU, 2018).

Esses poros, cujos tamanhos e origens são diferentes, geralmente são preenchidos com uma solução altamente básica ($\text{pH} > 12,5$) composta de água e minerais dissolvidos contendo principalmente Ca (~ 30% da massa sólida na pasta de cimento). Portanto, qualquer ambiente com pH menor que esse valor é agressivo para o cimento (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

A estrutura de poros influencia quase todas as propriedades de um material poroso: a densidade, propriedades mecânicas (resistência, retração, fluência, elasticidade) durabilidade, propriedades térmicas, permeabilidade, propriedades elétricas, etc (EKSTRÖM, 2003).

Geralmente os agregados não influenciam diretamente a porosidade. Portanto, as propriedades de porosidade do concreto estão relacionadas à densidade, homogeneidade e distribuição da pasta de cimento, que por sua vez pode ser devida a propriedades agregadas e procedimentos de mistura (LAGERBLAD, 2001).

4.2 O FENÔMENO DA LIXIVIAÇÃO

A lixiviação nos materiais cimentícios é causada quando estes estão em contato com líquidos constantemente renovados, tais como água pura, destilada, deionizada, doce ou dessalinizada, pois estas agem como solvente (HAN, LIU e YAN, 2014; ROSENQVIST *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2016; WONG e CHUI, 2003).

Embora se trate de um processo relativamente acelerado no começo, sua cinética é geralmente lenta (Rosenqvist *et al.*, 2017) e seu avanço se dá à velocidade de poucos milímetros em centenas de anos sob condições naturais (PHUNG *et al.*, 2016).

Na água em movimento, um aumento na concentração de Ca^{2+} é impedido pelo suprimento contínuo de água. Portanto, a água em movimento é mais prejudicial à durabilidade do concreto do que a água estagnada (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Quando a água entra em contato com a pasta de cimento, ela tende a hidrolisar os produtos da hidratação que contém cálcio, sendo o CH e o C-S-H os constituintes mais susceptíveis à hidrólise (Mehta e Monteiro, 2006; Babaahmadi *et al.*, 2015; Patel *et al.*, 2018), assim como a calcita (carbonato de cálcio - CaCO_3) (FORSTER, SZADURSKI e BANFILL, 2014).

O CH também pode ser lixiviado pelas vazões de água de longa duração (Han, Liu e Yan, 2014), mas o desempenho do concreto depende ainda do ambiente ao qual está exposto (YANG *et al.*, 2012).

Outro fator determinante para a ocorrência da lixiviação é a dureza da água, definida em termos da concentração dos cátions cálcio e magnésio, geralmente acompanhados dos ânions carbonato, bicarbonato, cloreto e sulfato. Para concentrações acima de 150 mg/l, a água é classificada como dura; quando os teores estão entre 150 e 75 mg/l, classifica-se como moderada e, abaixo de 75 mg/l, a água é tida como mole (HU, 2018).

Inicialmente ocorre a diminuição de concentração de íons na solução interna dos poros, e então o cálcio sólido da estrutura começa a se dissolver gradualmente (Keshu *et al.*, 2015; Tang *et al.*, 2016). Os íons de cálcio da pasta de cimento, já dissolvidos, migram para a solução agressiva (Gaitero, Campillo e Guerrero, 2008), em função do permanente contato com água (ARRIBAS *et al.*, 2018).

Ou seja, ocorre um transporte de massa de um sólido para um líquido (Wong e Chui, 2003), em função das diferenças de composição e concentração entre a água em contato com o concreto e a solução interna existente em seus poros, como complementam Bellégo *et al.* (2003); Han, Liu e Yan (2014); Keshu *et al.* (2015) e Rosenqvist *et al.* (2017).

A lixiviação é, pois, um importante processo de degradação química (Bellégo *et al.*, 2003), que compreende dois mecanismos: a dissolução das fases sólidas, e a difusão dos íons dissolvidos para o exterior (HU, 2018).

A difusão de íons fora do material é causada por gradientes de concentração entre a solução externa e a solução de poros da pasta de cimento. A dissolução das fases sólidas é impulsionada pelo equilíbrio termodinâmico entre a solução de poros e os produtos de hidratação circundantes (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

No início de um ataque ao concreto, a taxa de lixiviação é determinada pela cinética das reações de neutralização na superfície, que são função do teor de

cimento por unidade de volume de concreto, da composição do cimento e da solução externa (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Na sequência do processo, ocorre então o consumo de íons hidróxidos livres na solução dos poros do concreto, que conseqüentemente levam à dissolução do CH (Hu, 2018), para manter um equilíbrio químico (CHOI *et al.*, 2017).

A dissolução e a difusão lenta de íons de cálcio e hidróxido da solução dos poros para a solução agressiva, causadas pela água, reduzem o teor de cálcio na solução dos poros, resultando em gradientes de concentração dos produtos de hidratação (portlandita, etringita e C-S-H) que continuamente diminuem da zona sã para a superfície exposta do material (GOÑI *et al.*, 2013; HARTWICH e VOLLPRACHT, 2017).

Em relação às fases sólidas, sabe-se que CH e aluminatos C_4ACH_{12} e C_4AH_{13} são as primeiras a serem dissolvidas, uma vez que são os mais solúveis dentre os compostos hidratados (Arribas *et al.*, 2018), embora a solubilidade do CH diminua à medida que o pH aumenta (GOÑI *et al.*, 2013).

O CH só é estável quando a concentração de cálcio na solução de poros é superior a 20 mmol/l. No caso do C-S-H, esse valor de equilíbrio pode variar entre 2 e 20 mmol/l dependendo da relação cálcio/silício (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

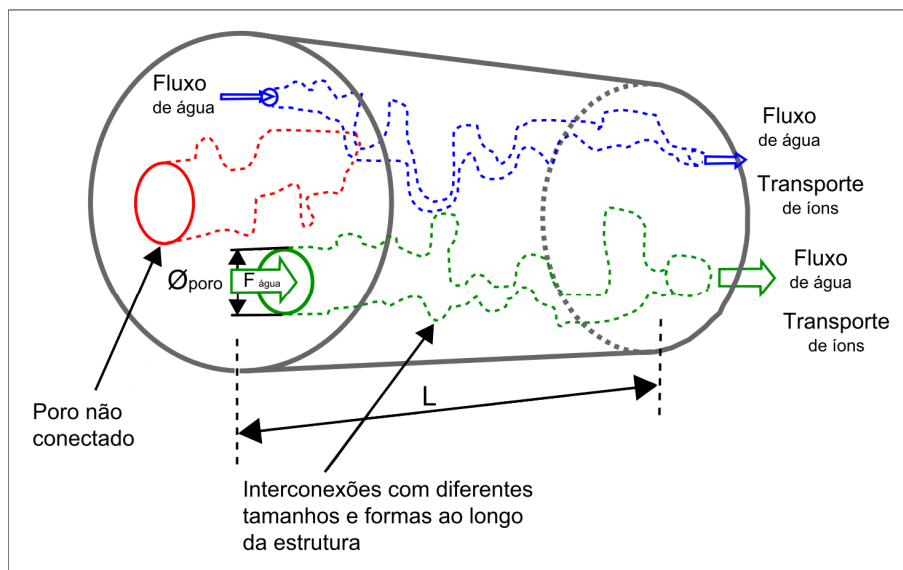
Quando a alcalinidade na pasta de cimento é reduzida, as fases hidratadas começam a perder o equilíbrio termodinâmico com a solução de poros da pasta de cimento, e as fases sólidas são dissolvidas de acordo com sua solubilidade. CH é a primeira fase a ser dissolvida em íons Ca^{2+} e hidroxilas (OH^-). Esta dissolução do CH começa quando o pH cai abaixo de $\sim 12,5$, o que corresponde a uma concentração de Ca de 22 mmol/l (882 mg/l). A descalcificação do C-S-H pode se dar com diferentes valores de pH, desde 8,8 até 10,5 (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Enquanto o C-S-H se dissolve para precipitar com uma menor relação cálcio/silício, levando a uma homogeneização progressiva da pasta, o CH se dissocia completamente em Ca^{2+} e OH^- , deixando um novo poro em seu lugar (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

À medida que a lixiviação progride, a dissolução de CH em íons Ca^{2+} e em hidroxilas aumenta a porosidade da pasta de cimento e a difusividade iônica, pois os íons se difundem através de poros interconectados (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

O conceito de transporte de íons dissolvidos corresponde ao ilustrado na Figura 2 (Ekström, 2001). Isto ocorre, por exemplo, ao longo do corpo de uma barragem, sob fluxo e pressão de água, em região cujo concreto apresenta alta permeabilidade.

Figura 2 – Transporte de íons sob fluxo de água, no interior de uma estrutura.



Fonte: Adaptado de Ekström (2001).

Isto, em um processo reiterado, acaba levando a um aumento significativo da porosidade (Jebli *et al.*, 2016), uma vez que a degradação do concreto continua a ocorrer (Hu, 2018), resultando em um material com menor resistência mecânica e de maior permeabilidade (Patel *et al.*, 2018), conseqüentemente podendo levar à perda da funcionalidade da estrutura (ARRIBAS *et al.*, 2018).

Águas naturais têm altas concentrações de CO_2 livre, que reage com o CH formando carbonato de cálcio (CaCO_3) sob pH reduzido. Posteriormente, o carbonato de cálcio reage com o CO_2 agressivo da água, formando o bicarbonato de cálcio [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$], que é solúvel (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2013, JEBLI *et al.*, 2016; HU, 2018).

Após a precipitação do carbonato de cálcio, que é insolúvel, a primeira reação não continuaria a menos que existisse CO_2 livre na água. Na segunda reação, o CO_2 livre auxilia a hidrólise do hidróxido de cálcio, e como esta reação é reversível, certa quantidade de CO_2 livre (denominado de CO_2 de equilíbrio) é necessária para manter o equilíbrio da reação. Quantidades de CO_2 livre a mais do que o CO_2 de

equilíbrio são agressivas à pasta de cimento porque aceleram o processo da segunda reação (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Em água estagnada, a solução pode atingir equilíbrio químico, de tal forma que a hidrólise tende a cessar (Mehta e Monteiro, 2006) e, além disso, os íons carbonato reagem com íons de cálcio livres na solução lixiviada ou nos poros, e precipitam como carbonato de cálcio na superfície ou em poros próximos a esta. Se uma alta quantidade de íons de cálcio estiver disponível, mais carbonato de cálcio pode se precipitar na superfície do concreto, bloqueando assim a estrutura do poro, resultando em uma redução da quantidade de elementos lixiviados, e inibindo a lixiviação adicional (HARTWICH e VOLLPRACHT, 2017).

Porém, em condições de água corrente ou infiltrações (por exemplo, em decorrência de fissuras), este equilíbrio pode não ocorrer, de modo que a hidrólise continua ocorrendo até que a maior parte do CH tenha sido retirada por lixiviação (Mehta e Monteiro, 2006). Em outras palavras, a concentração de Ca^{2+} no concreto gradualmente decresce; simultaneamente, a estrutura do concreto vai se enfraquecendo (Hu, 2018), de forma progressiva ao longo do tempo (JEBLI *et al.*, 2016).

Com a condução destas águas de infiltração para o ambiente externo pelo sistema de drenagem, o CH lixiviado interage com o CO_2 do ar e pode se precipitar nas superfícies de galerias ou tubos de drenagem sob a forma de crostas brancas de carbonato de cálcio, formando aquilo que se denomina de eflorescência (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2013; HU, 2018).

Em algumas situações, quando a degradação é muito severa, a ponto de a dissolução de cálcio não conseguir restringir o equilíbrio na solução de poros, outros elementos como o enxofre também começam a reagir (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

Muitos pesquisadores (Bangert *et al.*, 2003; Bellégo *et al.*, 2003; Forster, Szadurski e Banfill, 2014; Haga *et al.*, 2005; Han, Liu e Yan, 2014; Phung *et al.*, 2016) têm relatado o desempenho de materiais cimentícios frente à lixiviação, mencionando que há um aumento da porosidade da pasta de cimento ao longo do tempo.

Goñi *et al.* (2013), da mesma forma, narram que a descalcificação altera a densidade e a estrutura do poro da pasta de cimento hidratada principalmente através da dissolução do CH, enquanto a porosidade criada pela descalcificação do C-S-H é desprezível.

Rosenqvist *et al.* (2017), embora não citem o termo mesoporo utilizado por Hu (2008), igualmente relatam que a lixiviação de CH aumenta a macroporosidade, enquanto a lixiviação de C-S-H aumenta a microporosidade. Em seu entendimento, os poros de tamanho maior que 0,2 μm são afetados principalmente pela lixiviação de CH, enquanto os poros de tamanho menor que 0,2 μm são, na maioria das vezes, um componente do C-S-H. Assim, a lixiviação de CH aumenta a porosidade capilar na pasta de cimento. No entanto, a partir do ponto de vista de longo prazo, a descalcificação do C-S-H também leva a um aumento na porosidade, como consequência da sucessão das alterações físico-químicas.

Gaitero, Campillo e Guerrero (2008) fazem uma descrição similar quanto às dimensões dos poros: os macroscópicos ($> 5 \mu\text{m}$) são geralmente esféricos e atribuídos à presença de ar aprisionado devido à vibração inadequada. Já a porosidade capilar (10 nm – 5 μm), refere-se aos vazios que aparecem entre os grãos de cimento durante a hidratação, como consequência da menor densidade média dos produtos de hidratação, quando comparados com os grãos de cimento.

No processo de lixiviação do cálcio, os poros ou a porosidade desempenham um papel muito importante. Primeiramente a dissolução e a difusão dos íons de cálcio acontecem na solução existente no interior dos mesmos. Posteriormente, a dissolução do cálcio da estrutura gerará novos poros no espaço. Na sequência, esta evolução da porosidade resultará em um maior coeficiente de difusão ou permeabilidade, que mais futuramente aumentará a velocidade da lixiviação, num efeito progressivo, de acordo com Keshu *et al.* (2015) e Yang *et al.* (2012).

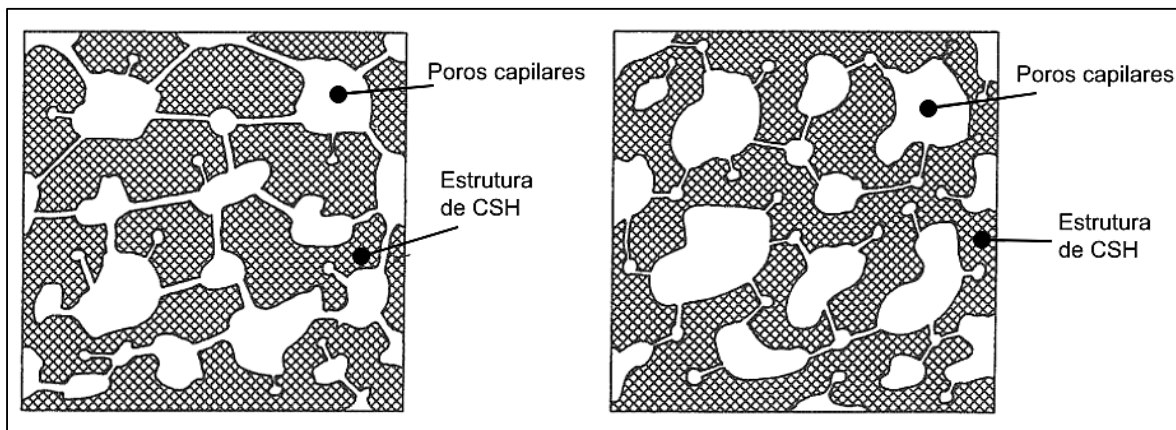
Uma vez iniciada a degradação, dois novos tipos de poros surgem: os da dissolução total do CH (de 1 – 300 μm) e os decorrentes da descalcificação do restante dos hidratos, que se dissolvem para precipitar com uma menor relação cálcio/silício (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

Hu (2018), de forma análoga, comenta que geralmente os poros de 200 nm ou menores são atribuídos principalmente ao C-S-H, enquanto que os maiores que 200 nm correspondem principalmente ao CH. Consequentemente, a lixiviação aumenta a porosidade capilar do concreto.

Enquanto o C-S-H se dissolve para produzir uma homogeneização da pasta com baixo teor cálcio/silício, o CH é completamente desmembrado em Ca^{2+} e OH^- , deixando uma rede de poros em seu lugar. A porosidade e a permeabilidade aumentam, reduzindo assim a resistência mecânica da matriz cimentícia (ARRIBAS *et al.*, 2018).

A conectividade dos poros capilares influencia diretamente o movimento dos íons na pasta de cimento; portanto, o grau de conectividade dos poros capilares é uma característica microestrutural importante (Patel *et al.*, 2018). A permeabilidade depende não exatamente do tamanho dos poros, mas sim das interconexões que existem e o tamanhos destas, conforme se ilustra na Figura 3 (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Figura 3 – Materiais com porosidades similares, porém com alta permeabilidade (esq.) e baixa permeabilidade (dir.), em razão das características das interconexões existentes.



Fonte: Adaptado de Neville e Brooks (2013).

Sabe-se, assim, que a porosidade interconectada e especialmente a distribuição de tamanho dos poros são parâmetros microestruturais que desempenham um papel importante nos processos de difusão produzidos como resultado do ataque de lixiviação em soluções agressivas (GOÑI *et al.*, 2013).

Além disso, naquilo que diz respeito a estruturas de concreto armado, exposições à lixiviação por longo prazo alteram significativamente as propriedades da superfície do concreto (Rosenqvist *et al.*, 2017). Em função da diminuição do pH, tem-se uma redução do efeito protetor do concreto às barras de aço (Tang *et al.*, 2016), que por fim induz à corrosão das armaduras (PHUNG *et al.*, 2016).

Em função da microestrutura do material ser modificada por causa da lixiviação, aumenta-se conseqüentemente a permeabilidade e diminui-se a densidade da massa (FORSTER, SZADURSKI e BANFILL, 2014; HAGA *et al.*, 2005; HAN, LIU e YAN, 2014; PHUNG *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2012).

A lixiviação é, portanto, um dos fatores mais significantes no que diz respeito à durabilidade de pastas, argamassas e concretos à base de cimento Portland (HAN, LIU e YAN, 2014; YANG *et al.*, 2012).

Como se tem uma degradação das propriedades mecânicas do material (Bellégo *et al.*, 2003; Forster, Szadurski e Banfill, 2014; Han, Liu e Yan, 2014; Tang *et al.*, 2016; Wong e Chui, 2003; Yang *et al.*, 2012), é possível observar em diagramas de tensão-deformação a correspondente redução da rigidez do material (BANGERT *et al.*, 2003).

As propriedades físico-químicas e mecânicas do concreto são gradativamente alteradas com a evolução da taxa de degradação, de modo que se observa perda de rigidez e resistência do concreto com o passar do tempo (JEBLI *et al.*, 2016).

Estudos conduzidos por Choi *et al.* (2017) demonstraram que a rigidez de amostras de argamassa é significativamente reduzida com a dissolução total do CH e a dissolução progressiva do C-S-H, de tal forma que em amostras lixiviadas, a resistência residual é de apenas cerca de 24% da resistência inicial de uma amostra sã.

Em se tratando de pastas de cimento, Jebli *et al.* (2016) comentam que estas, quando completamente lixiviadas, apresentam carga de ruptura cerca de três vezes menor do que o valor de referência.

Comparado a um material são e íntegro, que tem comportamento frágil, um material quimicamente degradado evolui para um comportamento mais dúctil porque a microestrutura é modificada, com sua rigidez diminuindo à medida que a taxa de degradação aumenta (CHOI *et al.*, 2017).

4.3 MÉTODOS CIENTÍFICOS PARA ESTUDOS DA LIXIVIAÇÃO

Para se avaliar a composição do material e a morfologia da microestrutura de pastas de cimento submetidas à lixiviação, alguns métodos microscópicos têm sido usados, dentre os quais a MEV – microscopia eletrônica de varredura, (Han, Liu e Yan, 2014; Keshu *et al.*, 2015; Rosenqvist *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2016; Wong e Chui, 2003; Yang *et al.*, 2012), a espectrometria (Yang *et al.*, 2012), a DRX – difração de raios-X (Han, Liu e Yan, 2014; Rosenqvist *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2016), e a termogravimetria (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Entretanto, uma vez que a MEV trata apenas de aspectos superficiais do material em análise, ainda é muito difícil se obter a distribuição espacial da porosidade. Desta forma, outro recurso utilizado é a tomografia computadorizada, que possibilita a

observação interna em três dimensões dos poros da amostra sem a necessidade de preparação desta, como relatam Keshu *et al.* (2015).

Trägårdh e Lagerblad (1998) comentam que fenômenos de reposicionamento dos grãos de clínquer (na verdade grãos de cimento não hidratado), cristalização de fases de minerais secundários nos poros, dissolução e transporte de componentes solúveis em água no sistema capilar são exemplos de mecanismos que alteram a estrutura da pasta de cimento e podem ser analisados através de microscopia eletrônica.

Por sua vez, Rosenqvist *et al.* (2017) utilizaram DRX para avaliar as alterações mineralógicas no concreto relacionadas a cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg), enxofre (S), potássio (K), sódio (Na) e titânio (Ti) em uma barragem após 55 anos de operação.

Tang *et al.* (2018) também utilizaram DRX e constataram que a intensidade dos picos de difração do hidróxido de cálcio na amostra não lixiviada é ligeiramente superior à da amostra cujo CH foi parcialmente lixiviado.

Babaahmadi *et al.* (2015) preparou amostras em pó a partir dos testemunhos lixiviados, as quais foram submetidas à análise termogravimétrica para caracterizar as alterações, em especial a respeito do CH.

Juenger e Siddique (2015) discorrem sobre a análise termogravimétrica (TGA) e/ou análise térmica diferencial (DTA), mencionando que há várias precauções a serem tomadas, como por exemplo, a temperatura de decomposição do CH, que varia dependendo de vários fatores, incluindo álcalis no sistema e tamanho do grão, devendo-se, portanto, determinar a temperatura apropriada a ser usada para cada amostra. Outro problema ocorre se as amostras são expostas ao dióxido de carbono durante a moagem, secagem, armazenamento ou teste, caso em que o teor de carbonato de cálcio da amostra deve ser medido e contabilizado.

Além disso, alguns procedimentos experimentais acelerados têm sido realizados em laboratório, tendo em vista que a lixiviação em ambiente natural é muito lenta, o que dificulta estudos e avaliação em tempo real.

Phung *et al.* (2016); Tang *et al.* (2016); Wong e Chui (2003) descrevem pesquisas incluindo a utilização de amostras de pequeno tamanho, grandes volumes ou frequentes trocas do fluido lixiviante, além de temperaturas elevadas. Estes ensaios são necessários para calibrar e validar modelos matemáticos, também utilizados, como observam Bellégo *et al.* (2003). Babaahmadi *et al.* (2015) comentam que o uso de

águas subterrâneas muitas vezes é escolhido por ser um teste de referência já reportado em literatura, que corresponde a um teste de imersão com frequentes trocas de solução.

Também justificando a lenta taxa de lixiviação, Patel *et al.* (2018) mencionam que estudos experimentais são frequentemente realizados sob condições aceleradas usando soluções agressivas de baixo pH, tais como água deionizada, soluções de nitrato de amônia ou cloreto de amônia, além da aplicação de um campos elétricos ou fluxos pressurizados.

Processos químicos com emprego de nitrato de amônia ou cloreto de amônia são igualmente citados por Bangert *et al.* (2003); Bellégo *et al.* (2003); Forster, Szadurski e Banfill (2014); Phung *et al.* (2016); Tang *et al.* (2016); Ulm, Lemarchand e Heukamp (2003); Yang *et al.* (2012) e Choi *et al.* (2017), como forma de se acelerar o processo.

Phung *et al.* (2016), por sua vez, comentam ainda sobre ensaios com aplicação de campos elétricos, uso de água deionizada e testes sob condições com fluxo para se ter um processo de lixiviação acelerado.

Choi *et al.* (2017) discorrem que para experimentos de laboratório com amostras de concreto, o uso de água deionizada não é a melhor escolha, visto que a lixiviação acelerada é necessária para se proceder a uma avaliação em um tempo razoável, sugerindo assim duas maneiras principais para se acelerar o processo: usar um campo elétrico e substituir a água deionizada por um agente de solução agressiva para aumentar os gradientes de concentração entre a solução intersticial e o ambiente.

Embora a característica comum de ambos os processos de lixiviação natural e acelerada levem a cenários de total dissolução do CH e significativa descalcificação das fases C-S-H, outros efeitos do envelhecimento podem se diferenciar consideravelmente entre amostras degradadas por diferentes métodos acelerados, quando comparados aos métodos naturais de lixiviação (BABAAHMADI *et al.*, 2015).

Hu (2018) segue nesta mesma linha, comentando que tem-se mostrado difícil comparar os resultados das pesquisas de laboratório com o desempenho real do concreto sob as reais condições de campo, principalmente devido ao limitado número de estudos envolvendo estas situações e que, além disso, a duração dos ensaios em laboratório é relativamente curta, o que pode assim gerar resultados distorcidos em relação ao desempenho real.

Embora a lixiviação tenha sido muito estudada nas últimas duas décadas (Keshu *et al.*, 2015), e muitos pesquisadores tenham discorrido sobre propriedades físicas e mecânicas de materiais cimentícios sujeitos à lixiviação (Yang *et al.*, 2012) ou sobre os danos de longo prazo que ocorreram pelo ataque natural de água (Forster, Szadurski e Banfill, 2014), a relação entre as propriedades mecânicas e a duração do processo de lixiviação tem sido raramente quantificada na literatura (Yang *et al.*, 2012).

Há também limitados estudos comparando as propriedades físicas e microestruturais de argamassas de cimento pré e pós-lixiviação (HAGA *et al.*, 2005; HAN, LIU e YAN, 2014; PHUNG *et al.*, 2016; WONG e CHUI, 2003).

Babaahmadi *et al.* (2015) comenta que estudos realizados indicam que uma estrutura estratificada se desenvolve nas amostras lixiviadas, ou seja, estas amostras apresentam uma zona mais profunda inalterada, uma superfície com CH completamente dissolvido e camadas intermediárias com distintas frentes de dissolução e progressiva descalcificação do C-S-H.

Em seus experimentos com pastas-padrão (sem adições) e com adição de 20% de resíduo ativado de mineração de carvão, Arribas (2018) observou abundância de C-S-H, placas de CH e etringita no interior de suas amostras sem adições. As alterações ocorreram no exterior destas amostras, cujas superfícies ficaram porosas, com bordas de cristais mal definidas, demonstrando o início da degradação. O material lixiviado do C-S-H e do CH se depositou nos poros e orifícios das superfícies degradadas previamente formadas. Lâminas de gesso também foram observadas como consequência da dissolução de etringita e posterior reação entre íons sulfato e íons de cálcio.

Entretanto, apesar de importantes conclusões já obtidas, observa-se que os estudos normalmente são realizados com materiais fragmentados ou pequenas amostras sólidas, podendo assim limitar as possibilidades de estudos das propriedades físicas e mecânicas de estruturas, para as quais seriam necessárias amostras de maiores dimensões. Além disso, nota-se que não existem muitas pesquisas reportadas em literatura que tratem de amostras de concreto, mas tão somente pastas e argamassas (BABA AHMADI *et al.*, 2015).

Choi *et al.* (2017) igualmente narram que pesquisas experimentais anteriores, sobre o modo de ação da lixiviação, tem se concentrado principalmente em pequenas amostras de pasta de cimento e argamassa, faltando assim resultados experimentais relativos ao comportamento do concreto degradado, uma vez que as

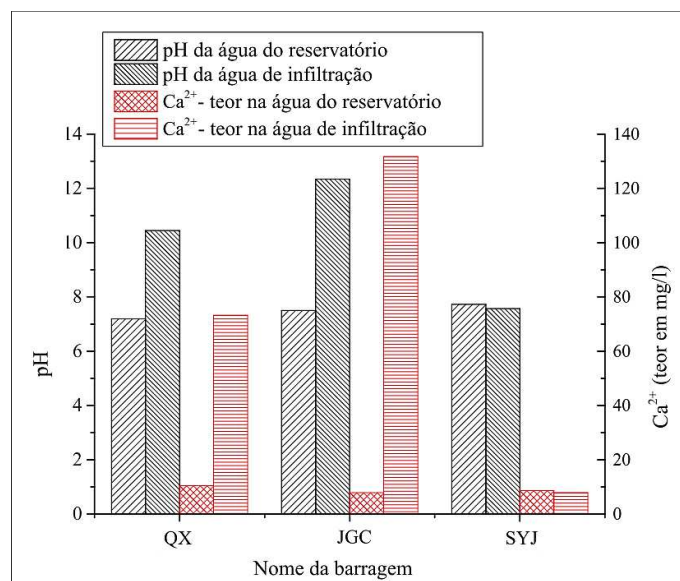
diferenças entre pasta e concreto podem influenciar o processo de lixiviação e o comportamento estrutural.

Nos estudos de Babaahmadi *et al.* (2015), amostras foram curadas por 6 meses, cobertas por epóxi em suas faces laterais, exceto aquela sujeita à exposição do ensaio, sendo utilizada água subterrânea como meio lixiviante para algumas amostras, que foi substituída continuamente à medida em que fluía no circuito hidráulico do experimento, enquanto que em outras amostras utilizou-se processo eletroquímico.

Após 2 e 3,5 anos de exposição, estas amostras foram analisadas quimicamente para se obter seus perfis de lixiviação. Neste experimento comparativo, as amostras lixiviadas por métodos eletroquímicos mostraram dissolução quase total da portlandita em aproximadamente 53 dias, enquanto que amostras naturalmente lixiviadas tiveram ataque com profundidade de até 10 mm após 3,5 anos.

Nas pesquisas de Hu (2018), foram comparadas amostras de água de reservatórios de barragens da China com suas respectivas águas de infiltração, conforme Figura 4, onde se observa que após a passagem da água pelo corpo da barragem, tanto os valores de pH quando as concentrações de Ca^{2+} aumentam consideravelmente, um como consequência do outro, indicando assim que o concreto da estrutura estava sendo deteriorado.

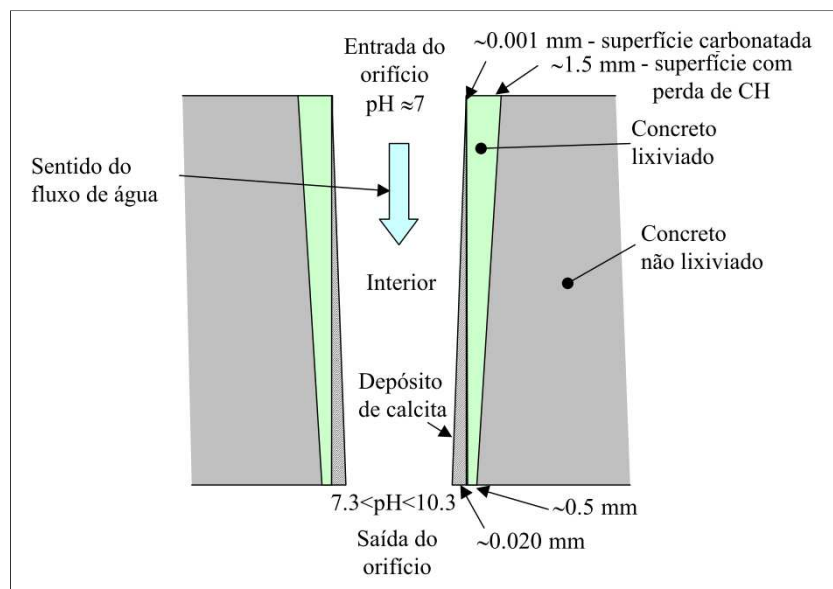
Figura 4 – Comparação dos resultados de análises químicas de águas do reservatório e de infiltração.



Fonte: Adaptado de Hu (2018).

Observação similar foi representada por Ekström (2003), conforme ilustrado na Figura 5, onde se observam, além das alterações de pH, a ocorrência de deposição de calcita na região de saída da água do interior da estrutura.

Figura 5 – Visão esquemática das mudanças na parede de um orifício e na matriz ao seu redor, após lixiviação (neste exemplo didático, o diâmetro do orifício é aumentado em relação ao seu comprimento).



Fonte: Adaptado de Ekström (2003).

Pouco se sabe também sobre o comportamento à flexão do concreto lixiviado. Além disso, o comportamento mecânico a longo prazo de amostras de concreto com diferentes fatores água/cimento após a lixiviação por períodos específicos raramente foi quantificado na literatura publicada (CHOI *et al.*, 2017).

Um dos raros experimentos de tempo real citados na literatura foi realizado por Trägårdh e Lagerblad (1998), no qual foram analisadas diversas amostras de concreto de um reservatório que sofreu ataque de água durante 90 anos, tendo sido observado um aumento da porosidade resultante da dissolução das fases do cimento dentro de uma zona de degradação de aproximadamente 9 mm de espessura.

A degradação por lixiviação foi observada ainda em poucos casos de instalações de hidrelétricas ou empreendimentos relacionados ao fornecimento de água após longos períodos de operação, de aproximadamente 100 anos, como relatam Nakarai, Ishida e Maekawa (2006).

Outro estudo foi desenvolvido por Rosenqvist *et al.* (2017) e abordou os mecanismos de alteração em concreto exposto durante 55 anos à água do rio

Ångermanälven, no norte da Suécia, cujos rios geralmente tem baixas concentrações minerais em comparação com os rios da Europa, América do Norte e Ásia, com médias que variam entre 18 e 31 mg/l, sendo por vezes inferior a 5 mg/l.

Rosenqvist *et al.* (2017) observaram ainda que a lixiviação do CH e do C-S-H aumenta significativamente os efeitos nocivos do congelamento e da abrasão na taxa de deterioração da superfície do concreto.

Para a avaliação da lixiviação, os procedimentos iniciais geralmente envolvem a aplicação de solução de fenolftaleína nas superfícies para se identificar a profundidade da frente de ataque ao CH, como esclarecem Rosenqvist *et al.* (2017), de forma similar à carbonatação.

Sua coloração rosa a violeta corresponde a alto pH, maior que 9,5, em virtude da presença de CH, ao passo que áreas sem esta cor são aquelas onde já ocorreu lixiviação, como relatam Forster, Szadurski e Banfill (2014).

Choi *et al.* (2017) também relatam o uso da fenolftaleína em suas pesquisas para se medir a profundidade da frente degradada, fazendo apenas pequena diferença quanto ao valor de pH para mudança de cor, o qual indica como superior a 10 para que ela se torne vermelho-rosa quando aplicada sobre materiais ainda não degradados.

Jebli *et al.* (2016) fazem menção similar, indicando todavia o pH de cerca de 9 como indicativo do estado da degradação química do concreto, embora a fenolftaleína não forneça a posição exata da frente de dissolução do CH.

Hu (2018) também se utilizou de fenolftaleína como indicador e observou em seus estudos que tanto a carbonatação quanto a lixiviação tiveram profundidades semelhantes.

Bellégo *et al.* (2003), ao compararem a medição usando indicadores de pH com os da análise de microsonda, mostraram que para pasta de cimento a profundidade total degradada pode ser corrigida a partir da espessura degradada medida com fenolftaleína pela multiplicação por um coeficiente de 1,17.

Exposições de longo prazo ao meio ambiente levam a um zoneamento químico e mineralógico do concreto (Hu, 2018), existindo diferentes alterações conforme a profundidade do ataque (PATEL *et al.*, 2018).

Neste sentido, de acordo com Rosenqvist *et al.* (2017), três zonas podem geralmente ser encontradas: a zona mais interna é caracterizada por pasta de cimento sólida e a zona intermediária (camada central) pela dissolução das fases CH, AFm e

AFt. A descalcificação parcial de C-S-H pode ser observada na terceira e mais externa zona, que corresponde à camada degradada.

Phung *et al.* (2016) fizeram avaliações através de imagens de MEV em amostras lixiviadas, onde igualmente constataram o zoneamento do ataque, porém ainda encontrando CH na zona mais superficial, já lixiviada.

Tang *et al.* (2018) comentam que para amostras com CH parcialmente lixiviado ainda existem alguns cristais desta substância em folha, e o C-S-H não é danificado. No entanto, nas amostras com CH e C-S-H completamente lixiviados, os cristais de CH não podem ser observados, e o C-S-H se solta da estrutura.

Quando se têm agregados, a cinética de degradação da zona de transição interfacial entre pasta e agregado é acelerada, devido à maior porosidade e concentração de portlandita nesta interface. Estes dois fatores são responsáveis por acelerar o processo de lixiviação e o transporte de material, levando à perda de coesão entre a pasta e os agregados exatamente na interface, visto que esta é mais permeável (JEBLI *et al.*, 2016).

Em relação às profundidades de ataque (distância da superfície da amostra até a frente de dissolução) propriamente ditas, estudos conduzidos por Haga *et al.*, (2005) mostraram avanços de 1,25 mm após 100 dias de imersão em água natural, de certa forma, proporcionais a outros que indicaram 0,7 mm em 60 dias.

Rosenqvist *et al.* (2017) observaram também diferentes profundidades de ataque da lixiviação, cujas zonas foram delimitadas primeiramente com uso de fenolftaleína e posterior avaliação ao DRX, constatando que a frente de lixiviação atingiu cerca de 8 a 9 mm, em amostras de concretos ao nível da água e submersos a 10,5 e 18,5 m. De modo geral, suas amostras apresentavam uma zona com decréscimo progressivo de cálcio, sendo a região superficial a mais degradada.

Trägårdh e Lagerblad (1998) tiveram observações semelhantes, constatando o decréscimo dos teores de CaO no concreto em profundidades até 3 a 4 mm, com posterior estabilização a partir dos 5 a 7 mm. Viram ainda que existe uma correlação entre a perda de cálcio e o aumento das concentrações de sulfato, cuja redistribuição para áreas onde o cálcio foi perdido leva à formação de etringita secundária.

De toda forma, existe certa relação linear entre o aumento da profundidade de ataque da lixiviação e a raiz quadrada do tempo de exposição (FORSTER, SZADURSKI e BANFILL, 2014; HAGA *et al.*, 2005; TANG *et al.*, 2018),

Andrade e Rebolledo (2018) fizeram analogia entre o avanço da carbonatação e o da lixiviação, relacionando-os com o tempo, embora como anteriormente comentado, esta relação seja melhor estabelecida com a correção através de um coeficiente de 1,17 (BELLÉGO *et al.*, 2003).

Assim, a evolução da frente se dá com uma taxa de aumento relativamente alta no tempo de imersão precoce, ao passo que se torna mais baixa nos tempos mais distantes (TANG *et al.*, 2018).

4.4 ALGUMAS SOLUÇÕES PARA EVITAR O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

Como forma de se atenuar (ou retardar) os problemas decorrentes da lixiviação, Forster, Szadurski e Banfill (2014) mencionam que alguns efeitos benéficos decorrentes do uso de partículas finas de sílica pozolânica têm sido relatados.

Para Arribas *et al.*, (2018), também são bem conhecidas as vantagens de se incorporar material pozolânico no cimento Portland para resolver ou amenizar os efeitos danosos da lixiviação.

Gaitero, Campillo e Guerrero (2008) observaram que adições pozolânicas (em seu caso, nanossílica) resultaram em uma diminuição da lixiviação, induzida por modificações estruturais do C-S-H.

De forma similar, Han, Liu e Yan (2014) e Tang *et al.* (2016) obtiveram bons resultados na análise de amostras com incorporação de quantidade apropriada de escória, onde se notou baixa taxa de deterioração microestrutural e boa resistência à lixiviação, quando comparadas às amostras sem escória.

Arribas (2018) constatou que após 21 dias de exposição, ambas as matrizes cimentícias por ele avaliadas (sem adições e com adições de 20%) tiveram uma redução de aproximadamente 85% em sua resistência à compressão, e de 82% à flexão. Isto em virtude de que a maioria dos poros observados com tamanho entre 5 e 0,1 μm foram afetados pela lixiviação após referido período, aumentando a porosidade em 25% quando comparados ao início do ensaio. Neste intervalo de tamanho, os poros são classificados como de grande capilaridade, que interferem diretamente no decréscimo de resistência e aumento da permeabilidade.

Gaitero, Campillo e Guerrero (2008) são os que mais detalhadamente discorrem a respeito do uso de adições, e, tendo usado nanopartículas de sílica em

suas pesquisas, mencionam que ao nível da estrutura do C-S-H, estas adições aumentaram o comprimento médio das cadeias de silicato e reduziram sua polimerização à medida que o cálcio se dissolve.

Estes mesmos autores relataram ainda que após 7 dias de cura, o aumento na resistência à compressão induzido pelas nanopartículas já é percebido, aumentando este valor para 20–30% após 28 dias de cura. No entanto, essa diferença se torna ainda maior quando a degradação começa, pois após 9 dias de imersão as amostras de referência e com adições sofreram uma redução de resistência de 75% e 65% respectivamente. Isto se dá, pois a primeira consequência da introdução das nanopartículas de sílica é a redução da porosidade após o período de cura, embora os efeitos mais importantes se tornem aparentes quando a degradação começa.

Assim, a redução da porosidade torna mais difícil o ingresso da solução agressiva nas amostras, diminuindo a taxa de degradação. A reação pozolânica transforma o CH, fase mais suscetível de lixiviação de cálcio, em C-S-H, melhorando o desempenho mecânico e tornando a pasta mais resistente ao ataque químico. Finalmente, a modificação da estrutura interna de gel para cadeias de silicato mais longas aumenta a estabilização do cálcio (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

No que diz respeito ao fator água / cimento (a/c), foi observado por Tang *et al.* (2016) e por Yang *et al.* (2012) que existe uma relação proporcional entre a porosidade e o fator a/c . Os modelos com baixa relação a/c propostos por Nakarai, Ishida e Maekawa (2006) também apresentaram maior resistência à lixiviação.

Como a porosidade inicial e a difusividade são parcialmente determinadas pela relação a/c do concreto, esta também tem um grande impacto na cinética de lixiviação. Além disso, foi demonstrado que a taxa de lixiviação das argamassas de cimento é menor que a das pastas, porque as partículas na camada alterada aumentam a via de difusão (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Nas pesquisas de Babaahmadi *et al.* (2015) foi verificado que amostras de concreto com fator a/c de 0,48 tiveram redução de 72% de sua resistência à tração, reduzindo-se de 10,2 MPa para 2,8 MPa após ensaios de lixiviação; para amostras com fator a/c de 0,62, a redução foi de aproximadamente 55%, decaindo de 5,5 MPa para 2,5 MPa.

Em relação à compressão, para a/c 0,48, a redução foi de 70% (rigidez original de 41,2 MPa e final de 12,1 MPa) e para a/c 0,62, a redução foi de 58% (de

28,8 MPa para 12,1 MPa). Desta forma, a resistência residual das amostras de concreto lixiviadas é muito similar, pouco importando o fator a/c original.

Ainda segundo Babaahmadi *et al.*(2015), em amostras envelhecidas, esperam-se estruturas de poros parecidas, não importando o fator água/cimento inicial da amostra, ou seja, quando a lixiviação evolui para um estágio completo, as propriedades mecânicas tendem a ser similares para amostras com diferentes fatores a/c originais, uma vez que a estrutura dos poros é também semelhante, sendo esta a que influencia nas propriedades dos materiais cimentícios.

Hu (2018), por sua vez, ao analisar testemunhos de região submersa em uma estrutura existente, observou que os corpos de prova ensaiados mostraram resistências entre 33 e 42 MPa, significativamente mais resistentes que o concreto especificado em projeto (25 MPa). Além disso, estes testemunhos, por serem de região mais profunda em relação à face da estrutura, eram mais densas, como resultado de boa hidratação devido ao longo tempo em contato com água, muito embora estivessem em zonas sujeitas à degradação.

A profundidade de ataque da lixiviação também depende fortemente do tipo de cimento, da compactidade do material, da presença dos agregados e das características químicas do ambiente ao redor (Forster, Szadurski e Banfill, 2014; Yang *et al.*, 2012), além da temperatura (Nakarai, Ishida e Maekawa, 2006), já que esta última aumenta a taxa de difusão.

Para Rosenqvist *et al.* (2017), a caracterização química e mineralógica de amostras de concreto de diferentes pontos da estrutura em estudo também podem fornecer informação sobre os efeitos da lixiviação e pressão hidrostática na alteração da pasta de cimento.

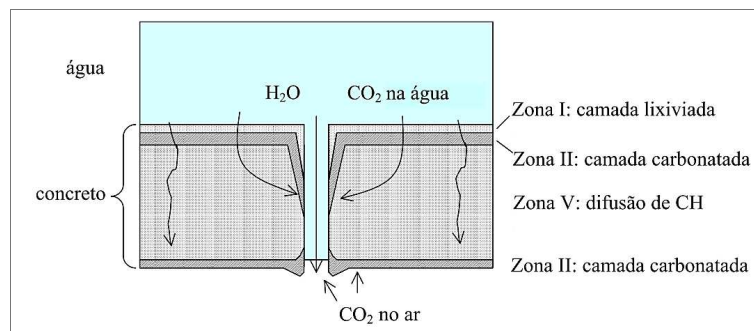
Igualmente, Rosenqvist *et al.* (2017) observaram formações de etringita secundária nos poros mais internos dos corpos de prova obtidos de regiões submersas, enquanto que os superficiais apresentavam tal formação de modo mais aleatório. Nos corpos de prova obtidos ao nível d'água, os poros eram praticamente vazios, apenas com agulhas de etringita e cristais de CH formados nas paredes dos poros.

Por outro lado, com o passar do tempo, à medida que a espessura da camada alterada aumenta, a taxa de lixiviação diminui. Assim, a camada alterada atua como uma barreira de proteção à difusão de substâncias agressivas e componentes dissolvidos da pasta de cimento (ROSENQVIST *et al.*, 2017).

Deve-se observar ainda que diante da ocorrência de fissuras, o concreto tem uma propriedade de auto-cura quando exposto à infiltração de água. Tais fissuras podem ser colmatadas, total ou parcialmente, ao longo do tempo, como consequência dos depósitos de bicarbonato de cálcio. Para as fissuras que foram completamente colmatadas, a zona lixiviada não mais se propagará devido ao efeito de bloqueio do fluxo. Para as parcialmente colmatadas, a zona de lixiviação pode continuar se propagando, embora com uma taxa de correspondente à mudança da sua largura / abertura (TAN *et al.*, 2017).

Observação similar fez Ekström (2003), no sentido de que quando o fluxo de água é pequeno ou inexistente, as fissuras podem ser rapidamente seladas através da formação de CaCO_3 na superfície (Figura 6). O carbonato de cálcio recentemente desenvolvido sela as fissuras da penetração posterior pela água, e assim o processo de lixiviação cessa, sendo este processo conhecido como cura autógena.

Figura 6 – Exemplo de fluxo homogêneo, que pode levar à colmatagem de fissuras.



Fonte: Adaptado de Ekström (2003).

Nas grandes fissuras que se abrem e se fecham em decorrência de variações térmicas ou fissuras isoladas ao CO_2 , o CH dissolvido no concreto se difunde em direção às fissuras e é então levado pela água, o que causa lixiviação contínua. Pode-se esperar que a concentração de material lixiviado na água percolada diminua, no entanto, quando as paredes da abertura se esgotam de material solúvel (EKSTRÖM, 2003).

4.5 A IMPORTÂNCIA DA LIXIVIAÇÃO NAS OBRAS DE INFRAESTRUTURA

Como comentado, a lixiviação de materiais à base de cimento em condições de campo geralmente se dá sob uma lenta progressão da frente de ataque, com taxa de apenas alguns milímetros em dezenas de anos. Desta forma, ela não é considerada um importante mecanismo de deterioração, pois as estruturas de concreto, em sua maioria, tem vida útil projetada para poucas décadas (PATEL *et al.*, 2018).

Em obras ditas comuns, tais como edificações, a lixiviação acarreta a redução do efeito protetor do concreto às barras de aço, em função da diminuição do pH, que por sua vez induz à corrosão das armaduras (PHUNG *et al.*, 2016).

Todavia, ela passa a ter importância nos processos de degradação do concreto a longo prazo, especialmente em ambientes agressivos, onde a combinação com o ataque químico pode ser ainda mais crítica (PHUNG *et al.*, 2016).

Exemplo disso são obras de infraestrutura tais como barragens, fundações de pontes, tanques de água, tubulações de esgoto ou instalações para depósito de lixo nuclear, onde a lixiviação deve ser levada em conta na avaliação da vida útil (Patel *et al.*, 2018). O mesmo se dá em relação a obras como túneis, devido à existência de águas de sub-superfícies (CHOI *et al.*, 2017).

Em relação às barragens de concreto, Hu (2018) comenta que o grau de lixiviação depende de diferentes fatores, tais como a composição química da água do reservatório, o tipo, a altura, a qualidade da construção e a idade da obra. Sabe-se, porém, que quanto maior o tempo de cura do concreto, melhor sua resistência à degradação.

Pesquisas feitas na barragem de Hoover (EUA) mostraram um contínuo aumento de resistência de seu concreto, ainda que lento, mesmo já tendo se passado 60 anos de sua construção, como consequência do rígido controle de qualidade da obra. Por outro lado, a barragem de Seminoe (EUA), igualmente do tipo arco e com aproximadamente a mesma idade, sofreu diferentes tipos de deterioração, devido ao meio ambiente e questões técnicas de projeto. Devido às suas reduzidas seções transversais, outras barragens em arco, tais como as de Colorado (1912) e Drum Afterbay (1924), construídas nos EUA em anos sem muito conhecimento acabaram sendo abandonadas devido à lixiviação, embora esta última também apresentasse manifestações patológicas decorrentes de reação álcali-agregado (HU, 2018).

No Brasil, o fenômeno da lixiviação é oficialmente conhecido nas barragens do Rio Jordão (PR) e na barragem de Guaricana (em Guaratuba/PR) onde tem ocorrido perda de massa de cálcio de 3 kg/ano (ITAIPU, 2018b).

Os processos de lixiviação em condições reais são muito mais complexos, sendo necessário assim estar ciente da composição da água que está em contato com a estrutura, seu grau de agressividade, bem como das reações superficiais resultantes (HARTWICH e VOLLPRACHT, 2017).

É importante se conhecer as interações a longo prazo entre o concreto da estrutura, avaliar sua durabilidade frente a longas exposições e consequentes efeitos do ambiente natural, muito embora, de forma geral, sejam escassas as investigações relacionadas a isto (HU, 2018).

Desta forma, o impacto da lixiviação do cálcio em obras em concreto exige novas abordagens de projeto, para se garantir a integridade do material e da estrutura por longos períodos de tempo (ULM, LEMARCHAND e HEUKAMP, 2003).

4.6 A LIXIVIAÇÃO EM ITAIPU

Na usina hidrelétrica de Itaipu, a lixiviação foi inicialmente reportada e acompanhada desde a década de 1980, em especial na região de fundação da casa de força. Todavia, antes de se detalhar tal situação, convém discorrer sobre as características gerais, método construtivo e tratamentos dispensados ao caso em estudo.

A usina Hidrelétrica de Itaipu é uma entidade binacional localizada no rio Paraná, na fronteira entre Brasil e Paraguai (Figura 7), cujas principais estruturas civis foram construídas no período de 1975 a 1982.

Figura 7 – Vista geral da usina de Itaipu.



Fonte: Acervo Itaipu.

A barragem tem uma extensão de 7.919 m e altura máxima de 196 m, sendo composta de cinco tipos de barramentos, apresentados na Figura 8: a barragem de enrocamento, formada por núcleo em argila compactada, revestida de blocos de rocha oriundas da escavação do canal de desvio; a barragem de terra composta por argila vinda da escavação da fundação da barragem de enrocamento e das proximidades; as barragens de concreto de gravidade aliviada, gravidade maciça e de contrafortes.

Figura 8 – Planta do complexo Itaipu.



Fonte: Acervo Itaipu.

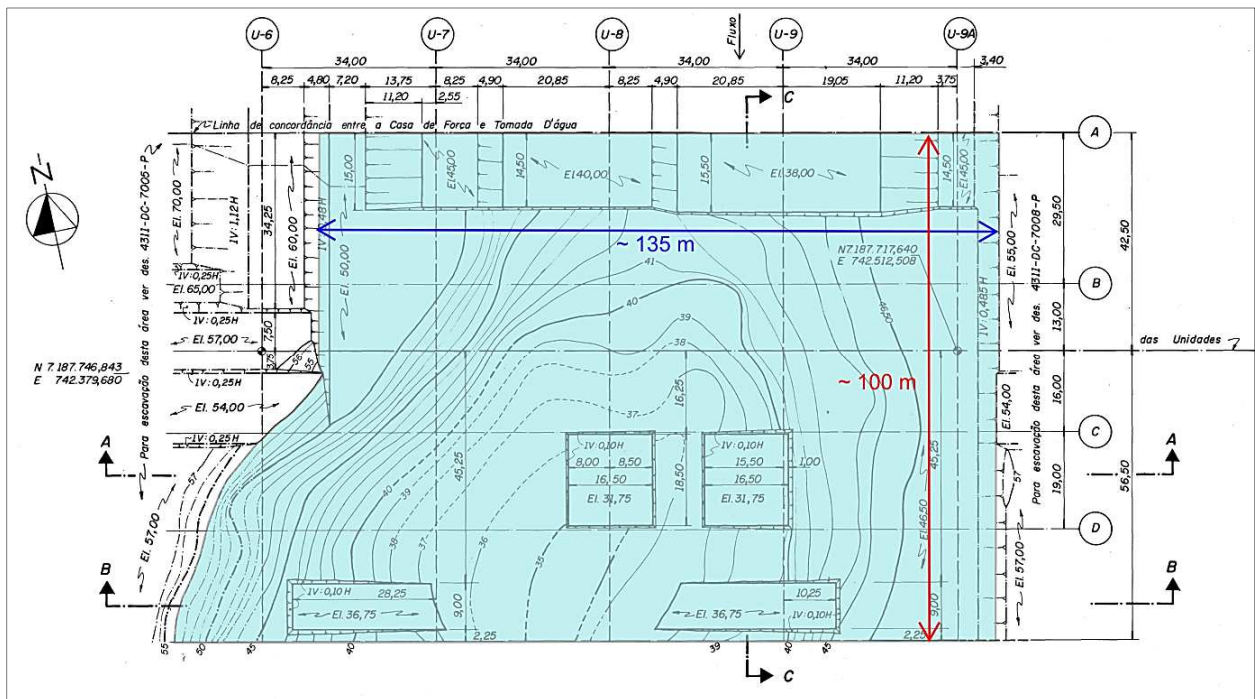
A região central da Casa de Força, entre as unidades geradoras U-6 e U-10, junto ao talvegue do rio Paraná, exigiu escavações parciais do material aluvional, uma vez que este não atendia os parâmetros geotécnicos de projeto.

Na sequência, como forma de se recompor o volume escavado e compatibilizar as cotas de assentamento desta região com a cota dos blocos adjacentes, foi lançado um volume aproximado de 150.000 m³ de concreto massa, objeto de estudo desta pesquisa, entre as elevações 35 e 54, o qual, para fins do projeto, foi denominado de “concreto de enchimento” (Itaipu, 1984), destacado em azul nas Figuras 9 a 12, sendo esta denominação também utilizada nesta pesquisa.

As obras de concretagem deste local se deram entre os meses de setembro e dezembro de 1979 (Itaipu, 1979b; Itaipu, 1980b).

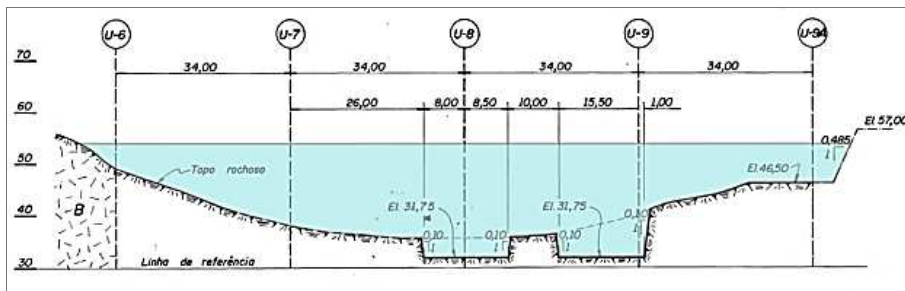
O concreto massa é comumente utilizado em estruturas de grande volume, requerendo meios para controlar a geração de calor e a conseqüente expansão volumétrica, que após resfriamento e retração, podem acarretar fissuração (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Figura 9 – Planta de escavações da Casa de Força, região de interesse deste estudo.



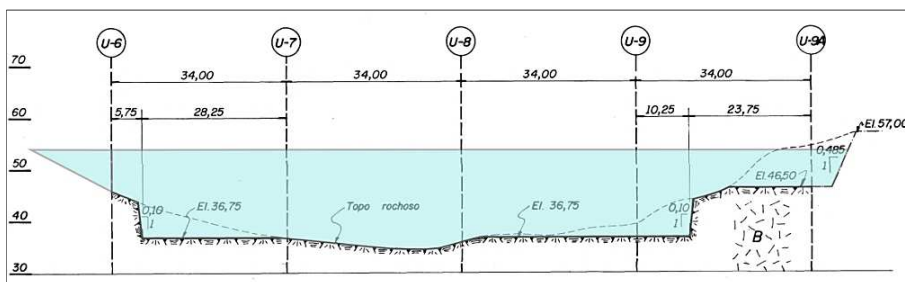
Fonte: Itaipu (1979a).

Figura 10 – Seção transversal A-A.



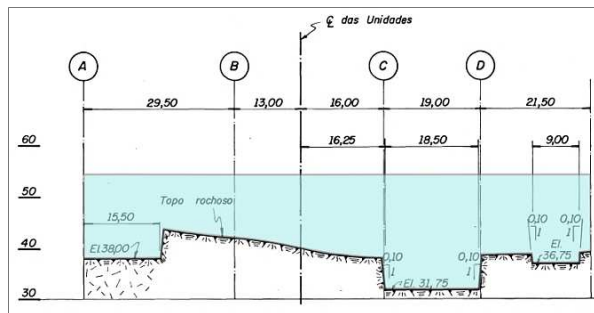
Fonte: Itaipu (1979a).

Figura 11 – Seção transversal B-B.



Fonte: Itaipu (1979a).

Figura 12 – Seção transversal C-C.



Fonte: Itaipu (1979a).

Métodos diversos de dosagem permitem produzir concretos-massa com teores de cimento de 100 kg/m^3 , com substituição de até 20% em volume por material pozolânico para produzir uma diminuição adicional do aumento adiabático da temperatura. Com este teor de cimento, é necessário também usar um fator água/cimento baixo para se obter resistências na ordem de 13 a 17 MPa, normalmente usados em grandes estruturas de gravidade, tais como barragens. Cerca de 4 a 8% de ar também pode ser incorporado a este concreto, para se reduzir o consumo de água e manter-se a trabalhabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Outro aspecto econômico para se diminuir os consumos de água e de cimento, mas manter a mesma relação a/c é a utilização do agregado mais graúdo possível, por exemplo, 75 mm e 150 mm, com outros tamanhos menores combinados para se obter uma agregação com o menor teor de vazios (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Em Itaipu, o concreto especificado para o enchimento tinha resistência à compressão de 10 MPa aos 365 dias, tendo sido dosado e ensaiado em idades posteriores conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Traço do concreto de enchimento.

Fator a/c	Slump (cm)	Ar incorporado (%)	Cimento (kg/m ³)	Fly ash (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
0,93	3,5	7,5	78	9	85
Areia natural (kg/m ³)	Areia artificial (kg/m ³)	Brita 1 (kg/m ³)	Brita 2 (kg/m ³)	Brita 3 (kg/m ³)	Brita 4 (kg/m ³)
183	427	400	329	465	643
Resistência 7 dias (kgf/cm ²)	Resistência 360 dias (kgf/cm ²)	Resistência 720 dias (kgf/cm ²)			
33	126	140			

Fonte: Adaptado de Itaipu (2018a).

O cimento e a cinza volante (fly ash) utilizados para a produção do concreto de enchimento tinham suas análises químicas realizadas semanalmente, com amostras obtidas em cada uma das seis centrais de concreto.

Os valores médios destes ensaios, referentes aos meses de setembro a dezembro de 1979, período de construção deste trecho da barragem, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do cimento e da cinza volante (%).

Cimento							
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
21,45	3,59	4,00	64,11	3,17	1,55	0,11	0,56
Cinza volante							
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		
60,21	6,39	25,86	1,29	0,72	0,15		
Compostos do cimento							
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄			
53,08	21,44	6,12	10,94	2,63			

Fonte: Itaipu (1979b, 1979c, 1979d, 1980b).

As análises químicas da água de amassamento eram realizadas quinzenalmente, também com amostras oriundas das seis centrais de concreto, e têm seus dados médios mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análises químicas da água de amassamento (pH adimensional; os demais em mg/l).

pH	Sólidos totais	Carbonatos	Bicarbonatos	Hidróxidos	Cloretos	Sulfatos	Sódio	Potássio
7,1	75,5	0,3	29,8	0,0	1,6	5,3	4,4	1,0

Fonte: Itaipu (1979b, 1979c, 1979d, 1980b).

O concreto de enchimento foi lançado em camadas contínuas de 50 centímetros, por caminhões fora-de-estrada basculantes com cargas de 12 a 21 m³, espalhado com tratores de esteira e compactado por baterias de vibradores acoplados em retroescavadeiras e vibradores de imersão manuais. (ITAIPU, 1979b; ITAIPU, 1979c; ITAIPU, 1984),

A Figura 13 mostra uma fase de lançamento e compactação do concreto, com execução simultânea à Barragem Principal, vista na parte superior direita da imagem.

Figura 13 – Lançamento e compactação do concreto de enchimento.



Fonte: Itaipu (1982a).

A Figura 14 apresenta uma vista parcial durante a primeira camada de concretagem (set/1979), onde se destaca a escavação do “dente” de engaste localizado na U-7, e se observam as formas no limite jusante do concreto de enchimento.

Figura 14 – Primeira camada de concretagem.



Fonte: Itaipu (1979b).

Na Figura 15 são observados os equipamentos de grande porte utilizados na concretagem, tais como caminhão modelo Terex 33-09 com caçamba de 21 m³, trator de esteira para espalhamento do material e conjunto de vibradores (em destaque no círculo) acoplados na lança de uma retroescavadeira.

Figura 15 – Equipamentos utilizados na concretagem.



Fonte: Itaipu (1979b).

Na Figura 16 são vistos os trabalhos de descarga e adensamento junto a duas camadas de concretagem da U-7 em torno da elevação 43, em outubro de 1979.

Figura 16 – Concretagem na U-7, El. 43.



Fonte: Itaipu (1979c).

Na Figura 17 se observa a concretagem em estágio final, em dezembro de 1979, com os poços de drenagem das U-8 e U-9, a face montante do concreto de enchimento à direita da imagem, e destaque para as galerias das El. 60 e 57.

Figura 17 – Fase final de concretagem.



Fonte: Acervo Itaipu.

Terminada a concretagem e executada a desforma, ficou evidente a existência de ninhos de concretagem que, entretanto, foram admitidos como de ocorrência tão somente em regiões junto às faces das formas.

Exemplos destes ninhos de concretagem são mostrados nas Figuras 18 e 19, que correspondem, respectivamente, ao interior de um dos poços de drenagem (mostrados na Figura 17) e a face montante do concreto de enchimento, na transição com a estrutura da Barragem Principal.

Figura 18 – Ninhos de concretagem no interior de um poço.



Fonte: Acervo Itaipu.

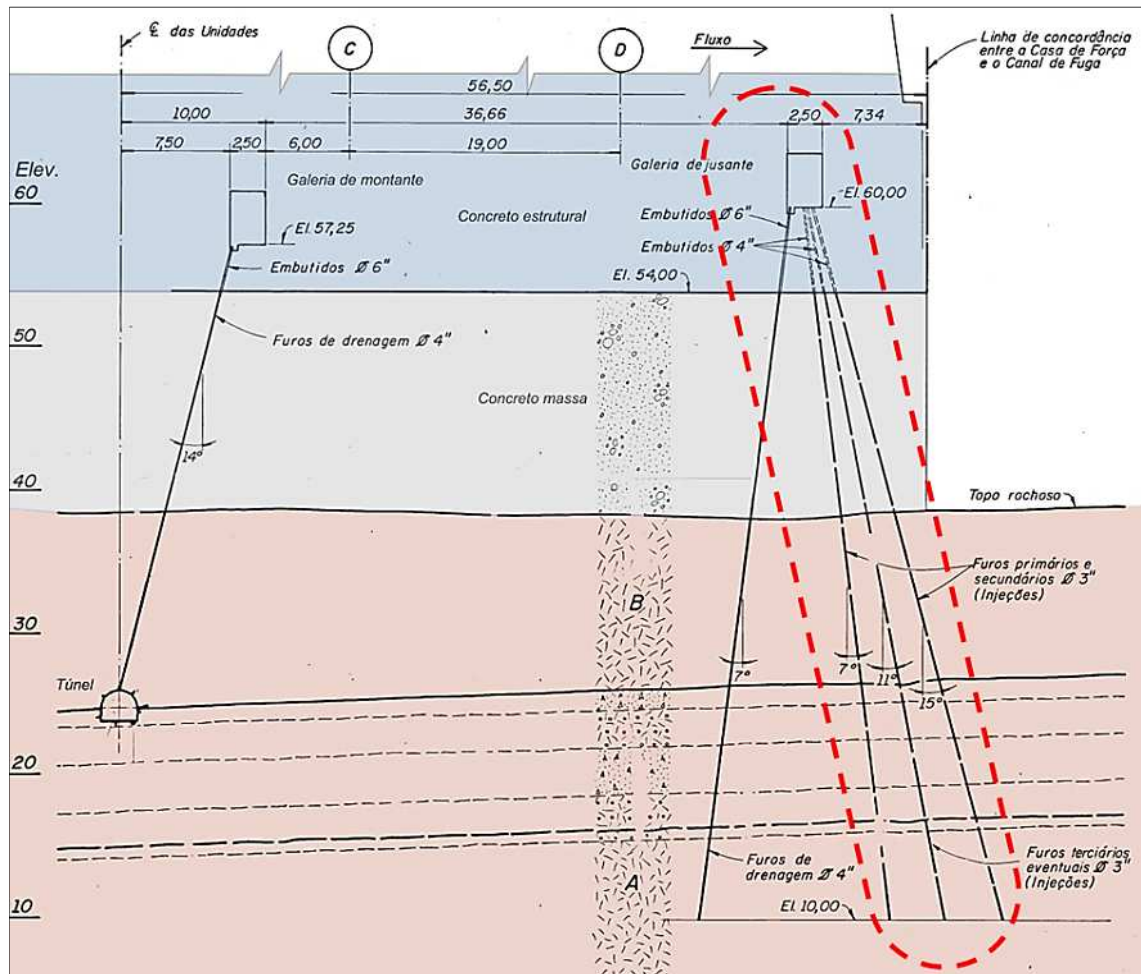
Figura 19 – Ninhos de concretagem na face montante do concreto de enchimento.



Fonte: Acervo Itaipu.

No início da década de 1980, quando esta concretagem já havia sido finalizada, iniciaram-se os trabalhos de perfuração em rocha para injeção da cortina de impermeabilização a jusante da Casa de Força, que atravessa o concreto de enchimento (Figura 20), tendo sido observada intensa perda da água utilizada no processo de perfuração.

Figura 20 – Detalhe da cortina de impermeabilização a jusante.



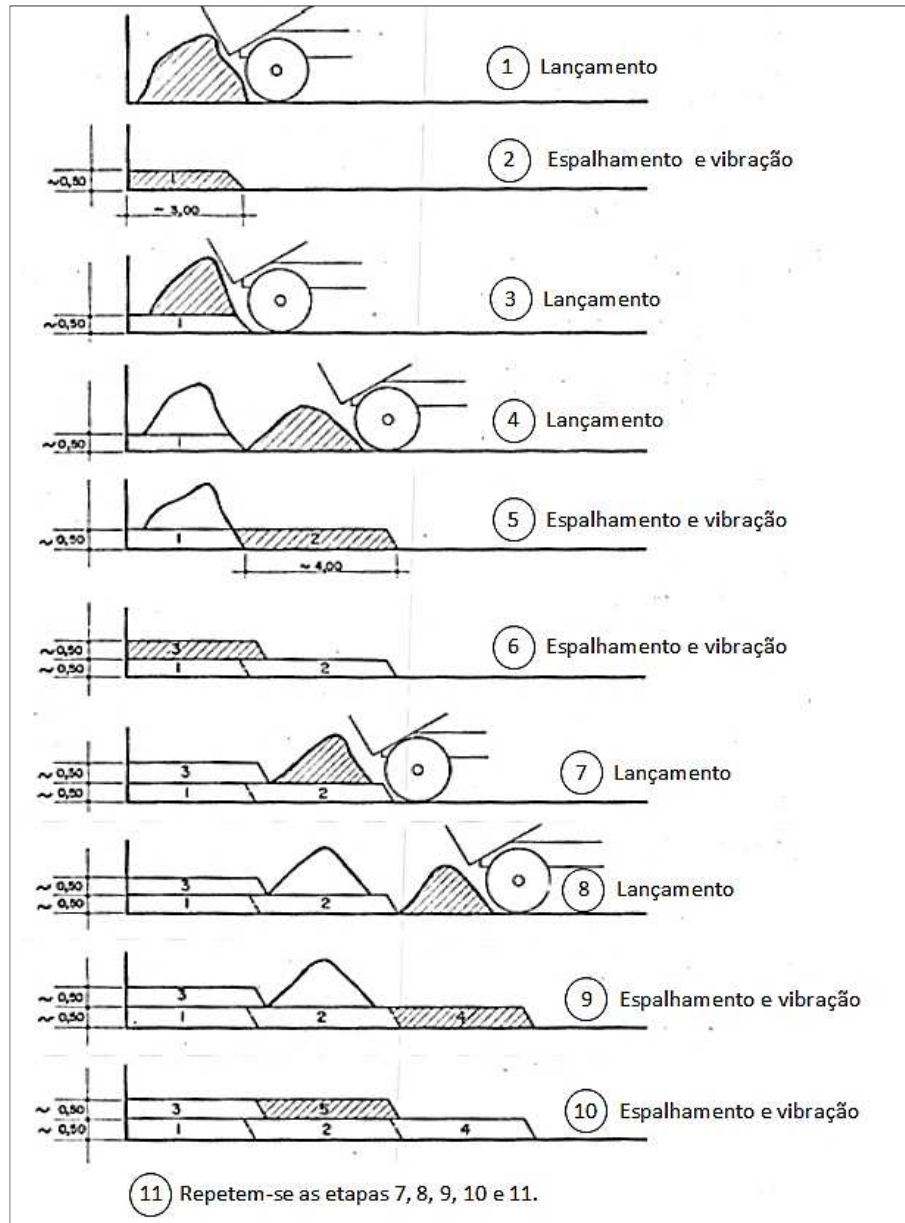
Fonte: Itaipu (1981).

Verificou-se a existência de comunicação hidráulica entre furos distantes até 9 metros entre si, com artesianismo em furos vizinhos e absorção de grande volume de calda das injeções, da ordem de 500 a 1.000 kg de cimento por metro de perfuração (ITAIPU, 1984).

Esta situação se deu como resultado do esquema adotado para o lançamento e adensamento do concreto (Figura 21), que não garantiu plena vibração nas regiões de sobreposição de camadas, não se limitando, portanto, aos locais em contato com as formas.

Como o avanço das obras se deu da margem direita em direção à margem esquerda, as faixas com deficiências de adensamento ficaram com uma disposição no sentido montante-jusante, o que favoreceria a ocorrência de percolações oriundas do rio.

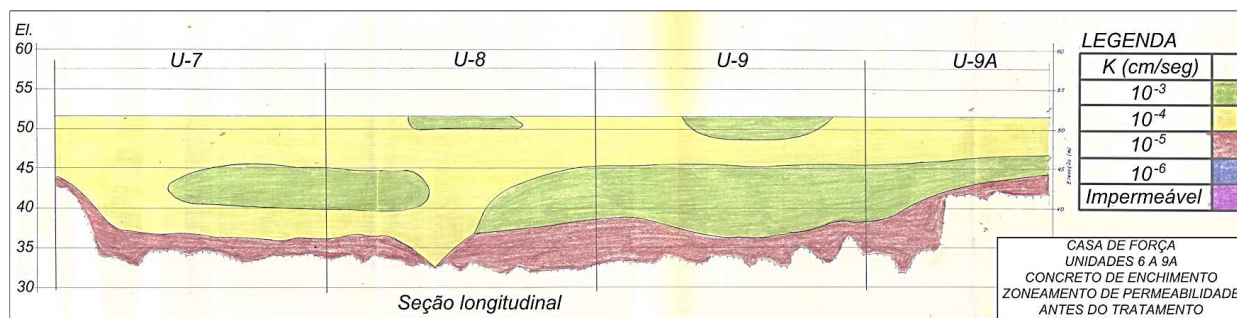
Figura 21 – Esquema de lançamento e adensamento do concreto.



Fonte: Itaipu (1979c).

Desta forma, foram realizados ensaios de perda d'água em furos de sondagem nesta região, sendo que cerca de 40% dos casos apresentaram permeabilidade superior a 10^{-3} cm/s, semelhante a uma areia, como mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Permeabilidade do concreto de enchimento, antes do tratamento.



Fonte: Adaptado de Itaipu (1982a).

Nos testemunhos de concreto extraídos foi constatada a existência de trechos praticamente impermeáveis, em especial no contato concreto-rocha e na superfície da El. 54, com uma espessura de aproximadamente 50 cm. Foram identificadas também outras zonas de menor porosidade intercaladas com outras mais permeáveis, que provavelmente corresponderiam aos locais de maior absorção de água e calda de cimento.

Este problema, aliado à impossibilidade de se determinar a extensão real das regiões afetadas gerou preocupação sobre a possibilidade de ocorrerem recalques e deformações excessivas após a formação do reservatório, que ocorreria em outubro de 1982, como consequência da própria porosidade do concreto, podendo afetar a estabilidade das estruturas civis e consequentemente o posicionamento dos equipamentos eletromecânicos da Casa de Força.

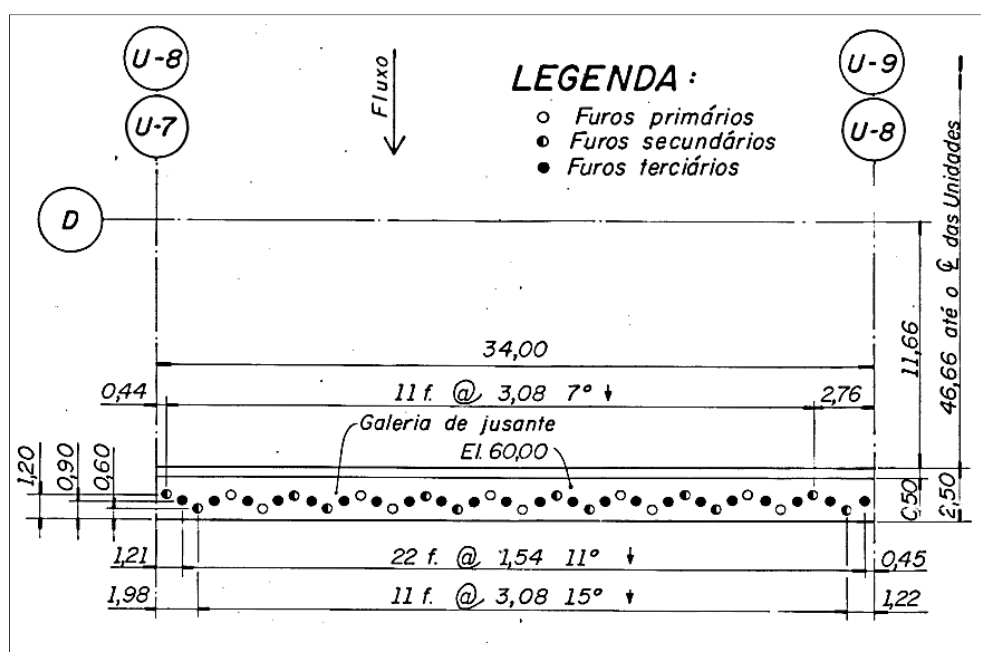
Como resultado do aumento da porosidade, poderia ainda existir aumento das subpressões em virtude de maior percolação de água oriundas do rio a jusante (Figura 20b), cuja superfície se situa em torno da Elevação 105. Isto corresponderia a uma carga hidráulica de aproximadamente 50 m.c.a. atuando nas fundações (ITAIPU, 1984).

Como medidas preventivas, foram realizadas as seguintes intervenções:

- a) Execução de duas cortinas de drenagem nas laterais esquerda e direita do concreto de enchimento, para capturar eventuais águas de infiltração das ombreiras e conduzi-las até o túnel de drenagem existente na El. 20, impedindo assim que estas águas penetrassem no concreto, além daquelas cortinas já previstas nas galerias de montante (El. 57) e de jusante;

- b) Aprimoramento da cortina de injeção na galeria de jusante da El. 60, ao longo da face de jusante do concreto de enchimento, a fim de se tentar impedir a percolação de água pelo concreto no sentido jusante-montante. Esta cortina foi composta por três leques de injeção, sendo o central com resina epóxi e os demais com calda de cimento. Sua execução se deu em distintas etapas, cujos furos das fases posteriores eram executados à meia-distância dos furos da fase anterior (Figura 23), num processo reiterado acompanhado de ensaios de perda d'água simultâneos em vários furos, até que fosse obtido um coeficiente de permeabilidade que atendesse os requisitos de projeto (ITAIPU, 1982a).

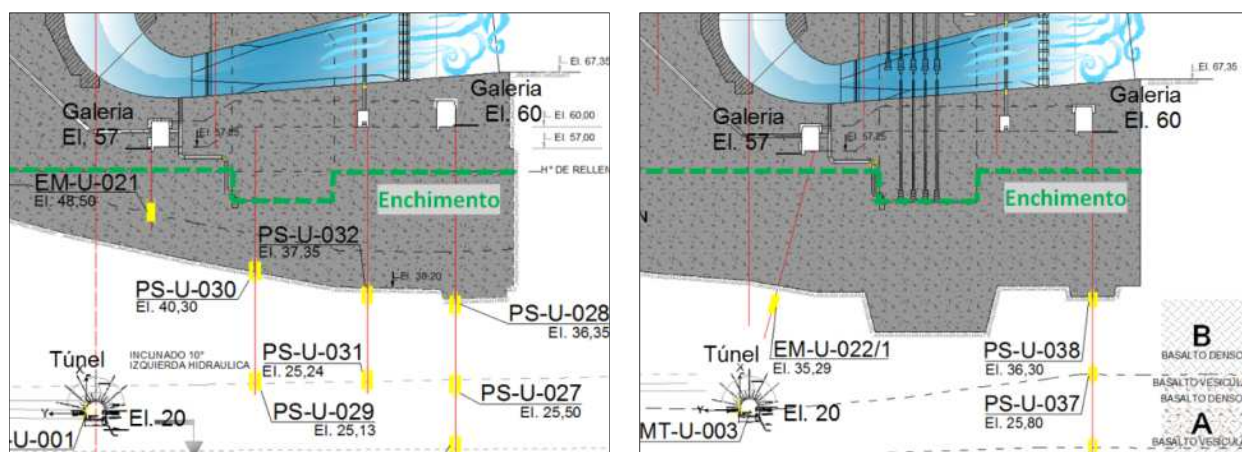
Figura 23 – Disposição dos furos de injeção da cortina de impermeabilização de jusante (vista em planta).



Fonte: Itaipu (1981).

- c) Instalação de dois extensômetros de haste no concreto de enchimento, EM-U-021 e 022, na U-7 e U-9, respectivamente (Figuras 24 e 26c) para acompanhar suas deformações;

Figura 24 – Locais de instalação dos extensômetros de haste.

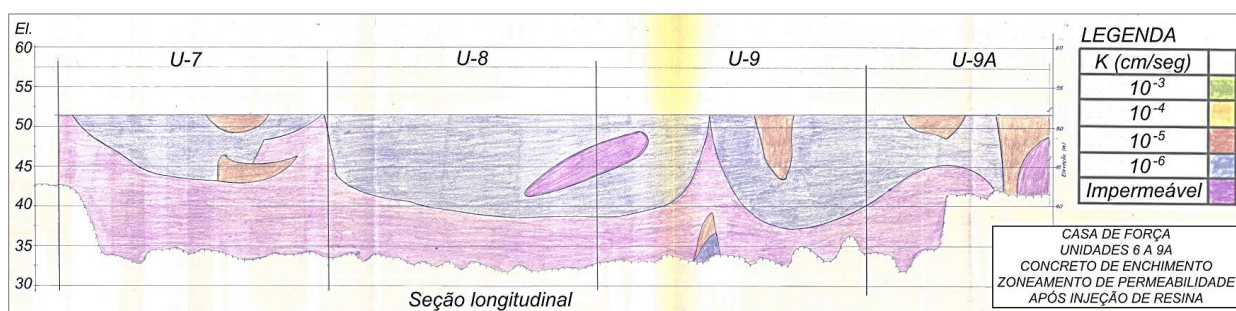


Fonte: Adaptado de Itaipu (2019a).

- d) Análise qualitativa e quantitativa das águas de percolação do concreto de enchimento, para avaliação do processo de lixiviação, em virtude das diferenças de composição da água, como consequência da dissolução de minerais, tendo-se como comparativo as águas do reservatório e as coletadas no rio a jusante.

Após a conclusão da cortina de injeção de jusante, foi observada sensível redução da permeabilidade do concreto, obtendo-se coeficientes de até 10^{-7} cm/s (Figura 25) e também se constatou tendência de uniformização da permeabilidade do concreto, através dos ensaios de perda d'água (ITAIPU, 1984).

Figura 25 – Permeabilidade do concreto de enchimento, após o tratamento.



Fonte: Adaptado de Itaipu (1982a).

Não obstante, estudos conduzidos à época por consultores consideraram um cenário de lixiviação com perda admissível de 20% de cálcio, atingindo 30% volume do concreto de enchimento (45.000 m^3), o que corresponderia a uma perda de 93.350 kg de cálcio, com estimativa de 140 anos para tal ocorrência (Itaipu, 1984); e

simulações através de elementos finitos (MEF) indicaram que, mesmo nesta situação limite, com pouca probabilidade de ocorrência, isso não ocasionaria deslocamento ou rotação das estruturas, que pudessem comprometer o funcionamento dos equipamentos eletromecânicos (ITAIPU, 1991).

Diante desta situação, estudos complementares foram entendidos como dispensáveis, sendo mantidas apenas as análises químicas de águas de percolação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

No capítulo anterior foram revisados os diferentes aspectos técnicos e científicos que incidem na caracterização do processo de lixiviação, assim como os procedimentos utilizados para seu estudo. Também foi apresentada a contextualização do caso de Itaipu, precisamente de camada de concreto de enchimento da casa de Força.

Este capítulo apresenta o método de estudo que compreendeu o resgate de relatórios de ensaios químicos de água da década de 1980 e de avaliação do comportamento da estrutura pela instrumentação (drenos e extensômetros); e atividades de laboratório, em que se realizaram avaliação visual de testemunhos, ensaios de compressão axial e ensaios de microestrutura.

O capítulo está organizado da seguinte forma: primeiramente apresenta-se a avaliação da instrumentação, seguida pela exposição dos relatórios de análises químicas, o método de extração dos testemunhos de concreto, e as análises de macro e microestrutura. Os resultados são apresentados no capítulo seguinte.

5.1 AVALIAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO

A avaliação da estrutura em termos de instrumentação compreendeu a análise das vazões de infiltração e os deslocamentos monitorados por extensômetros de hastes entre 1980 e maio de 2019.

Para os deslocamentos, foram avaliados os extensômetros EM-U-021 e EM-U-022, instalados no concreto de enchimento, e os EM-U-009, EM-U-010, EM-U-013 e EM-U-014, instalados na rocha em regiões vizinhas ao enchimento.

Em relação às vazões de infiltração, foram analisados os drenos, denominados DTJ-U-001, DTJ-U-001-A, DTJ-U-002, DTJ-U-004, DTJ-U-005, DTJ-U-006, DTJ-U-006-A, DTJ-U-007, DTJ-U-008, DTJ-U-010 e DTJ-U-012, instalados na camada de enchimento, ao longo da galeria da El. 57, e que descarregam suas águas no túnel da El. 20 (Figuras 20b e 20c), onde se procedem as coletas para fins de análise química. Entretanto, para fins desta pesquisa, foram considerados de interesse somente os DTJ-U-004, DTJ-U-008 e DTJ-U-012, pois correspondem a cerca de 90% do total da água que infiltra nesta região.

5.2 RELATÓRIOS DE ANÁLISES QUÍMICAS

O monitoramento das infiltrações de água e suas respectivas análises químicas começaram a ser realizadas em agosto de 1982 (Itaipu, 1982b), na fase de enchimento parcial do reservatório, quando as ensecadeiras a jusante da obra já haviam sido removidas, o que possibilitou infiltrações de água do rio.

Os ensaios químicos destas águas eram realizados individualmente para cada um dos drenos, mensalmente até março de 1985, a partir de quando passaram a ser realizados a cada trimestre.

Não houve monitoramento entre 1994 e 2003, motivo pelo qual os respectivos relatórios de análises químicas estão incompletos, como será verificado no capítulo de resultados.

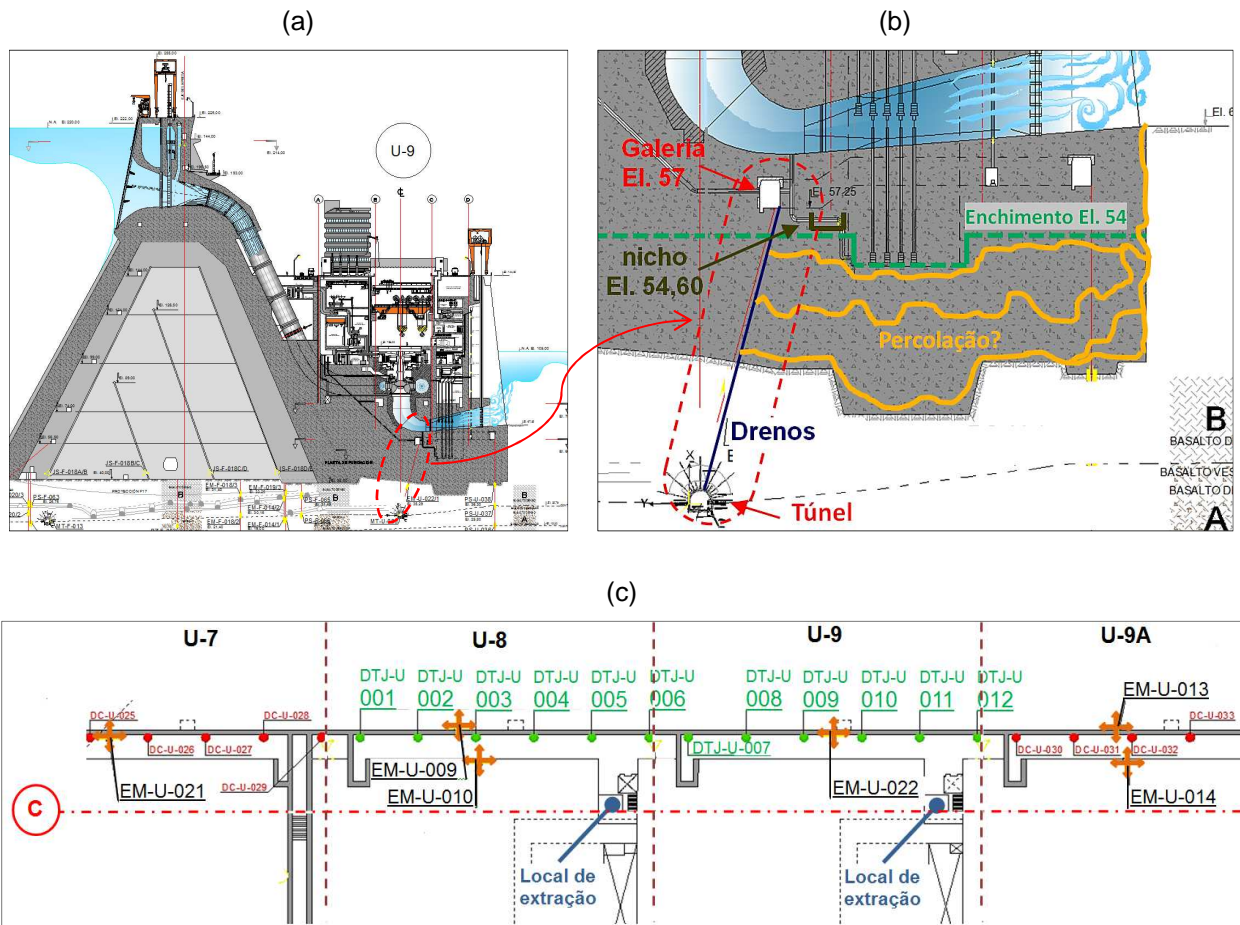
5.3 EXTRAÇÃO DE TESTEMUNHOS DE CONCRETO

Testemunhos do concreto de enchimento foram obtidos de acordo com a NBR 7680-1:2015, com o uso de extratora rotativa com cálice de 4" de diâmetro, sendo realizadas perfurações na região das unidades geradoras U-8 e U-9, a partir da galeria da El. 57, por onde se chega a nichos na El. 54,60, sendo estes os locais possíveis de acesso que estão mais próximos do topo do concreto de enchimento.

A escolha destes locais também foi determinada em função de sua localização em relação aos drenos DTJ-U-004, DTJ-U-008 e DTJ-U-012, sendo assim as zonas mais prováveis de terem sido afetadas por eventual lixiviação.

As Figuras 26a e 26b mostram, respectivamente, seção transversal desta região em vista ampla e em detalhe. A Figura 26c mostra vista em planta deste local.

Figura 26 – Casa de força de Itaipu: (a) seção transversal indicativa, (b) detalhe e (c) planta.



Fonte: Adaptado de Itaipu (2019a).

Foram extraídos seis testemunhos no bloco da unidade geradora U-8 e outros seis na U-9, com comprimento médio de 2,5 m, divididos em segmentos de tamanhos distintos conforme se fraturavam à medida em que a perfuração avançava.

Figura 27 – Extração de testemunhos em andamento.



Fonte: O autor (2018).

Em ambos os pontos de extração, ocorreu imediata perda de água da perfuração, evidenciando assim a intercomunicação entre os poros (verdadeiros vazios) do concreto.

Destes seis testemunhos extraídos em cada local, cinco da U-8 e outros cinco da U-9 foram destinados à avaliação visual e ensaios de compressão, e os outros utilizados nos ensaios de microestrutura.

Após extração e secagem da água de perfuração, os testemunhos foram identificados e envelopados com filme plástico, protegendo-os assim do contato com o ar e umidade do ambiente.

Figura 28 – Testemunhos de concreto identificados e envelopados.



Fonte: O autor (2018).

5.4 ANÁLISE DE MACROESTRUTURA

Os testemunhos foram objeto de avaliação visual para identificação de juntas de concretagem e existência de poros macroscópicos ou ninhos de concretagem, resultado de adensamento insuficiente.

Dos testemunhos extraídos, aqueles que correspondiam ao trecho final da perfuração foram encaminhados para ensaios de compressão. Estes testemunhos também foram selecionados considerando, dentro do possível, a inexistência (ou menores tamanhos) de vazios visíveis em sua superfície, o que em tese, permite inferir que seu interior também não apresenta ninhos de concretagem.

Deve-se observar ainda que, conforme norma NBR 7680-1 (ABNT, 2015), o diâmetro do corpo de prova deve ser pelo menos três vezes maior que o agregado de maior dimensão. Entretanto, para o caso em questão, por se tratar de agregado de até 152 mm, definiu-se pela seleção daqueles segmentos que apresentavam agregados com a menor dimensão possível, de modo a evitar resultados falseados.

De acordo com o agregado utilizado na obra, seria necessária perfuratriz com diâmetro de 50 cm. Para isso, todavia, seria impraticável a operação com equipamento manual, e tendo em vista a limitação de espaço para execução dos serviços, o uso de equipamento de grande porte ficaria impedido.

Os testemunhos selecionados foram cortados com serra circular diamantada (Figura 29a) e tiveram suas faces retificadas (Figura 29b), sendo então obtidos elementos com dimensões 10 x 20 cm, que foram submetidos a ensaio de compressão axial em prensa universal, conforme norma NBR 5739 (ABNT, 2018).

Figura 29 – Preparação dos corpos de prova: (a) corte em serra; (b) retífica de faces.



Fonte: O autor (2018).

5.5 ANÁLISES COMPLEMENTARES

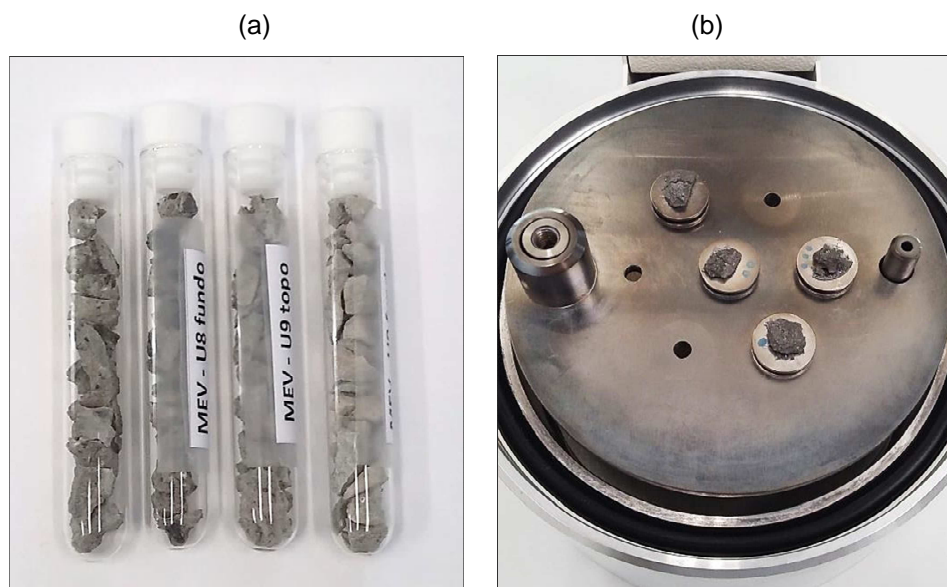
As análises complementares compreenderam ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG), tendo sido realizadas nos laboratórios da UNILA.

Os testemunhos destinados a estas análises foram selecionados de acordo com os mesmos critérios utilizados para os ensaios de compressão axial, igualmente nas regiões de topo e de fundo das perfurações nas U-8 e U-9.

As amostras para o MEV (Figura 30) foram obtidas a partir de fragmentos recém-fraturados (Goñi *et al.*, 2013; Han, Liu e Yan, 2014; Tang *et al.*, 2018) de argamassa, com tamanho aproximado de 5 mm, oriundos das zonas internas dos testemunhos. Estes fragmentos foram submetidos à imersão em isopropanol durante 5 minutos e posteriormente secados em estufa com circulação de ar (modelo Fanen 320E) a 50 °C durante 8 minutos (Scrivener, 2016), sendo então preservados em tubos de ensaio herméticos até o momento do ensaio.

As amostras foram preparadas com deposição de ouro-paládio por *sputtering* durante 60 segundos em equipamento Quorum SC7620. Para as imagens, foi utilizado microscópio eletrônico Zeiss EVO MA10 com tensão de 20 kV, equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) modelo 51-ADD0048 da Oxford Instruments.

Figura 30 – Amostras para o MEV: (a) obtenção de fragmentos; (b) após *sputtering*.



Fonte: O autor (2019).

Para DRX e TG (Figura 31), foram obtidas amostras de argamassa a partir da escarificação dos testemunhos, com exclusão do agregado graúdo; as amostras do basalto foram obtidas por trituração. Ambos os materiais (argamassa e basalto) foram então submetidos à moagem manual com pilão e almofariz e peneiramento em malha de 0,15 mm, sendo também preservadas em tubos de ensaio.

Considerando as médias de distribuição granulométrica das areias natural e artificial utilizadas (Tabela 5) e o traço adotado para produção deste concreto (78 kg de cimento e 9 kg de cinza volante por m³, conforme Tabela 2, na página 36), calculou-

se que estas amostras em pó contêm 32,5% de seu peso representado por agregados miúdos e 67,5% correspondente a cimento e cinza volante.

Tabela 5 – Composição média das amostras em pó.

Tipo de agregado	Areia natural	Areia artificial
Traço do concreto (kg/m ³)	183	427
Passante em peneira 0,15 mm (%)	4,42	7,93
Massa passante (kg/m ³)	8,08	33,84

Fonte: Itaipu (1979b, 1979c, 1979d, 1980b).

Para DRX, foi usado difratômetro modelo PIXcel3D (Empyrean), com comprimento de onda $K\alpha$ 1.5405 (ânodo de cobre), 2θ , em intervalo de 5° a 70°, varredura de 25 min, com base rotativa (15 rpm), sob tensão de 40 kV e corrente de 20 A; a composição mineralógica materiais foi analisada com o software HighScore Plus, da PANalytical B. V.

Para a TG, foi utilizado equipamento STA 8000 (PerkinElmer), com aquecimento de 35 °C a 1000 °C, à taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 ml/min, com amostras normalizadas de 50 mg. Para eliminação de umidade (água livre), as amostras foram mantidas à temperatura constante de 35 °C durante a primeira hora do ensaio.

Figura 31 – Amostras em pó para ensaios DRX e TG.

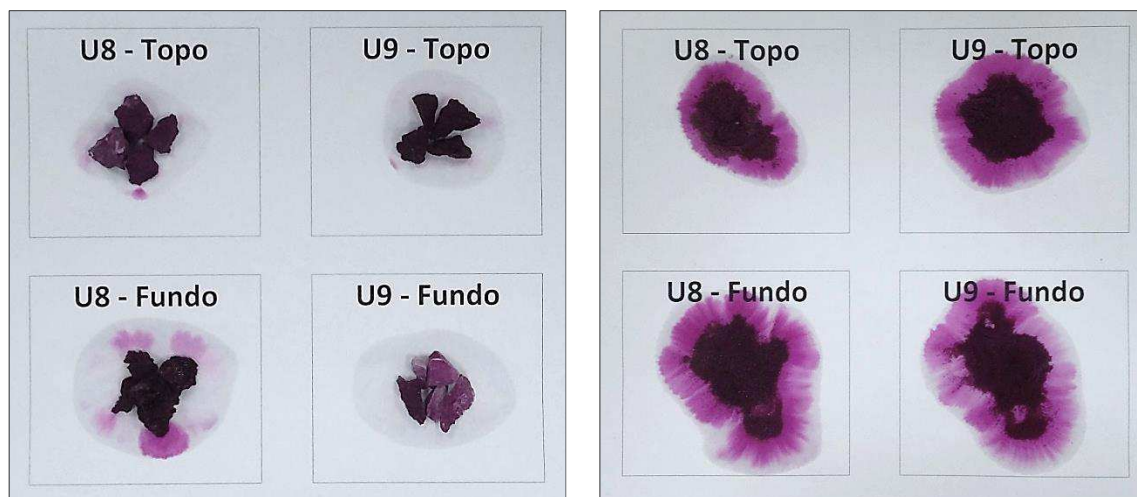


Fonte: O autor (2019).

Em etapa prévia os estes ensaios, as amostras de concreto foram testadas com fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄), um indicador de pH utilizado frequentemente em

titulações ácido-base, que se mantém incolor em soluções ácidas ou com $\text{pH} < 8,2$ e, em soluções alcalinas, se torna “cor-de-rosa” (Figura 25), para $\text{pH} = 8,2-10$ (BRADY e HUMISTON, 1986).

Figura 32 – Teste com fenolftaleína nas amostras fragmentadas (esquerda) e em pó (direita).



Fonte: O autor (2019).

A Figura 32 apresenta à esquerda o teste realizado nas amostras fragmentadas e à direita o teste realizado nas amostras moídas, ou seja, em pó. Pode-se observar que em todos os casos as amostras apresentaram coloração rosa acentuada, evidenciando um pH básico, o que indica a existência de hidróxido de cálcio em todas elas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 INTRODUÇÃO

Uma vez realizados os ensaios e o programa experimental apresentados no capítulo anterior, nesse capítulo são apresentados e analisados os resultados correspondentes às medidas de deformação da camada de concreto em estudo (análise da instrumentação), seguidas pelos resultados e análises das vazões de infiltração ao longo de aproximadamente 35 anos; pelas análises químicas da água;

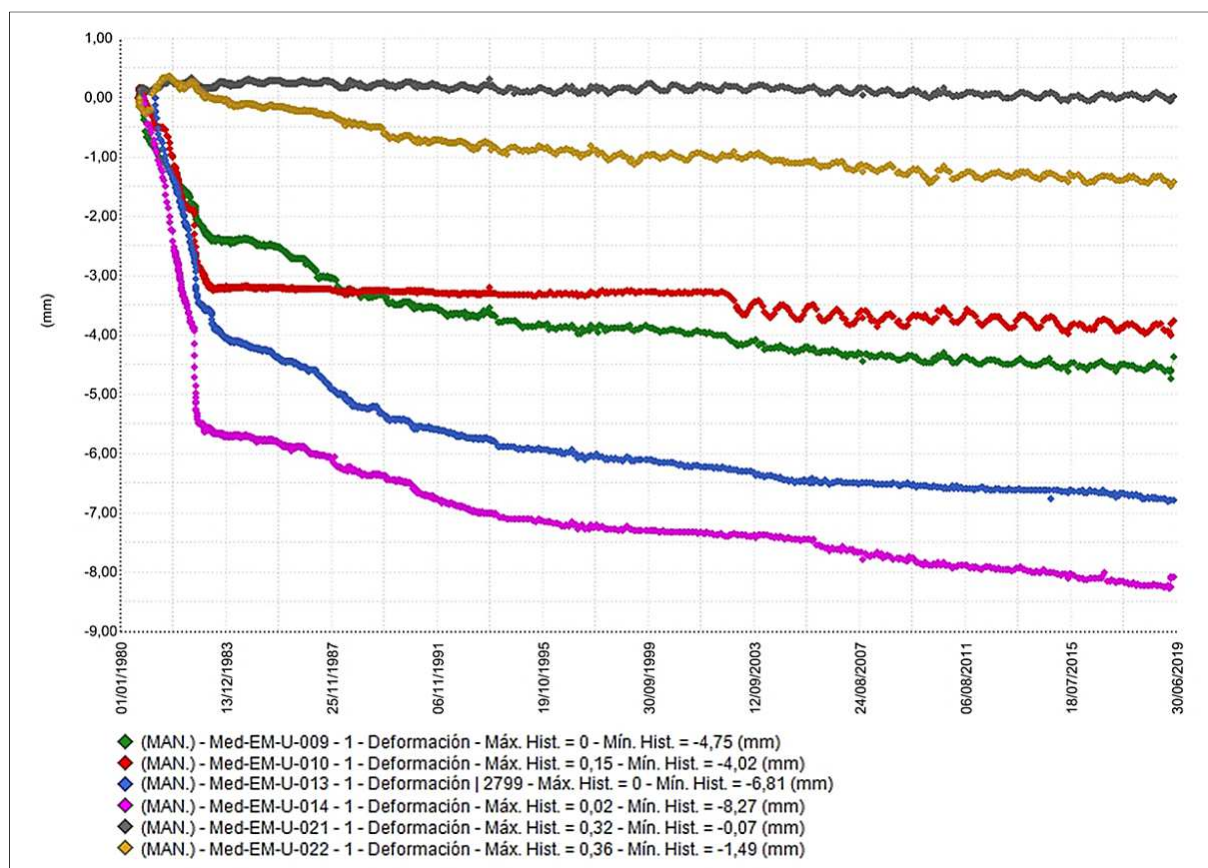
pelas análises da macroestrutura; pelas análises da microestrutura e finalmente apresenta-se as análises de termo gravimetria.

6.2 ANÁLISE DA INSTRUMENTAÇÃO

Para a avaliação dos deslocamentos da camada de concreto de enchimento, foram avaliados os extensômetros EM-U-021 e 022, instalados no concreto de enchimento, e os EM-U-009, 010, 013 e 014, instalados na rocha em regiões vizinhas ao enchimento, de acordo com a descrição do capítulo anterior.

A Figura 33 apresenta um gráfico onde se observa as medidas de deslocamento de cada um dos extensômetros mencionados.

Figura 33 – Extensômetros do concreto de enchimento e da rocha.



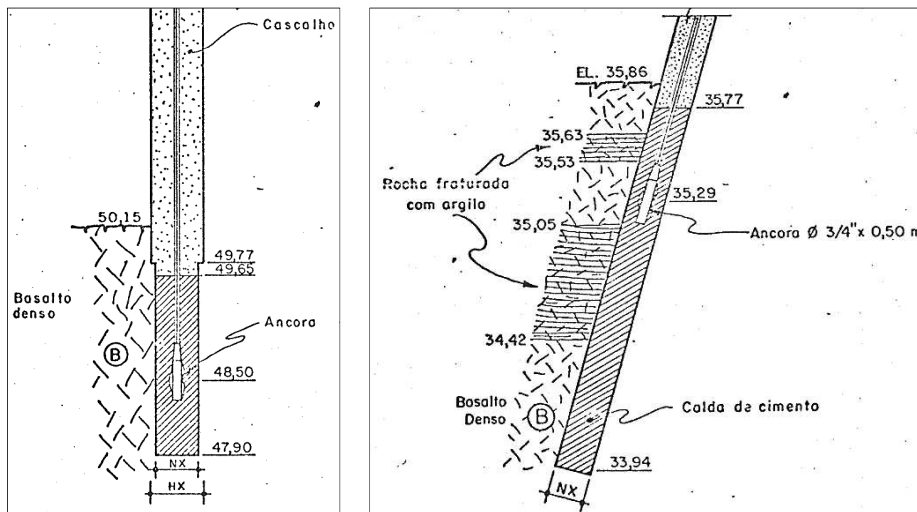
Fonte: Itaipu (2019a).

Na Figura 33 pode-se observar que os extensômetros instalados para monitoramento da camada rochosa desta região apresentam valores máximos de 4,0 mm (EM-U-010) e 4,7 mm (EM-U-009), com comportamento sazonal por estarem em

derrames basálticos mais superficiais. Já os extensômetros EM-U-013, e EM-U-014 apresentam valores respectivos de 6,8 mm e 8,2 mm, sem as influências da sazonalidade, por estarem mais profundos na rocha de fundação, ancorados em torno da El. 11.

Os extensômetros EM-U-021 e 022 mostram valores de 0,3 mm e 1,4 mm, respectivamente, tendo este último uma tendência de recalque, o que se atribui ao fato de estar ancorado em zona de rocha fraturada preenchida com argila, diferente do anterior, que está em rocha sã (basalto denso), conforme detalhes da Figura 34.

Figura 34 – Detalhes de ancoragem dos extensômetros EM-U-021 (esq.) e EM-U-022 (dir.).



Fonte: Itaipu (1980a).

Desta forma, considerando as deformações medidas pelos extensômetros, não se pode afirmar que tenham ocorrido recalques como consequência de efeitos da lixiviação nesta região.

6.3 VAZÕES DE INFILTRAÇÃO

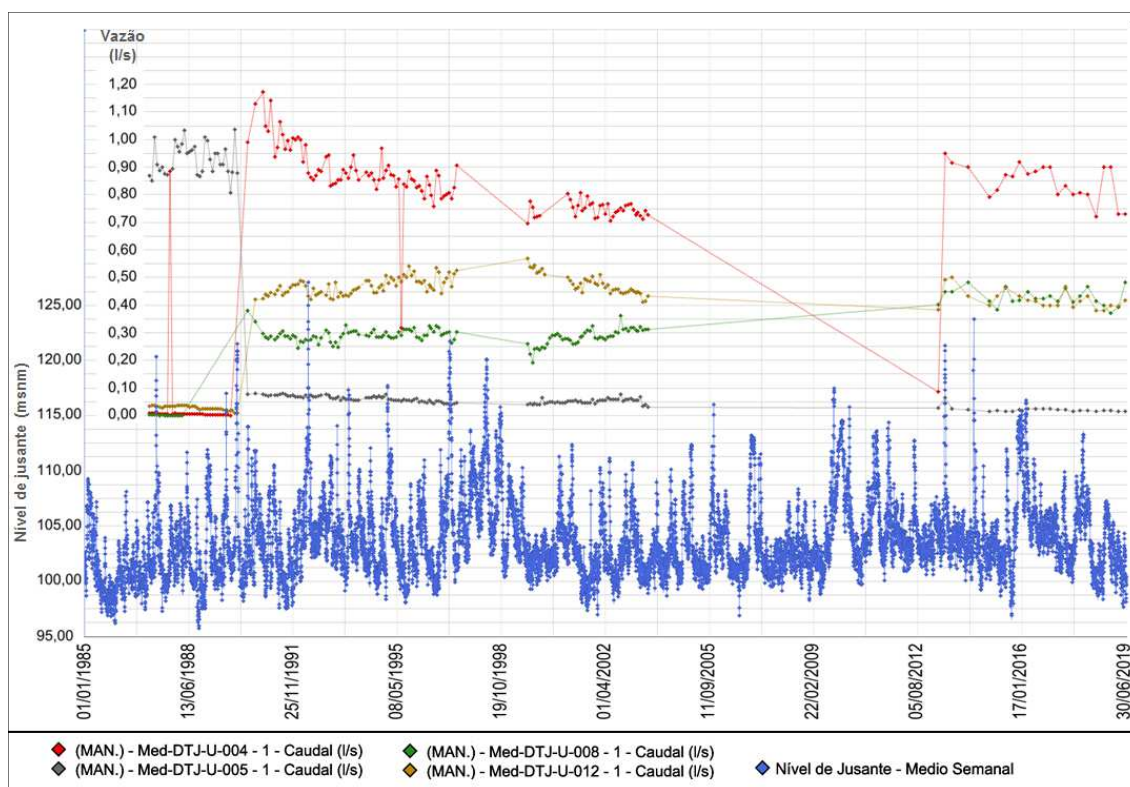
As vazões de infiltração através do concreto de enchimento são oriundas do rio a jusante (cujas faixa de operação normal está entre as Els. 100 e 105, tendo-se então uma pressão hidrostática aproximada de 50 m.c.a. no concreto em estudo), em virtude de deficiências pontuais da cortina de impermeabilização e caminhos preferenciais nas discontinuidades e fraturas na rocha de fundação, em cota abaixo do alcance da cortina.

Estas águas passam pelos vazios do concreto até serem interceptadas pelos drenos, correspondendo atualmente uma vazão total da ordem de 2,0 l/s.

Foi constatado que o DTJ-U-004, localizado na unidade geradora U-8 (em vermelho no gráfico) apresenta vazões atuais próximas a 0,9 l/s, ao passo que o DTJ-U-008 (na U-9, e em verde) e o DTJ-U-012 (no limite entre U-9 e U-9A, e em azul) têm vazões individuais de aproximadamente 0,45 l/s.

É importante observar uma inversão do comportamento dos drenos DTJ-U-004 e DTJ-U-005 (motivo pelo qual este último é apresentado no gráfico) entre os anos de 1989 e 1990 devido à realização de limpeza (desobstrução), que acarretou uma mudança dos fluxos de água; e também um aumento de valor nas vazões nos drenos DTJ-U-008 e DTJ-U-004 (embora este já tenha apresentado valores similares anteriormente, no início da década de 1990), estando o DTJ-U-012 estabilizado. A Figura 35 mostra o comportamento destes drenos e o nível do rio a jusante.

Figura 35 – Níveis do rio e vazões de infiltração pelo concreto de enchimento.



Fonte: Itaipu (2019a).

De acordo com o monitoramento de vazões dos drenos existentes no concreto de enchimento, observa-se que existe comportamento teoricamente linear das infiltrações.

Assim, sabendo-se que o processo de lixiviação acarreta aumento de porosidade, o que por consequência resulta em maior permeabilidade, mas que por

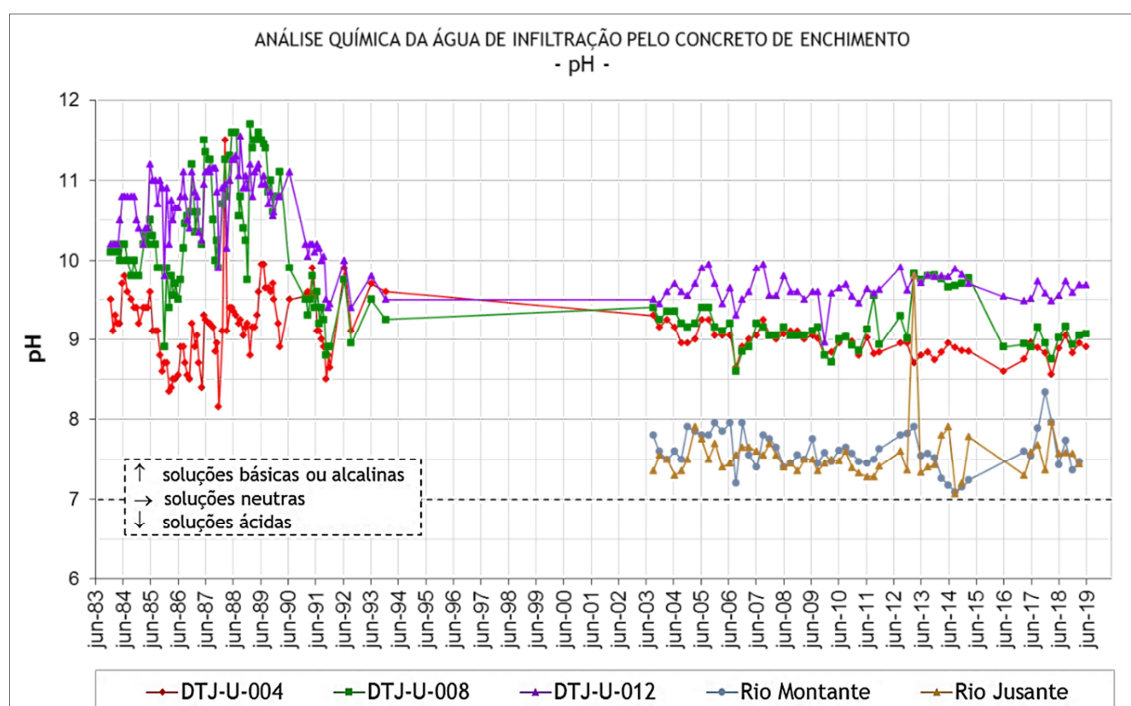
outro lado, o carreamento de sólidos dissolvidos pode converter-se em colmatção de poros e caminhos de percolação, entende-se que esta região não foi degradada pela lixiviação, ou, tendo sido, o fenômeno encontra-se atualmente num estágio de equilíbrio entre dissoluções e depósitos.

6.4 ANÁLISES QUÍMICAS DE ÁGUA

Desde que se tomou conhecimento da possibilidade de ocorrência de lixiviação no concreto de enchimento da casa de força, e tão logo se iniciaram as infiltrações, começaram também as análises químicas de compostos dissolvidos, sendo realizados ensaios para avaliação dos teores de carbonato, bicarbonato, hidróxidos, sulfatos, cloreto, cálcio, sódio, potássio e dureza total nas águas oriundas dos drenos e comparativamente nas águas coletadas a montante e a jusante.

Em relação ao valor de pH (Figura 36), pode-se observar que as águas de infiltração são mais alcalinas do que as coletadas no rio. Enquanto estas tem pH entre 7 e 8, aquelas apresentam valores entre 8,5 e 10, indicando assim a ocorrência de dissoluções de cálcio do concreto. Este comportamento é similar àquele observado por Hu (2018), em suas pesquisas com reservatórios de barragens na China.

Figura 36 – Valores de pH.



Fonte: Itaipu (2019b).

Em relação aos compostos, observa-se maior intensidade de dissoluções entre os anos de 1984 e 1990 (período “A” indicado na Figura 37), pelo que se entende ser o início do processo de lixiviação, após a formação do reservatório e demolição de ensecadeiras de jusante, o que possibilitou infiltrações de água do rio, como comentado nos itens 5.2 e 6.2.

O período “B” da Figura 37 corresponde aos anos 1991 a 2007, quando os compostos carreados apresentaram comportamentos distintos, alguns deles aumentando suas concentrações (carbonato, bicarbonato e cloreto), e outros diminuindo seus teores (hidróxido, sulfato, cálcio, sódio e potássio).

Entretanto, como as concentrações do período 1991 a 1993 são similares às do período jun/2003 a 2007, e estão ausentes os dados de 1994 a maio/2003 (como comentado em 5.2), o período “B” pode ser resumido como 2003 a 2007 para fins de discussão.

O período “C” diz respeito aos anos 2008 a 2019, com redução dos teores dos compostos em comparação à fase inicial do processo, e estabilização de patamares.

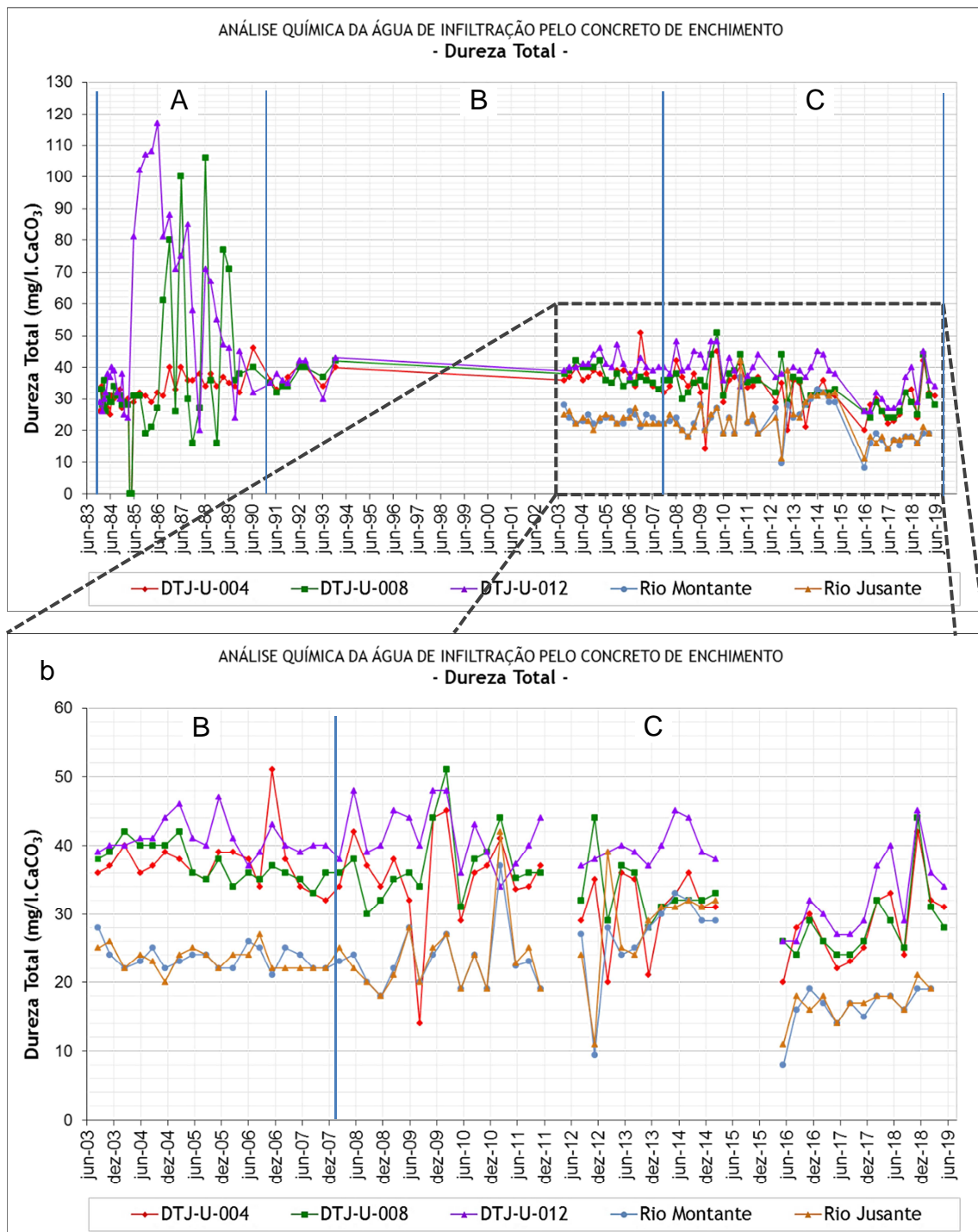
Esta redução na concentração de dissoluções é esperada, conforme comentam Rosenqvist *et al.* (2017) e Ekström (2003):

Quando as paredes das aberturas (poros interconectados, fissuras etc.) se esgotam de material solúvel, a concentração de material lixiviado na água percolada tende a diminuir.

Quando a espessura da camada alterada aumenta, a taxa de lixiviação diminui; a camada alterada atua como barreira de proteção aos componentes da pasta de cimento.

Nas Figuras 37 a 39, pode-se observar que os dados das águas do rio e do reservatório que, para efeitos desta discussão, serão denominadas de águas naturais, têm sido monitorados apenas desde 2003 (períodos “B” e “C”). Em relação à dureza total, verifica-se na Figura 37 que concentração de cátions na água de infiltração oscilou entre 24 e 51 mg/l no período “C”, enquanto nas água naturais esta concentração varia de 14 a 28 mg/l neste mesmo período.

Figura 37 – Valores de dureza total.

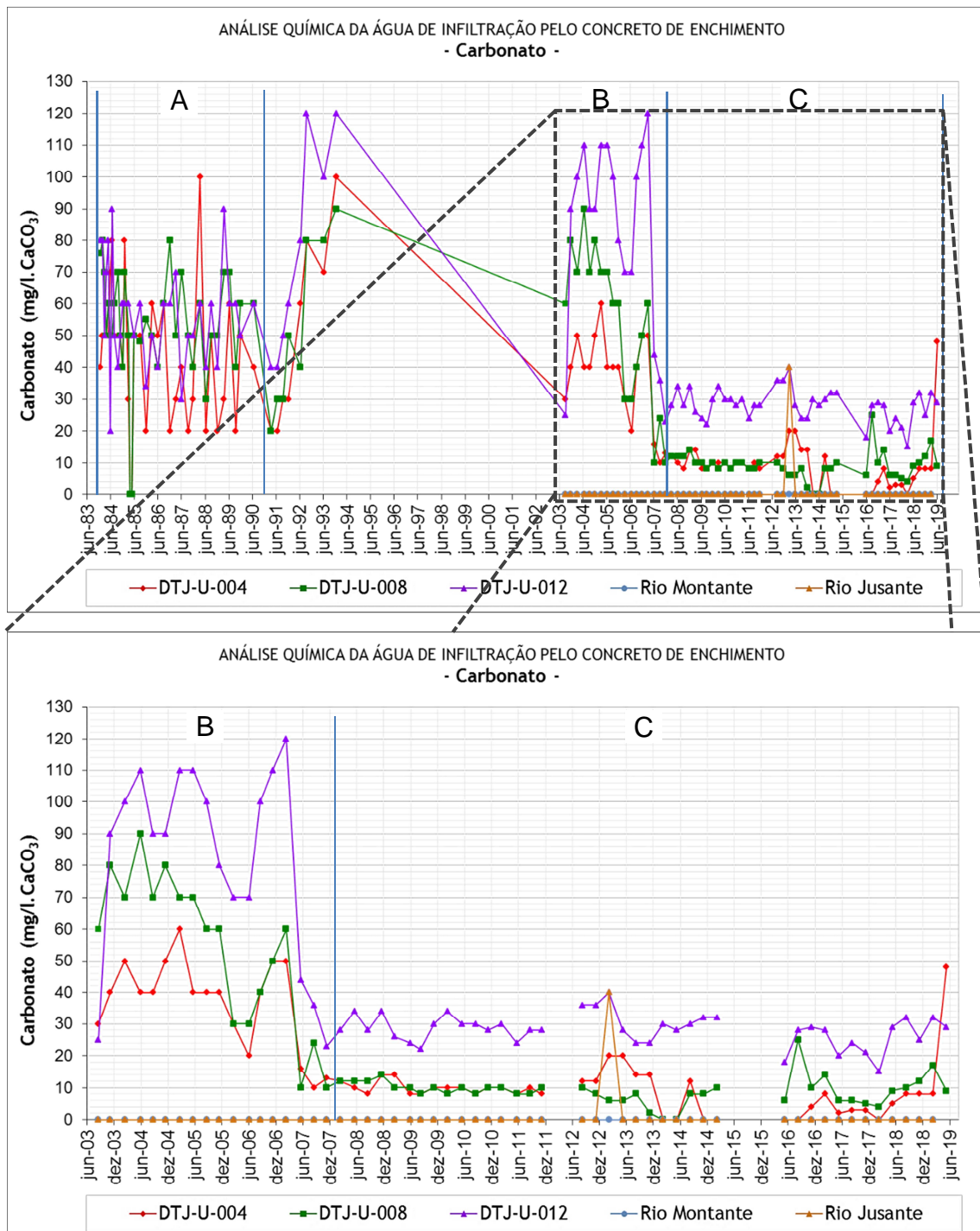


Fonte: Itaipu (2019b).

Assim, as águas do reservatório e do rio são classificadas como moles e, conforme Hu (2018), determinantes para que a lixiviação ocorra.

Na Figura 38, observa-se que os teores de carbonato nos períodos “A” e “B” variaram de 20 a 70 mg/l, com picos de 100 e 90 mg/l nos DTJ-U-004 e DTJ-U-012, respectivamente. No período “B”, os teores foram similares, variando entre 30 e 110 mg/l, enquanto que no período “C”, a concentração apresentou médias de 10 a 30 mg/l. Verifica-se ainda que as águas naturais não apresentam carbonato em sua composição.

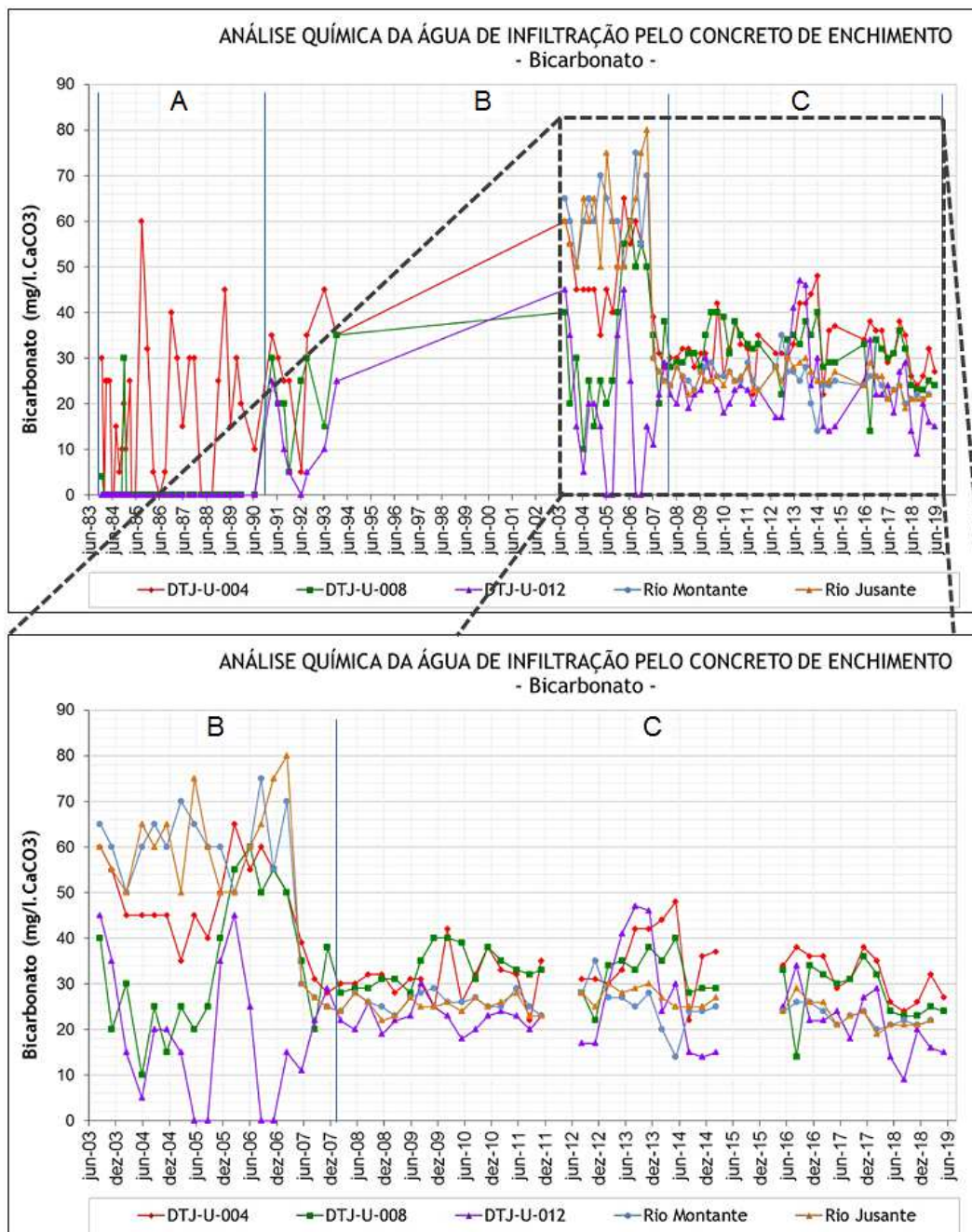
Figura 38 – Teores de carbonato.



Fonte: Itaipu (2019b).

Na figura 39, os íons bicarbonato têm concentração de 45 mg/l (com pico de 60 mg/l) no período “A”, entre 1984 e 1990, com teores zero para o DTJ-U-012. No período “B”, os teores variaram de 10 a 65 mg/l, enquanto que no período “C” a oscilação foi de 15 a 48 mg/l tanto para as águas de infiltração quanto para as águas naturais.

Figura 39 – Teores de bicarbonato.



Fonte: Itaipu (2019b).

Carbonatos e bicarbonatos podem ser discutidos de forma conjunta, considerando entendimentos de Mehta e Monteiro (2006), Neville e Brooks (2013), Jebli *et al.* (2016) e Hu (2018): a origem do carbonato é consequência da reação de hidrólise do

CH com CO₂ livre das águas naturais, que têm pH reduzido. Sob condições de CO₂ agressivo (excesso de CO₂ livre) na água, o carbonato é convertido em bicarbonato.

Comparando-se as concentrações dreno a dreno, se percebe que quando os teores de carbonato são maiores, os de bicarbonato são menores neste mesmo dreno, como resultado das reações com o CO₂ livre da água e, posteriormente, com CO₂ agressivo.

Conforme Mehta e Monteiro (2006) e Neville e Brooks (2013):

Em água estagnada, os processos de dissoluções e recristalizações podem atingir equilíbrio químico, cessando a hidrólise. Entretanto, em águas correntes ou infiltrações, as vazões não permitem que esse equilíbrio seja alcançado, de tal forma que a hidrólise do CH continua ocorrendo. Assim, a concentração de Ca²⁺ no concreto decresce continuamente e, de forma simultânea, a estrutura de concreto vai se degradando ao longo do tempo.

Ao serem conduzidas para o ambiente externo através de sistemas de drenagem, as águas de infiltração podem fazer precipitar carbonato ou bicarbonato de cálcio, se em contato com CO₂, e conforme as condições de vazão do fluxo drenado.

Desta forma, se verifica que, embora os teores de carbonato e bicarbonato nas águas de infiltração estejam estabilizados desde 2008, o processo de degradação por lixiviação ainda ocorre. Havendo fluxo de água contínuo (conforme gráfico de vazões na Figura 35), não é possível atingir equilíbrio químico que resulte em bloqueio de poros interconectados do concreto. Além disso, as condições do fluxo (volume de vazão x descida no dreno) não permitem que se cristalizem eflorescências na saída da tubulação, motivo pelo qual estas não são visualizadas em inspeção no local (Figura 40).

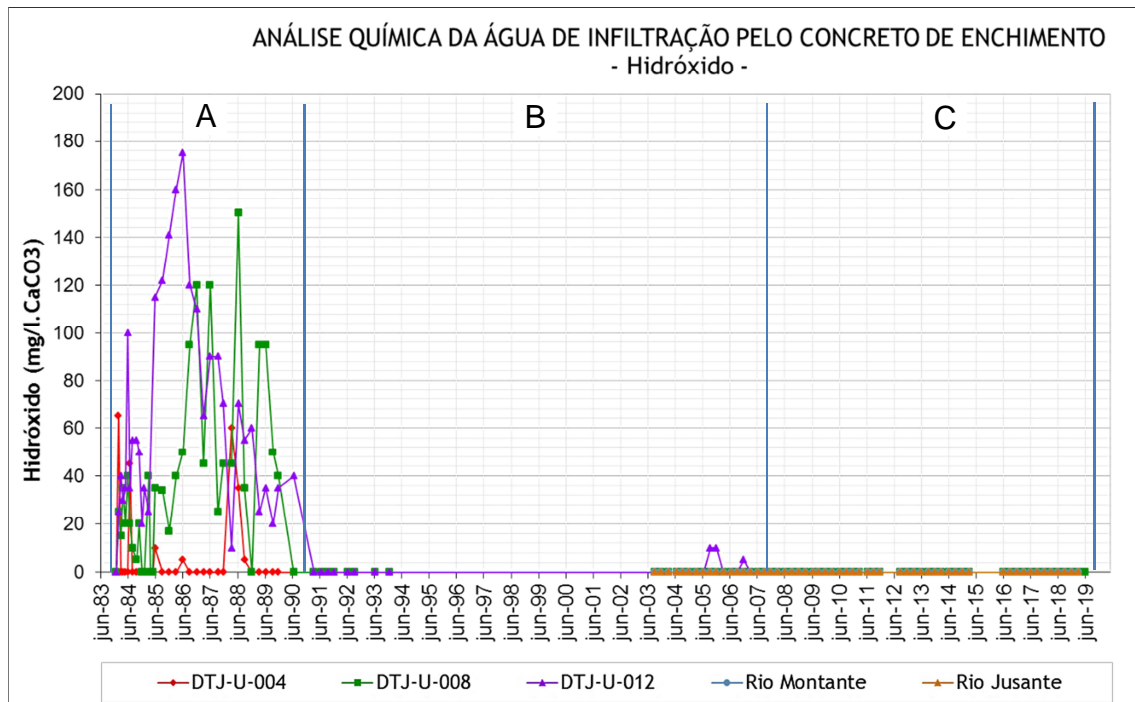
Figura 40 – Deságue dos drenos do concreto de enchimento.



Fonte: O autor (2019).

Em relação aos hidróxidos (Figura 41), no período “A” se constatam concentrações de até 178 mg/l no DTJ-U-012. Nos períodos “B” e “C” não foram identificados estes íons nas águas de infiltração e tampouco nas águas naturais, exceto por picos em 2005 e 2006 no DTJ-U-012.

Figura 41 – Teores de hidróxido.



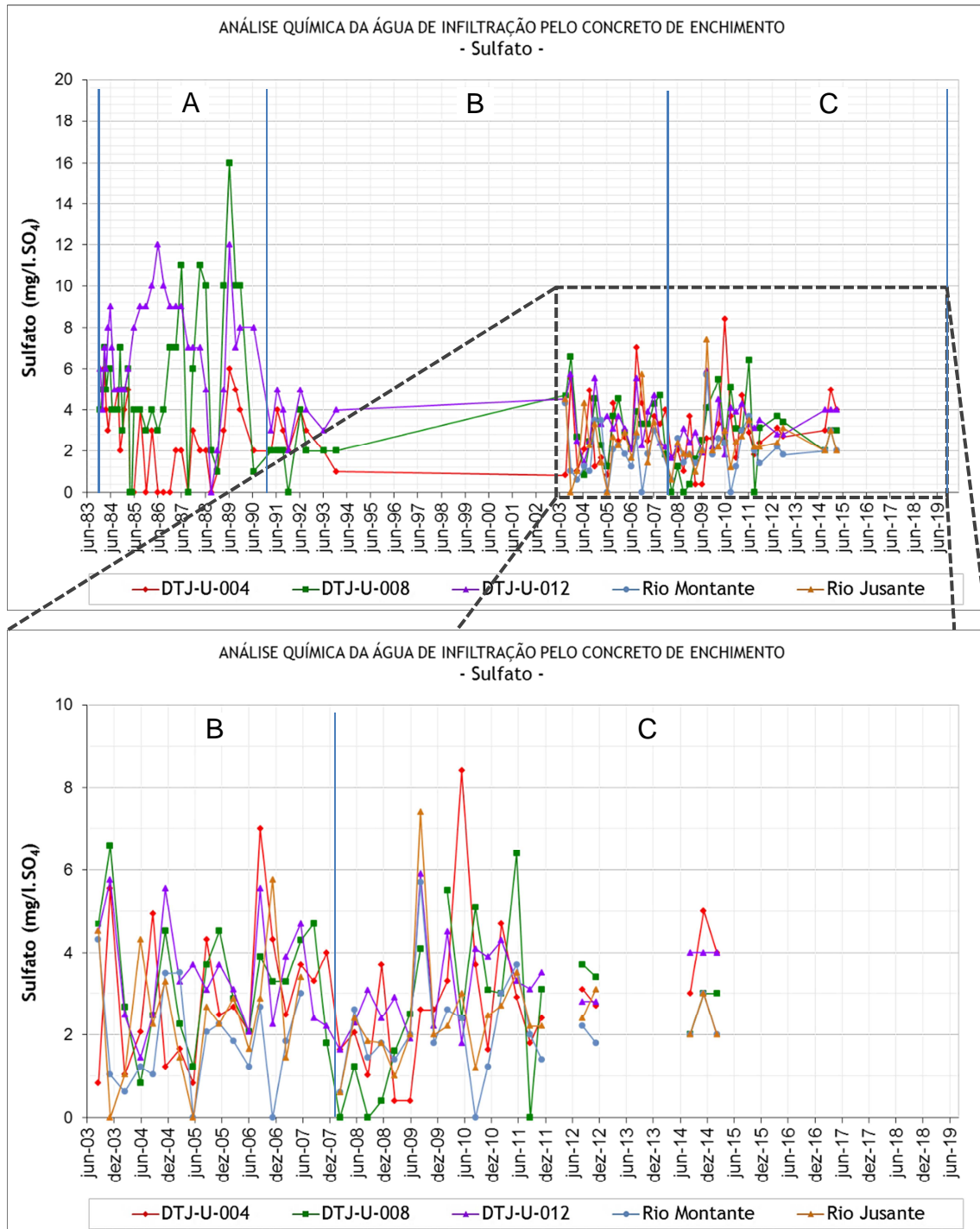
Fonte: Itaipu (2019b).

A partir da análise da Figura 41, cabe lembrar que no processo de lixiviação, quando o pH está abaixo de ~ 12,5, o CH é o primeiro composto a ser dissolvido. Sua dissociação resulta em íons Ca^{2+} e OH^- (Rosenqvist *et al.*, 2017), daí a razão das concentrações de cálcio e hidróxido terem comportamentos similares, proporcionais entre si.

Assim, ao se verificar que as vazões mantêm valores relativamente estabilizados durante todo o histórico de monitoramento, entende-se que o carreamento de hidróxidos e de cálcio diz respeito à dissolução de parcelas destes componentes ao longo dos caminhos preferenciais de percolação, não ocorrendo formação de novos poros interconectados dispersos na estrutura.

Os sulfatos (Figura 42) tiveram dissoluções em sua maioria entre 2 e 10 mg/l no período “A”, estabilizando-se em até 6 mg/l (poucos picos acima deste valor) nos períodos “B” e “C”, não tendo sido realizadas análises para este composto desde março/2015.

Figura 42 – Teores de sulfato.



Fonte: Itaipu (2019b).

O enxofre está presente em pequenas quantidades no C_3S e no C_2S (Neville e Brooks, 2013; Lagerblad, 2001; Ekström, 2003 e Bengtsson, 2017) e também no sulfato de cálcio decomposto da gipsita no processo de fabricação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

No processo de hidratação do cimento forma-se etringita [sulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_6AS_3H_{32}$)]. À medida que o C_3A do cimento reage com a água e vai consumindo os sulfatos, a etringita é convertida em monossulfato ($3C_3ACaSO_4$), que por sua vez, se for exposto a íons sulfato do ambiente, pode formar etringita secundária (Ekström, 2003).

O enxofre contido na estrutura também começa a reagir em situações de degradação muito severa, quando a dissolução de cálcio já não é suficiente para manter o equilíbrio na solução de poros (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

Os sulfatos também estão presentes em águas naturais, seja por origem geológica (dissolução de gessos, erosões do basalto), contaminação por fertilizantes ou chuva ácida com óxidos da queima de combustíveis fósseis (PORTUGAL, 2010).

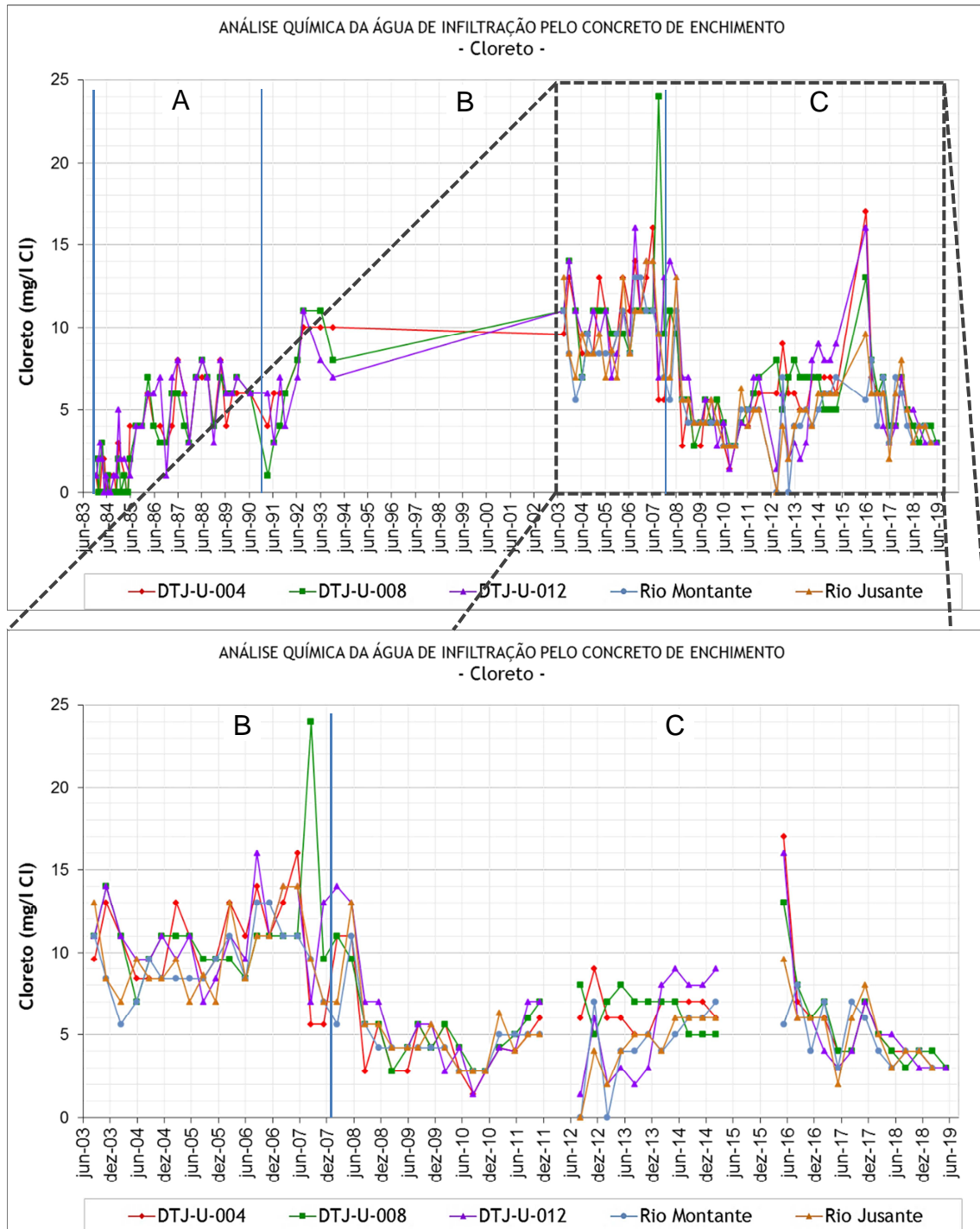
Normalmente, a concentração de sulfatos em águas naturais varia de 2 a 80 mg/l (USP, 2019), sendo fixada sua concentração limite em 250 mg/l para fins de consumo humano (BRASIL, 2005a).

Em relação à degradação de estruturas, Mehta e Monteiro (2006) mencionam, entretanto, que concentrações de sulfato de até 150 mg/l na água não trazem implicações, sendo a formação de etringita secundária a única consideração, que, embora existente, sob estas condições, pode ser tida como “desprezível”.

No caso em questão, se observa que as águas dos drenos são ligeiramente mais concentradas que as águas naturais, entendendo-se que esta diferença (cerca de 2 mg/l) origina-se da dissolução de sulfatos do concreto (monossulfatos e/ou etringita secundária), não tendo, desta forma, efeitos nocivos, quer seja pela concentração em si, ou pela quantidade dissolvida (em massa).

Em relação ao cloreto (Figura 43), o período “A” mostra um aumento dos teores, chegando até 8 mg/l nos três drenos em análise. Nos períodos “B” e “C”, embora com oscilações entre 1 e 17 mg/l (e um único pico de 24 mg/l em 2007), se constata que as concentrações são idênticas nos drenos e nas águas naturais.

Figura 43 – Teores de cloreto.



Fonte: Itaipu (2019b).

De forma similar aos sulfatos, os cloretos também são encontrados em águas naturais, todavia como consequência de descargas de esgotos sanitários ou efluentes industriais sem tratamento adequado. É comum também em regiões costeiras, através da intrusão salina da maresia (USP, 2019).

Padrões de potabilidade estabelecem limite de 250 mg/l (Brasil, 2005a), embora sua presença só altere o sabor da água a partir de 1000 mg/l (USP, 2019).

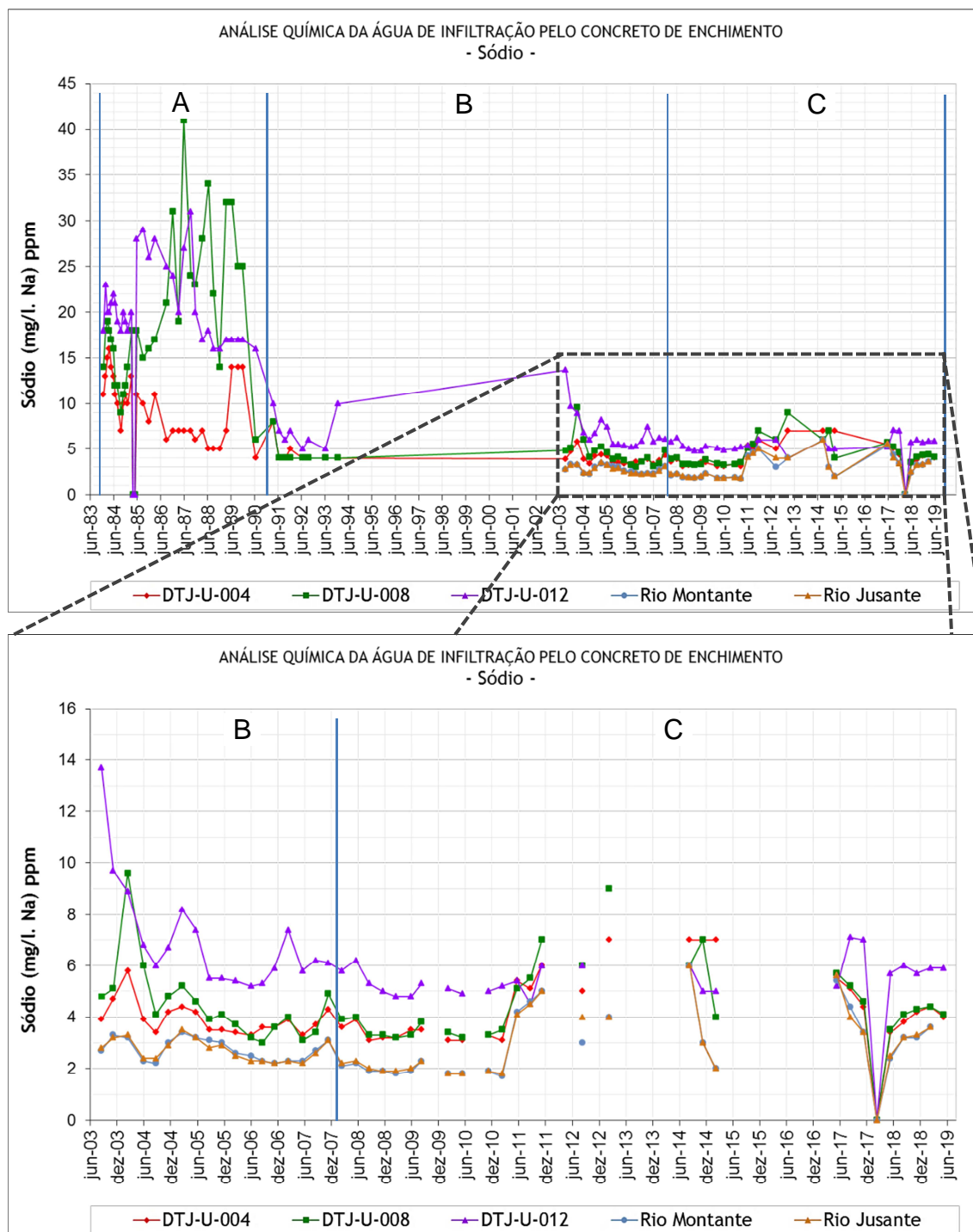
Analisando-se o gráfico da Figura 36b, se nota que o cloreto do rio é o mesmo encontrado nos drenos; o íon que chega é o mesmo que sai, ou seja, sua presença não acarreta alterações na estrutura de concreto, caso contrário, outros compostos poderiam ser formados, reduzindo-se assim os teores deste íon livre.

O sódio (Figura 44), no período “A”, apresentou concentrações de 5 a 30 mg/l (com 6 picos acima deste teor, sendo o maior deles de 41 mg/l).

Nos períodos “B” e “C”, as concentrações nos drenos foram reduzidas à ordem de 3 a 7 mg/l (com raros picos acima deste valor), enquanto que nas águas naturais seus teores foram menores, com um *offset* próximo de 1 mg/l a menos que os DTJ-U-004 e DTJ-U-008, ao passo que o DTJ-U-012 apresentou concentração com mesmo comportamento dos demais, porém com *offset* de 2 mg/l a mais.

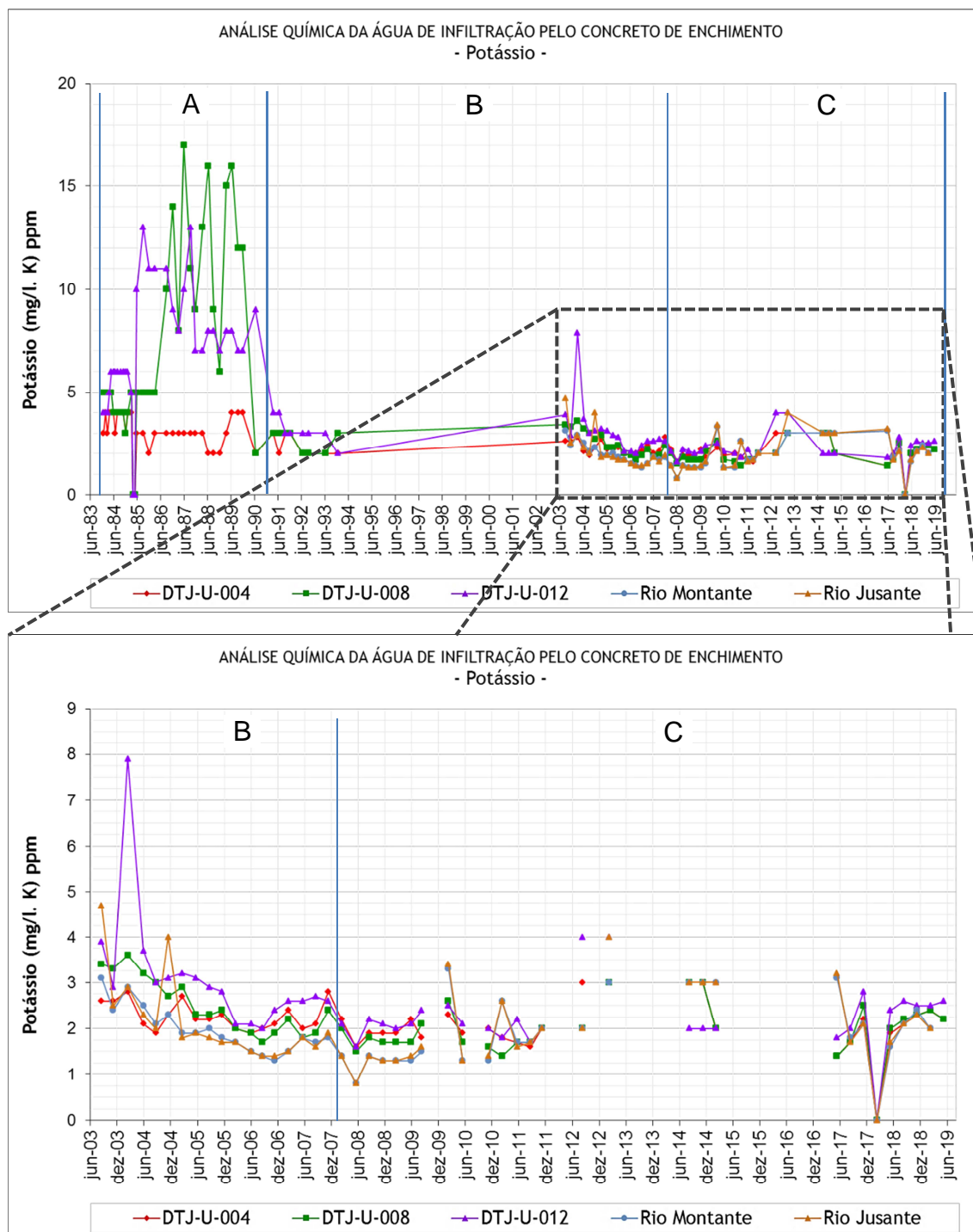
O potássio (Figura 45) revelou o mesmo comportamento – com maiores concentrações no período “A”, entre 2 e 15 mg/l, e valores de 1 a 3 mg/l nos períodos “B” e “C”. Comparando-se as águas dos drenos com as águas naturais, assim como ocorreu em relação ao sódio, o potássio também apresentou *offsets*, sendo estes de 1 mg/l.

Figura 44 – Teores de sódio.



Fonte: Itaipu (2019b).

Figura 45 – Teores de potássio.



Fonte: Itaipu (2019b).

Íons de sódio e potássio também estão presentes em pequena quantidade no C_3S e C_2S (Mehta e Monteiro, 2006). Por representarem pequena fração de massa no cimento, são denominados de compostos secundários, assim como o magnésio, o titânio e o manganês (presentes nos óxidos MgO , TiO_2 , Mn_2O_3).

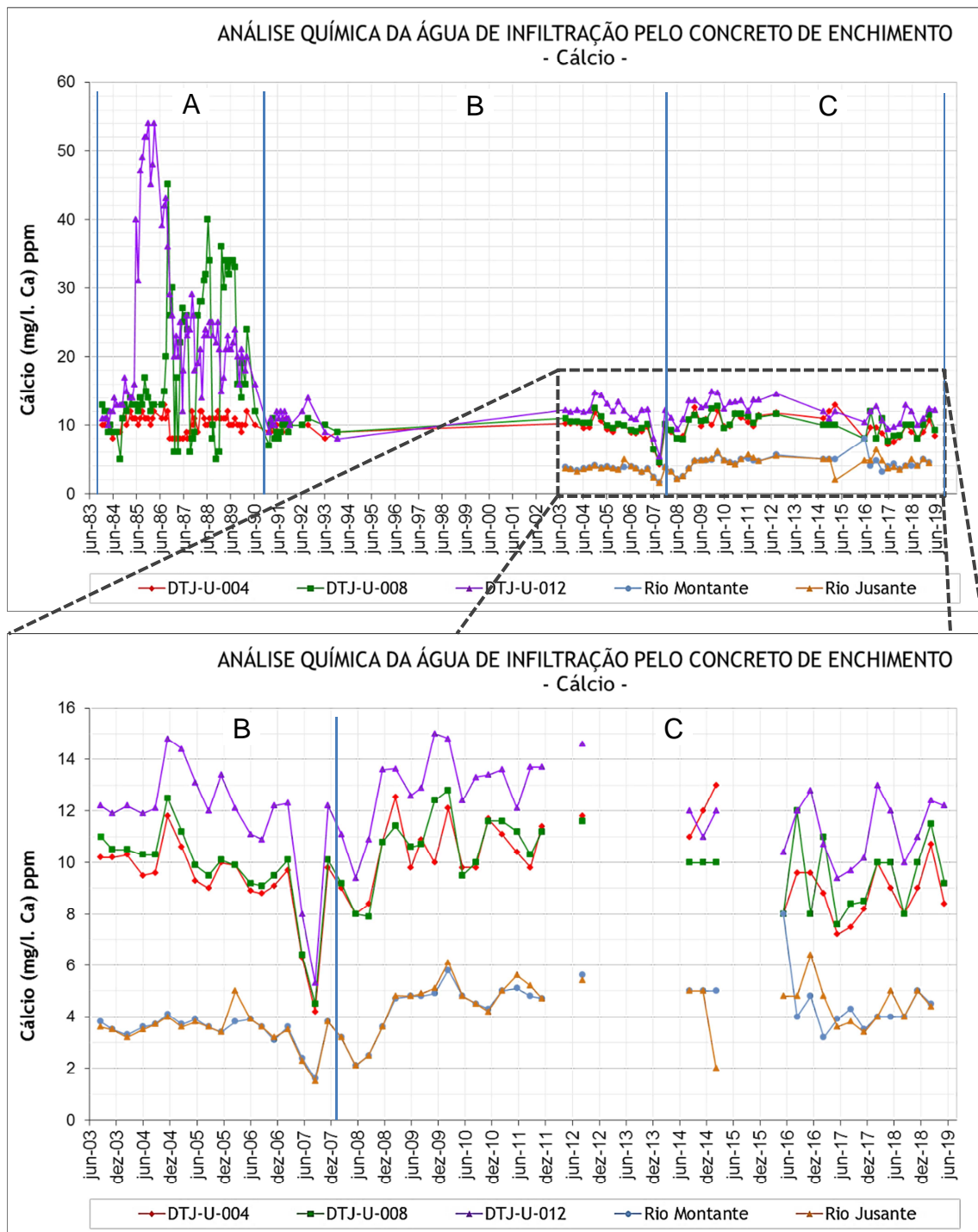
Todavia, o potássio e o sódio são os mais conhecidos, pois podem dar origem às reações álcali-agregado, provocando a desintegração do concreto em virtude de tensões de expansão (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Suas concentrações, entretanto, mostram-se pequenas, podendo ser comparadas, por exemplo, às águas envasadas, cujos padrões legais estipulam limites de 500 mg/l para o potássio e 600 mg/l para o sódio (Brasil, 2005b) ou a águas minerais avaliadas por Mörschbacher, Silva e Souza (2015), que apresentaram teores de sódio entre 18,2 e 86,9 mg/l e teores de potássio de zero a 3,3 mg/l.

No que diz respeito ao cálcio (Figura 46), elemento de maior importância quando se trata da resistência do concreto, se constata que ao longo de todo o período histórico os drenos apresentam teores em torno de 10 a 15 mg/l, com exceção dos anos 1985 a 1990, em que o DTJ-U-008 atingiu valores de 35 mg/l, e o DTJ-U-012 variou de 20 a 30 mg/l, tendo picos de 55 mg/l.

As águas naturais apresentaram valores contantes em torno de 5 mg/l, que devem, portanto, serem subtraídos dos valores observados nos drenos, para fins de quantificação das dissoluções do concreto propriamente dito.

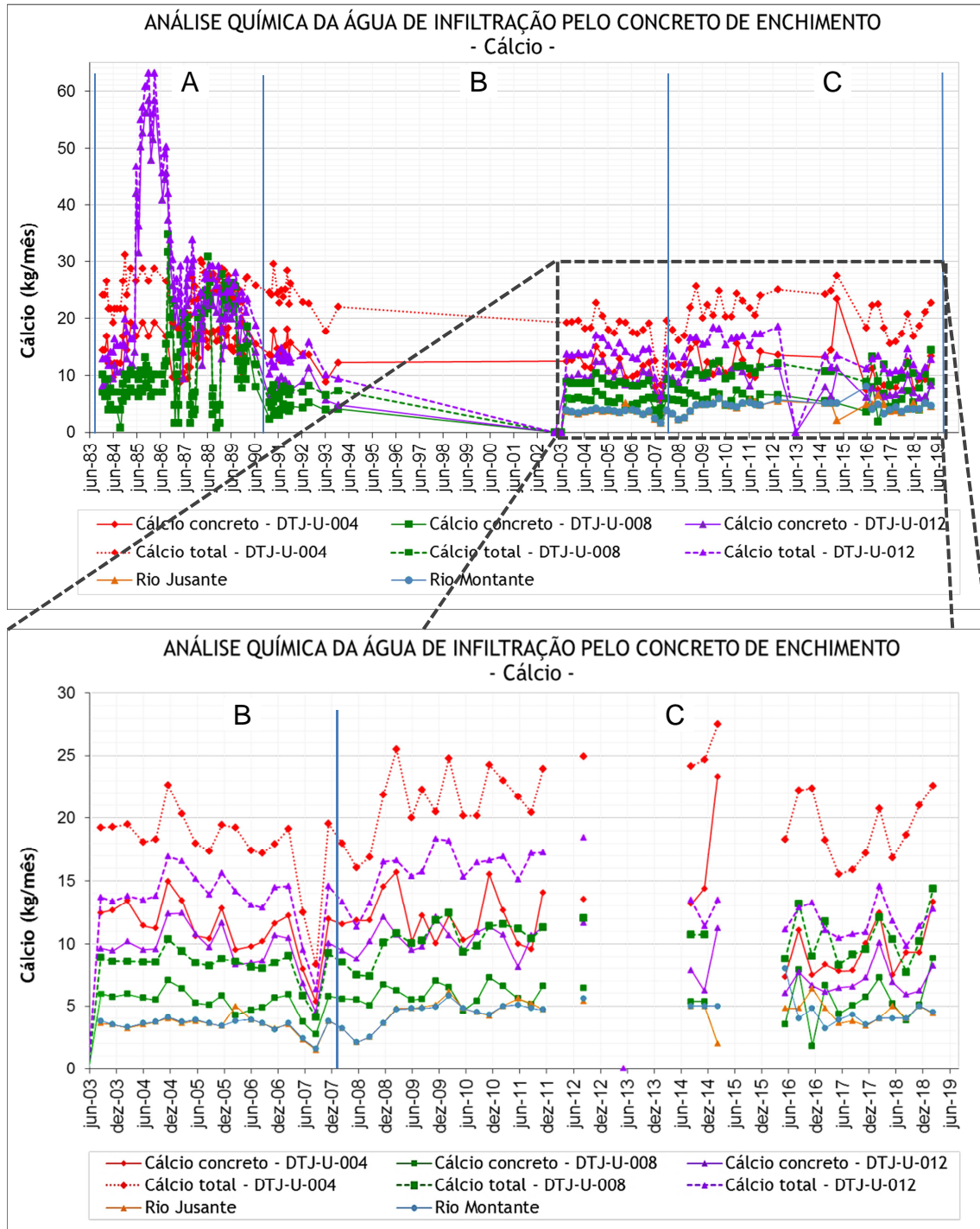
Figura 46 – Teores de cálcio.



A partir dos valores de concentração aferidos periodicamente, e considerando valores ponderados de vazão dos drens para os períodos com lacunas, foram calculadas as massas de cálcio perdidas ao longo do tempo, sendo demonstrado através da Figura 47 que no período “A” se perderam as maiores quantidades de cálcio, com valores de 5 a 30 kg/mês e picos de 63 kg/mês no DTJ-U-012.

Passado o período inicial de grandes dissoluções, os períodos “B” e “C” passaram a apresentar estabilidade, com perdas de massa entre 5 e 15 kg/mês em cada um dos drenos de interesse, se for considerada unicamente a perda de cálcio do concreto, ou seja, a diferença entre as massas de cálcio existentes nas águas naturais e nas águas de infiltração (esta corresponde ao “cálcio total” mencionado na Figura 47).

Figura 47 – Estimativa de perda de cálcio.



Fonte: Itaipu (2019b).

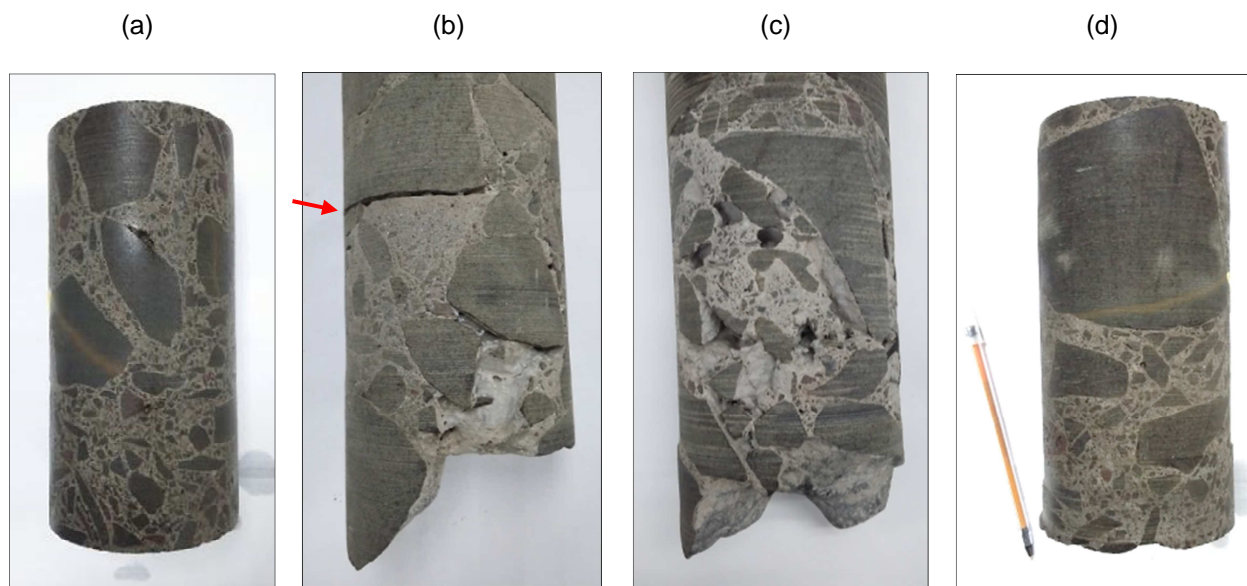
Para se estimar a perda de cálcio acumulada até a atualidade, procedeu-se também à interpolação dos teores para os períodos sem ensaios químicos (1994–2003 e 2012–2016), sendo obtidos 15.865 kg, o que corresponde a 17% do valor admissível que fora considerado por ocasião do início dos estudos, no ano de 1984, ou 3,4% do cálcio existente na região passível de ser afetada do concreto de enchimento, ou ainda 1,03% do total de cálcio existente nesta estrutura.

Constata-se então que, dentre os compostos avaliados, os cloretos correspondem somente às concentrações das águas naturais, não havendo qualquer interação com a estrutura de concreto, de forma similar ao que ocorre com os sulfatos. O sódio e o potássio dos drenos apresentam teores maiores do que nas águas naturais, indicando dissoluções de até 3 mg/l. Os carbonatos e os bicarbonatos têm comportamentos inversos entre si, ou seja, quando um aumenta, o outro diminui, como consequências das reações com CO₂ existente nas águas naturais. O cálcio, quando comparado às águas naturais, apresenta aumento de teores de dissolução de 6 mg/l nos DTJ-U-004 e DTJ-U-008, e aumento de 8 mg/l no DTJ-U-012.

6.5 ANÁLISE DE MACROESTRUTURA

Nos testemunhos extraídos (Figura 48), foram identificadas juntas horizontais entre camadas de concretagem, agregados com variação granulométrica desde areia artificial até grandes diâmetros (por vezes ocupando toda a seção transversal do testemunho) combinados entre si. Foram observados ninhos de concretagem similares aos encontrados na época da execução da cortina de injeção, que são os principais fatores para ocorrência de infiltrações devido às suas conexões entre as distintas camadas de concretagem, desde a face jusante do enchimento (junto ao rio) até chegar aos drenos da galeria da El. 57,25.

Figura 48 – Exemplos de testemunhos: (a), (b) e (c) com macroporos e ninhos de concretagem. Em (b), a seta indica o existência de junta entre camadas, concomitante à falta de adensamento. Em todos os testemunhos, especialmente em (d), observar a variação granulométrica do agregado graúdo.



Fonte: O autor (2018).

Após preparação, os testemunhos foram submetidos a ensaio de compressão axial (Figura 49), apresentando resistências entre 23 e 36 MPa (Tabela 6), decorridos praticamente 40 anos da sua concretagem, mais de três vezes a resistência de projeto, igual a 10 MPa aos 365 dias.

Figura 49 – Corpo de prova submetido a ensaio de compressão.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 6 – Valores de resistência à compressão.

Amostras U-8	$f_{ci,ext,final}$	Amostras U-9	$f_{ci,ext,final}$
U8.1	25,70	U9.1	23,21
U8.2	33,54	U9.2	36,24
U8.3	33,50	U9.3	26,34
U8.4	35,65	U9.4	33,64
U8.5	32,28	U9.5	<u>15,18</u>

Fonte: Itaipu (2018c).

O valor atípico de 15,18 MPa (sublinhado acima) foi desconsiderado para fins de análise, pois se julga corresponder a heterogeneidade do testemunho. Desta forma, têm-se então os seguintes dados estatísticos da amostra:

Tabela 7 – Dados estatísticos das amostras.

Parâmetro	U-8 (MPa)	U-9 (MPa)	Geral (MPa)
Média	32,13	29,86	31,12
Mediana	33,50	29,99	33,50
Desvio padrão	3,80	6,10	4,75
Coeficiente de variação	11,8%	20,4%	15,27%

Fonte: O autor (2019).

A constatação de resistências superiores às de projeto pode ser atribuída a dois fatores: uso de material pozolânico e a hidratação de longo prazo.

Materiais finos como pozolanas atuam na redução da porosidade, de onde, por conseguinte, se obtém estruturas mais densas. Assim, a redução da porosidade torna mais difícil o processo de degradação por lixiviação. A reação pozolânica também transforma o CH em C-S-H, o que melhora o desempenho mecânico (GAITERO, CAMPILLO e GUERRERO, 2008).

Ganhos de resistência também foram observados por Hu (2018), ao ensaiar testemunhos de região submersa de uma estrutura, onde constatou resistências entre 33 e 42 MPa, maiores que as especificações de projeto (25 MPa). Além disso, estes testemunhos, por serem de região mais profunda em relação à face da estrutura, eram mais densos, como resultado de completa hidratação devido ao

longo tempo em contato com água, muito embora estivessem igualmente em zonas sujeitas à degradação.

6.6 ANÁLISES COMPLEMENTARES

6.6.1 Difração de raios-X (DRX)

Esta seção apresenta os resultados das análises com difratômetro de raios-X realizadas em amostra de basalto e nas amostras de concreto de topo e de fundo extraídas na região das unidades geradoras U-8 e U-9.

O basalto é a rocha vulcânica mais frequentemente encontrada no mundo, tendo como composição química os seguintes elementos:

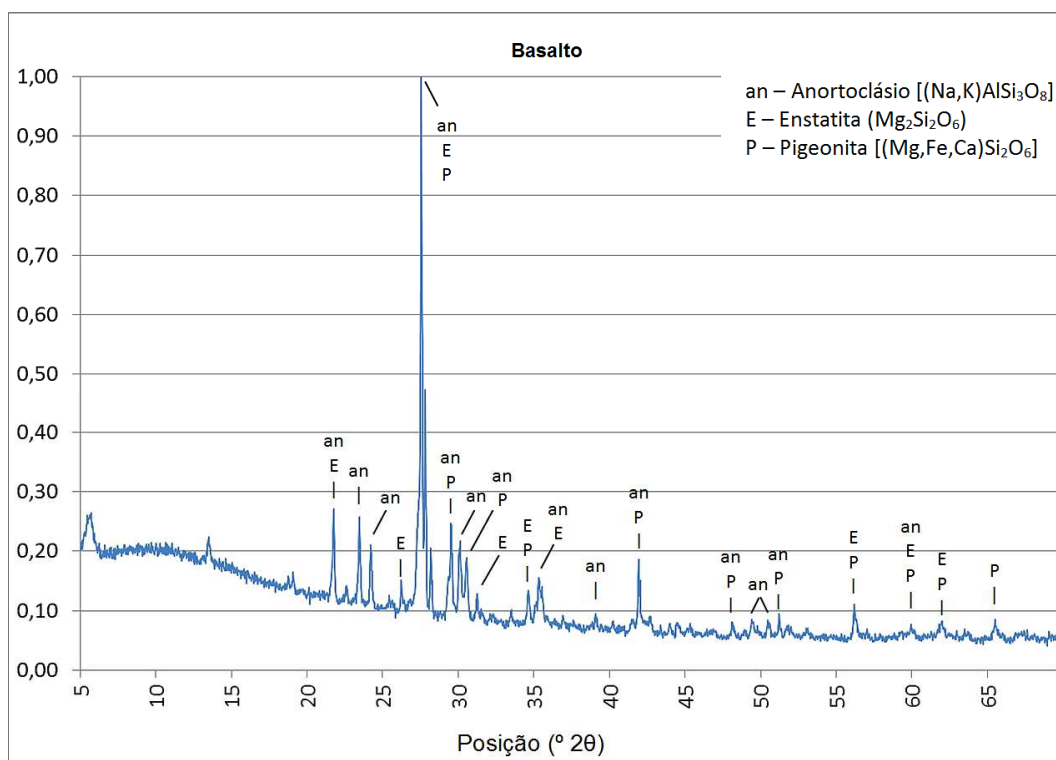
Tabela 8 – Composição química média do basalto.

Principais elementos	% em peso
SiO ₂	49,06
Al ₂ O ₃	15,70
CaO	8,95
FeO	6,37
MgO	6,17
Fe ₂ O ₃	5,38
NaO ₂	3,11

Fonte: Motoki (2004).

No basalto foram identificados os minerais anortoclásio, enstatita e pigeonita, como mostra a Figura 50.

Figura 50 – Espectros de DRX do basalto.



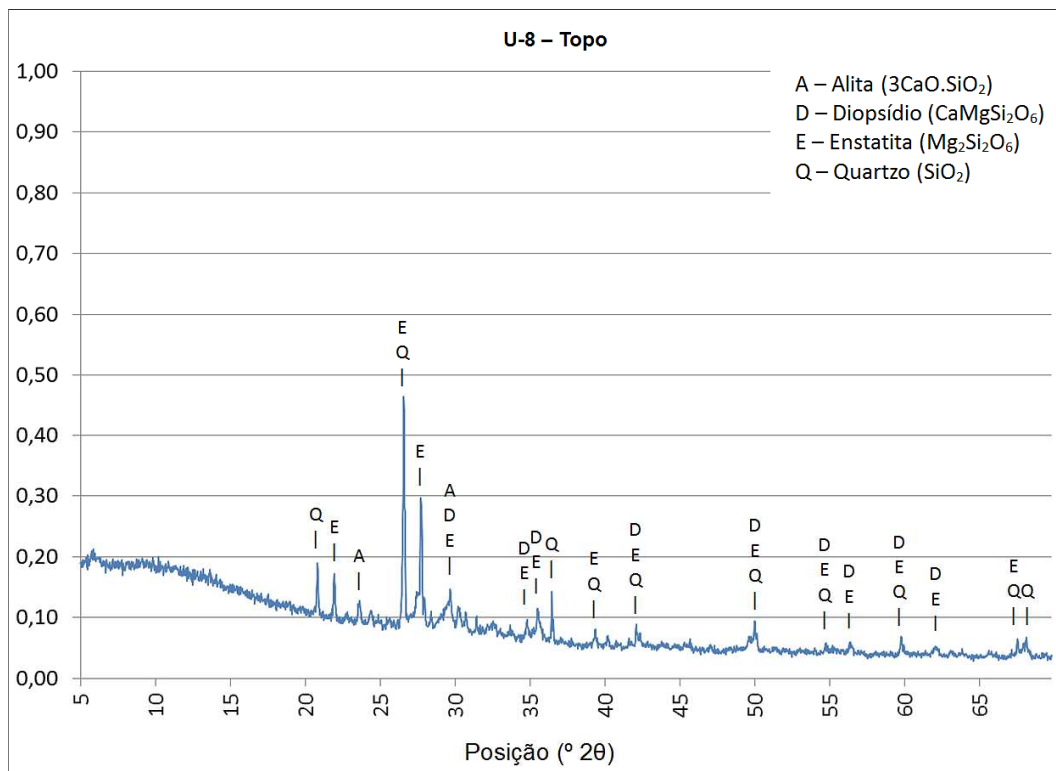
Fonte: O autor (2019).

O anortoclásio é um mineral abundante, encontrado em rochas vulcânicas de alta temperatura e também em lavas e rochas levemente alcalinas a alcalinas. Pertence ao grupo dos feldspatos e pode ocorrer associado a outros feldspatos, feldspatóides e quartzo (SiO_2). A enstatita é um dos primeiros minerais a se cristalizar nas rochas magmáticas, ocorrendo em inclusões em basaltos. A pigeonita ocorre em rochas básicas (basaltos e diabásios), sendo comum em rochas vulcânicas silicosas resfriadas rapidamente (HEINZ EBERT, 2019).

Verifica-se assim que os elementos químicos identificados correspondem àqueles constantes na Tabela 7, ainda que combinados sob outras formas.

A Figura 51 diz respeito à amostra de topo da U-8, onde foram identificados espectros principais correspondentes a alita, diopsídio, enstatita e quartzo.

Figura 51 – Espectros de DRX na amostra de topo da U-8.



Fonte: O autor (2019).

A alita corresponde ao silicato tricálcico (Mehta e Monteiro, 2006), sugerindo assim que esta amostra continha partículas de cimento não hidratado, embora estas não tenham sido visualizadas no MEV.

Existem algumas impurezas nos silicatos de cálcio presentes no clínquer, que afetam as propriedades dos silicatos hidratados, sendo elas a alita no C_3S e a belita no C_2S (Mehta e Monteiro, 2006; Neville e Brooks, 2013), embora Lagerblad (2001); Ekström (2003) e Bengtsson (2017) tratem alita e belita como sinônimos do C_3S e do C_2S , respectivamente.

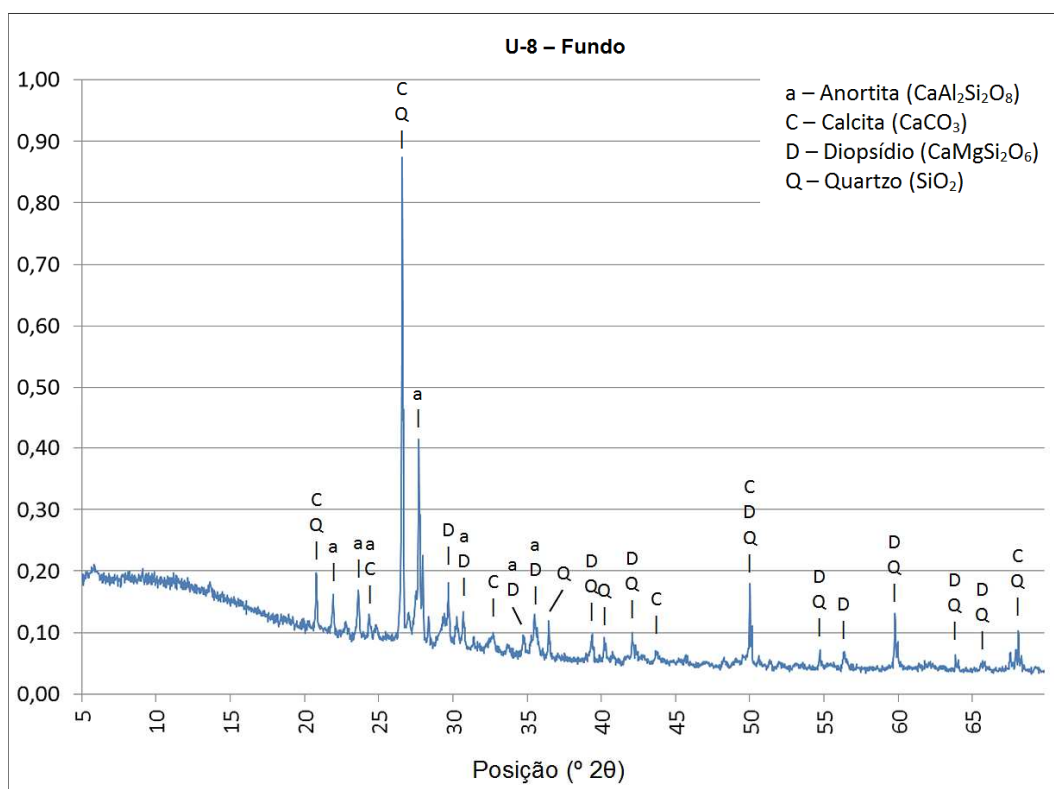
O diopsídio é um mineral comum, formado por metamorfismo de rochas silicosas ricas em cálcio e magnésio, que pode existir também em rochas magmáticas (HEINZ EBERT, 2019).

A enstatita corresponde a minerais encontrados na brita de basalto que constituiu o concreto de enchimento.

O quartzo (ou sílica) é um dos minerais mais abundantes e ocorre como constituinte essencial da areia natural e de muitas rochas, tais como basaltos, perfazendo cerca de 12% do volume da crosta terrestre. Pertence à classe dos silicatos, tendo formas polimorfas como cristobalita e coesita (HEINZ EBERT, 2019).

Na Figura 52 se tem o espectro de uma amostra de fundo da U-8, onde foram identificados anortita, calcita, diopsídio e quartzo.

Figura 52 – Espectro de DRX na amostra de fundo da U-8.



Fonte: O autor (2019).

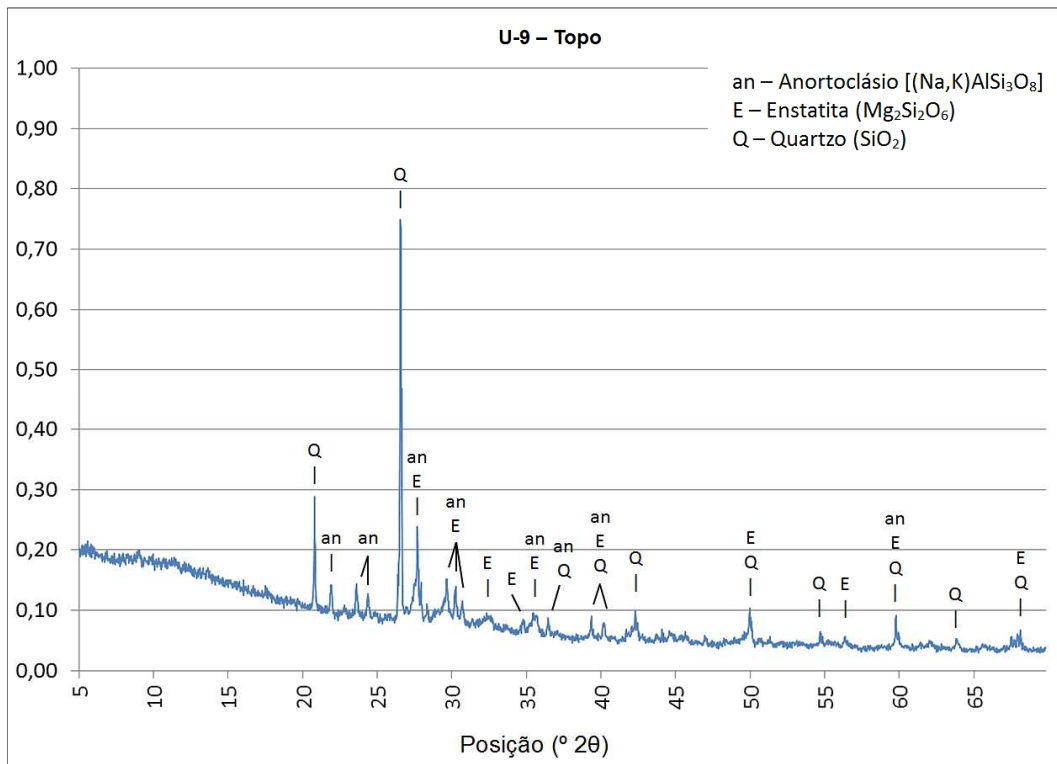
A formação de anortita pode ser associada às reações com óxidos de cálcio e de alumínio (CaO e Al_2O_3) na presença de sílica (SiO_2) (SAITO, 2009). Sabe-se que CaO e Al_2O_3 são frações constituintes do calcário, matéria-prima do cimento (Lagerblad, 2001; Bengtsson, 2017; Neville e Brooks, 2013), e que estes três elementos também são encontrados no basalto, conforme Tabela 7, motivo pelo qual se entende que sua ocorrência está relacionada com as reações químicas próprias dos materiais constituintes do concreto.

A calcita (carbonato de cálcio) origina-se da reação do CO_2 livre na água com o CH (Mehta e Monteiro, 2006; Neville e Brooks, 2013, Jebli *et al.*, 2016; HU, 2018). Também pode ser formada a partir da ligação entre íons carbonato com íons de cálcio

livres na solução lixiviada, que se precipitam no interior de poros (Hartwich e Vollpracht, 2017), pelo que se entende que esta região já sofreu os efeitos da lixiviação.

Na Figura 53 é apresentado o espectro de uma amostra de topo da U-9, onde foram identificados anortoclásio, enstatita e quartzo.

Figura 53 – Espectro de DRX na amostra de topo da U-9.

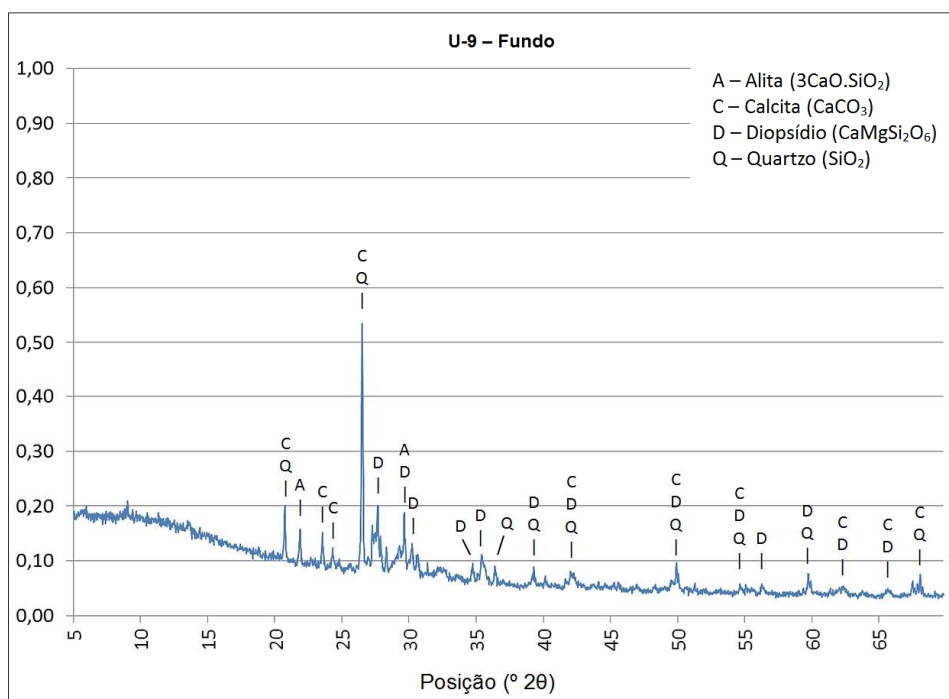


Fonte: O autor (2019).

A existência de anortoclásio pode ser decorrente da própria existência de frações de basalto na amostra, sob a forma de agregado miúdo (“pó de pedra”) ou das reações químicas dos diferentes minerais do basalto (SiO_2 , Al_2O_3) com compostos secundários do cimento (K_2O e Na_2O), os denominados de álcalis, que representam pequena percentagem na massa do cimento (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Na Figura 54 tem-se o difratograma de uma amostra de fundo da U-9, composto de diopsídio, quartzo e alita, a qual corresponde à visualização de grãos de cimento não hidratados nas amostras dessa região.

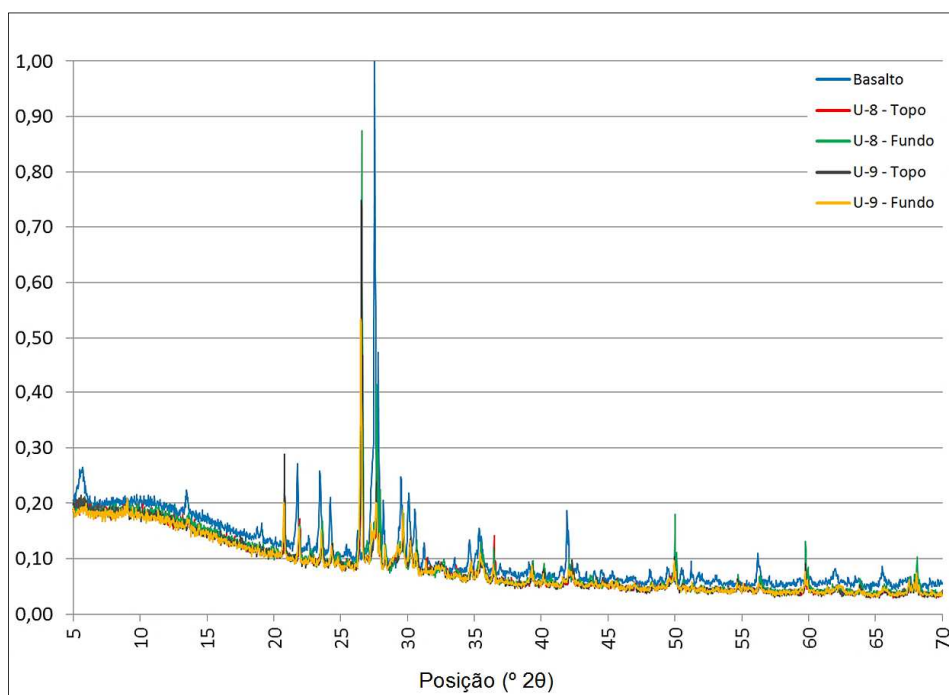
Figura 54 – Espectro de DRX na amostra de fundo da U-9.



Fonte: O autor (2019).

A Figura 55 mostra uma composição com os espectros de DRX das amostras do basalto e das quatro regiões de interesse, avaliadas de forma sobreposta, com correspondências dos picos difratométricos, uma vez que os compostos identificados apresentam elementos químicos semelhantes entre si.

Figura 55 – Sobreposição dos espectros de DRX.



Fonte: O autor (2019).

Verifica-se assim que os compostos identificados no DRX correspondem principalmente aos agregados do concreto (areia natural; areia artificial e brita oriundas de basalto) reagidos com compostos do cimento, não tendo sido observados espectros típicos dos produtos de hidratação, com exceção da calcita, embora estes tenham sido visualizados no microscópio eletrônico de varredura.

Os compostos de maior interesse de estudo em materiais cimentícios têm seus padrões de reflexão (2θ) conforme abaixo (Tabela 9):

Tabela 9 – Padrões de reflexão ao DRX ($^{\circ} 2\theta$; frações de ângulo desprezadas).

Autor	Principais compostos			
	CH	C-S-H	CaCO ₃	Etringita
Goñi <i>et al.</i> , 2013	18, 28, 34, 47, 51, 54	29	23, 29	9, 16
Forster, Szadurski e Banfill, 2014	18, 34, 47, 51, 54	-	23, 29, 36, 38	-
Han, Liu e Yan, 2014	18, 34	-	29	9
Scrivener, 2016	18, 28, 34	-	29	9, 16, 19, 23
Tang <i>et al.</i> , 2016	18, 28, 34, 47, 51, 54	-	-	9
Rosenqvist <i>et al.</i> , 2017	21, 40, 55, 60, 64	-	27, 34, 42, 51, 56	10, 18
Arribas <i>et al.</i> , 2018	18, 28, 34	-	23, 29	-
Tang <i>et al.</i> , 2018	18, 28, 34, 47, 51, 54	-	-	-

Scrivener (2016) comenta que as fases hidratadas do cimento são vulneráveis à carbonatação durante a manipulação das amostras e, portanto, deve-se tomar cuidado para evitar alterações nas mesmas. Entretanto, de acordo com a avaliação prévia com uso de fenolftaleína, foi verificado que as amostras não estavam carbonatadas, ou seja, continham hidróxido de cálcio.

Forster, Szadurski e Banfill (2014) realizaram ensaios com amostras de argamassas em pó, e mesmo assim obtiveram espectros de produtos de hidratação, de componentes do cimento e de quartzo, contrariando assim o ocorrido na pesquisa aqui exposta.

As amostras avaliadas ao MEV apresentaram, alternadamente, CH, C-S-H e etringita em sua composição, o que leva a crer que a não identificação destes compostos no DRX se dá ao fato de já existir certa ocorrência de lixiviação (como será discutido adiante), e também em virtude de que o traço deste concreto contempla um consumo de 78 kg de cimento / m³ (ver Tabela 2), de tal forma que após preparação das amostras (fraturamento, eliminação de agregado graúdo, moagem e

peneiramento), estas tenham resultado em elementos cuja fração de cimento (e respectivos produtos de hidratação) foi descaracterizada, apresentando picos de pequena intensidade e que não se destacam diante dos espectros dos agregados peneirados.

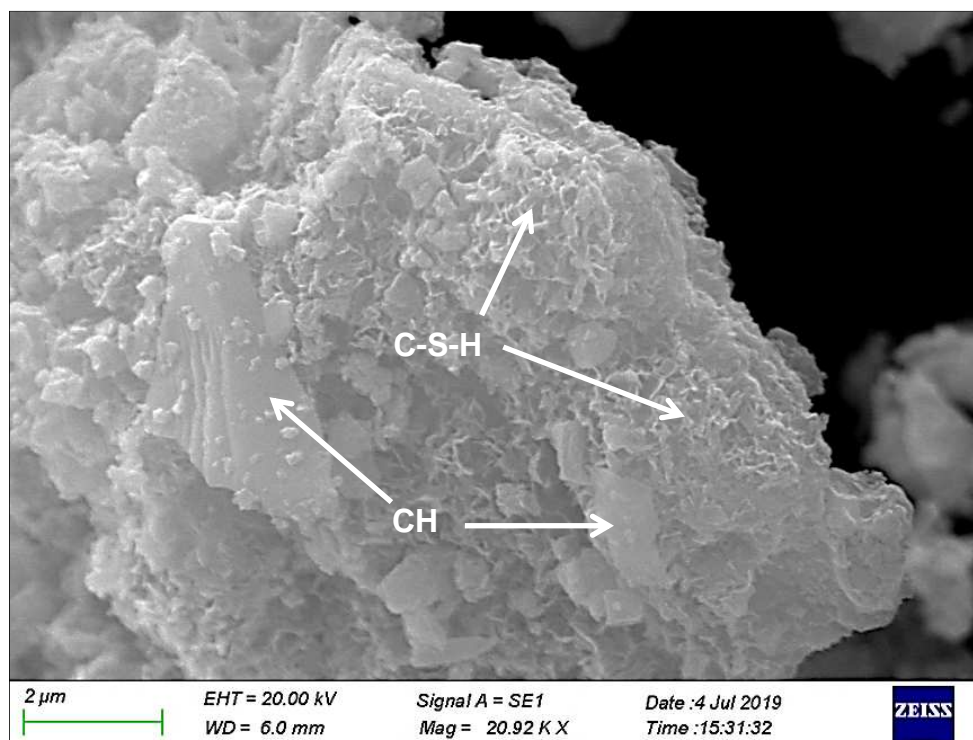
6.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta seção apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura realizada nas amostras de topo e de fundo extraídas na região das unidades geradoras U-8 e U-9.

A Figura 56 apresenta uma imagem obtida na amostra de topo da U-8, onde foram identificadas as estruturas atribuídas ao CH e C-S-H preservados envolvendo uma partícula de agregado.

Embora sob condições normais de cristalização o CH forme blocos hexagonais (Taylor, 1990), e se desenvolva no interior do C-S-H, seu formato também pode variar conforme o espaço livre existente; se há limitações em uma direção, ele se desenvolve em outra; caso encontre um grão de cimento se hidratando, ele cresce ao redor deste (EKSTRÖM, 2003).

Figura 56 – Amostra de topo na U-8.



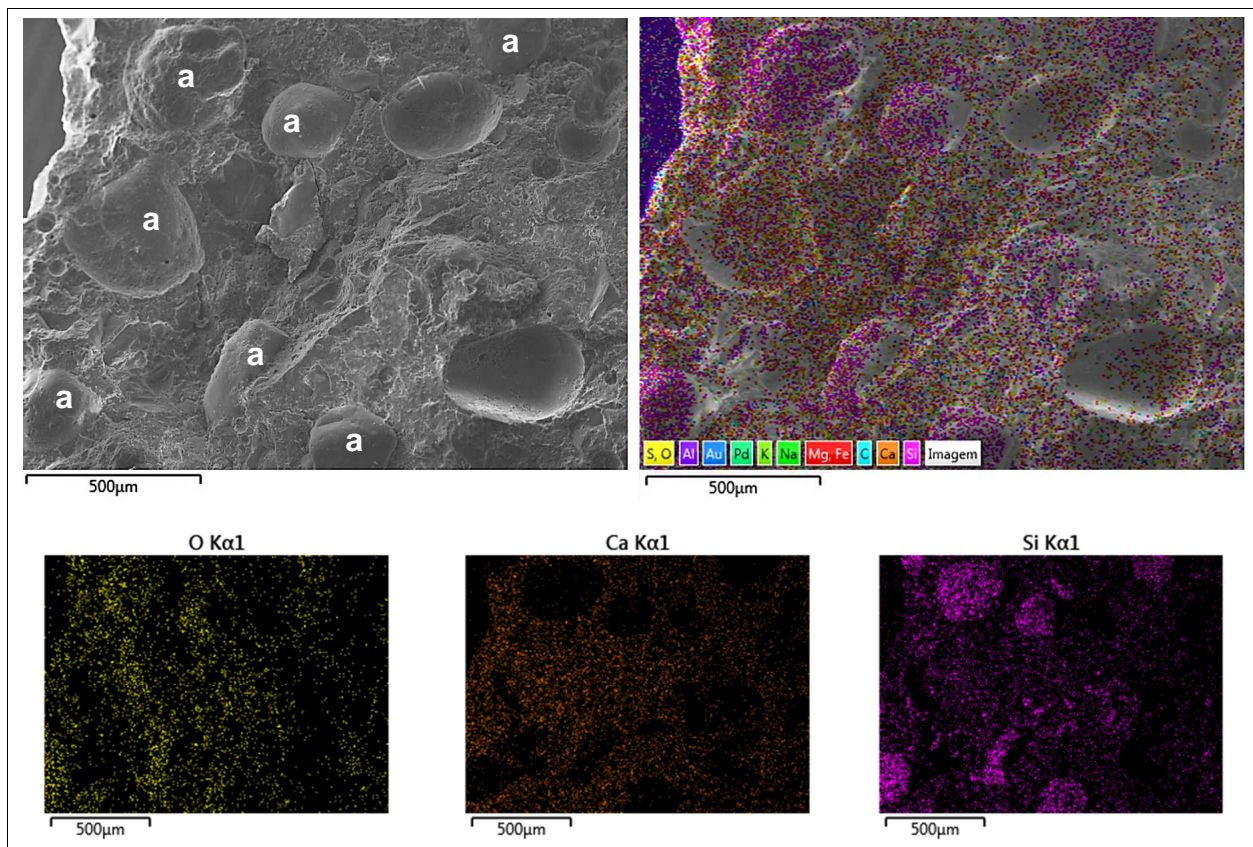
Fonte: O autor (2019).

Foi verificado ainda, em outros exemplares de topo da U-8 (Figuras 57 e 58, que as partículas de agregado miúdo (identificadas como “a”) estavam envoltas pela pasta de cimento, sem deterioração em suas zonas de transição.

A interface com o agregado, denominada zona de transição, corresponde normalmente a uma região com produtos de hidratação cristalizados com maiores dimensões, que, como consequência, formam uma estrutura mais porosa que o restante da pasta, podendo atuar como uma zona de transporte (Lagerblad, 2001; Ekström, 2003; Mehta e Monteiro, 2006; Domone e Illston, 2010), e assim sendo, mais susceptível à ocorrência de lixiviação.

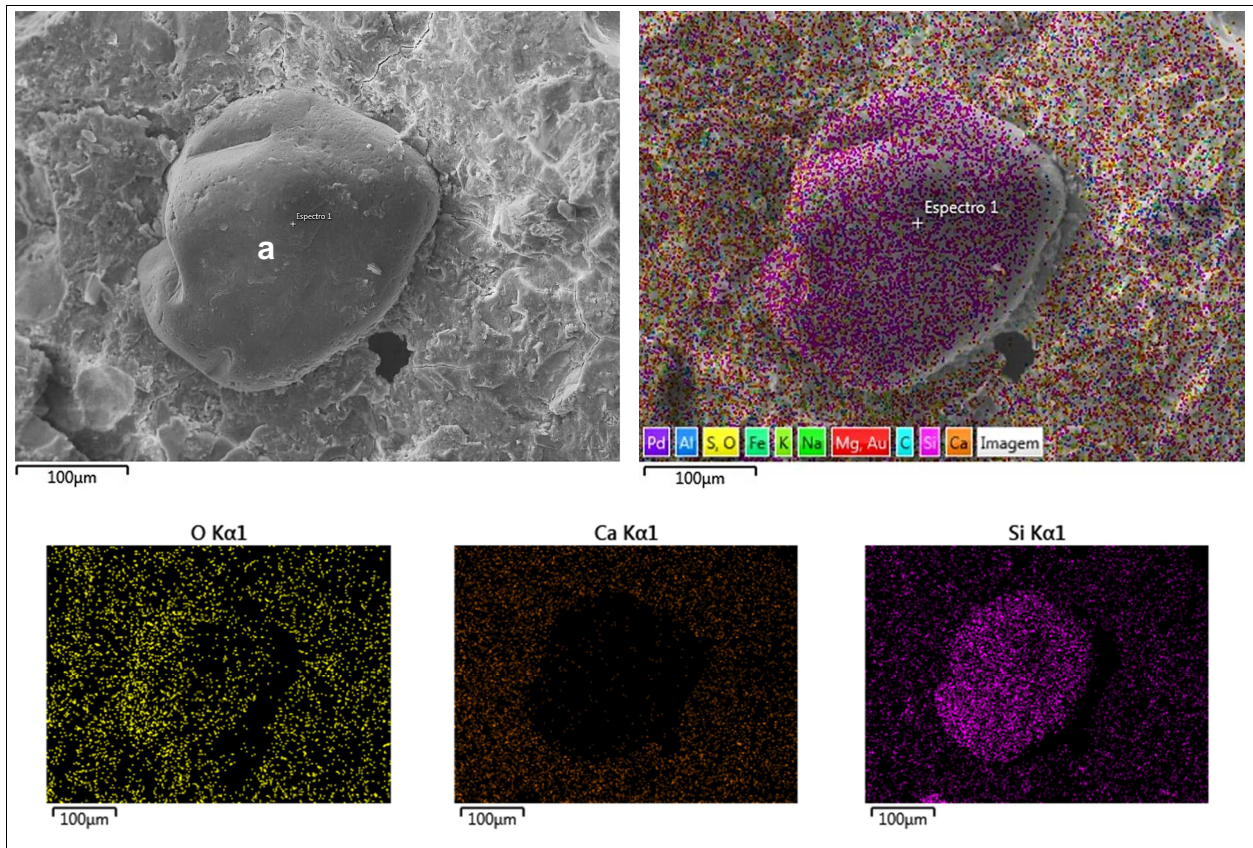
Como neste caso observou-se existir uma zona de transição sem deterioração, este fato corrobora com o entendimento de que esta amostra extraída da região de topo da U-8 não foi deteriorada pelo fenômeno de lixiviação.

Figura 57 – Espectros de EDS em amostra de topo da U-8 contendo partículas de agregado miúdo.



Fonte: O autor (2019).

Figura 58 – Espectros de EDS em amostra de topo da U-8 contendo grão de areia natural.

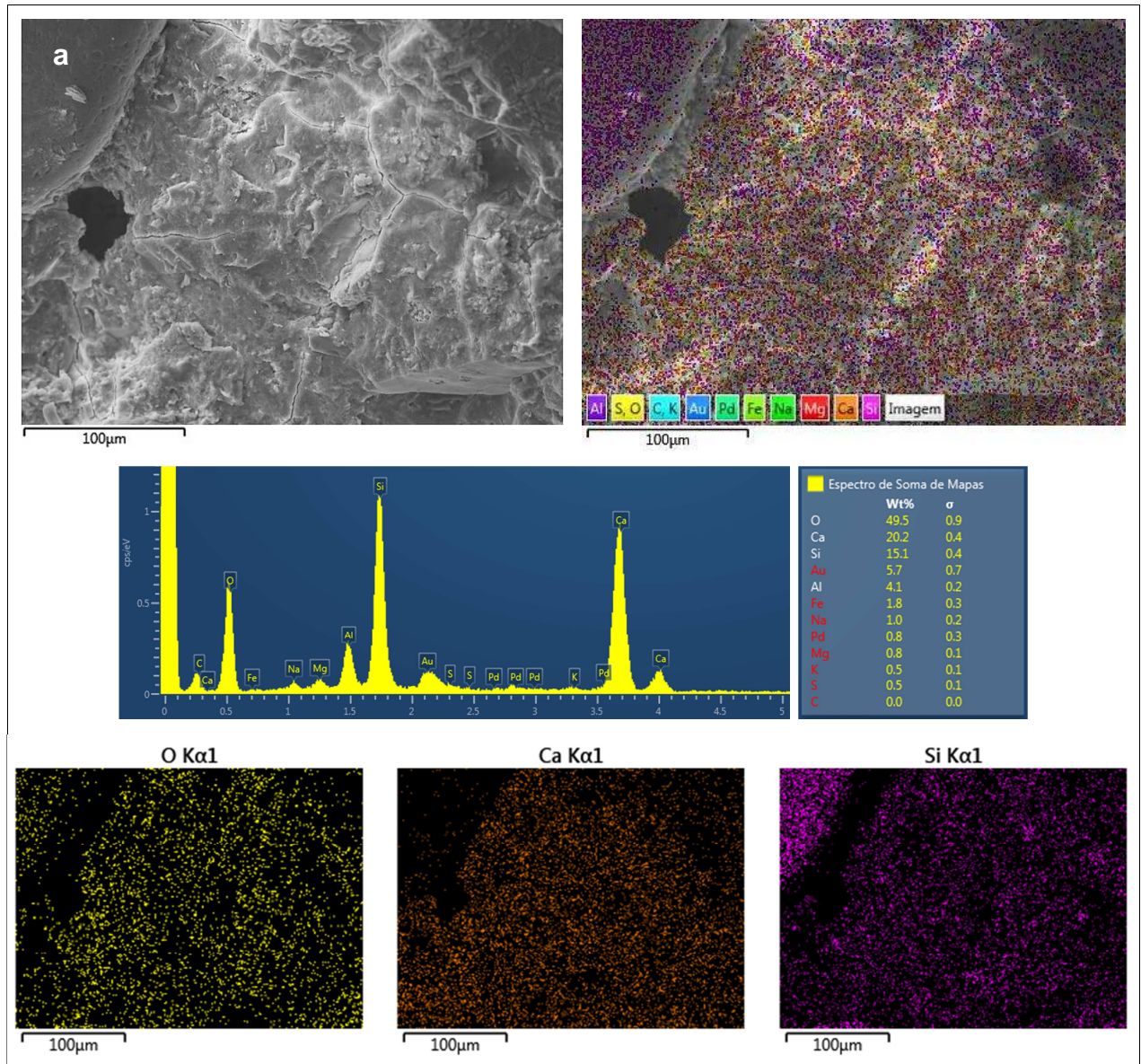


Fonte: O autor (2019).

Nas regiões cujas superfícies apresentavam menor quantidade de partículas de agregados (Figuras 59 e 60, também do topo da U-8), foi visto existir uma relação Ca/Si da ordem de 1,35, o que poderia sugerir a ocorrência de degradação parcial, pois este valor é condizente com os ensaios de Tang *et al.*, (2018), onde se notaram amostras sãs apresentando relação Ca/Si de 3,26, enquanto que amostras degradadas tinham relação Ca/Si de 1,20.

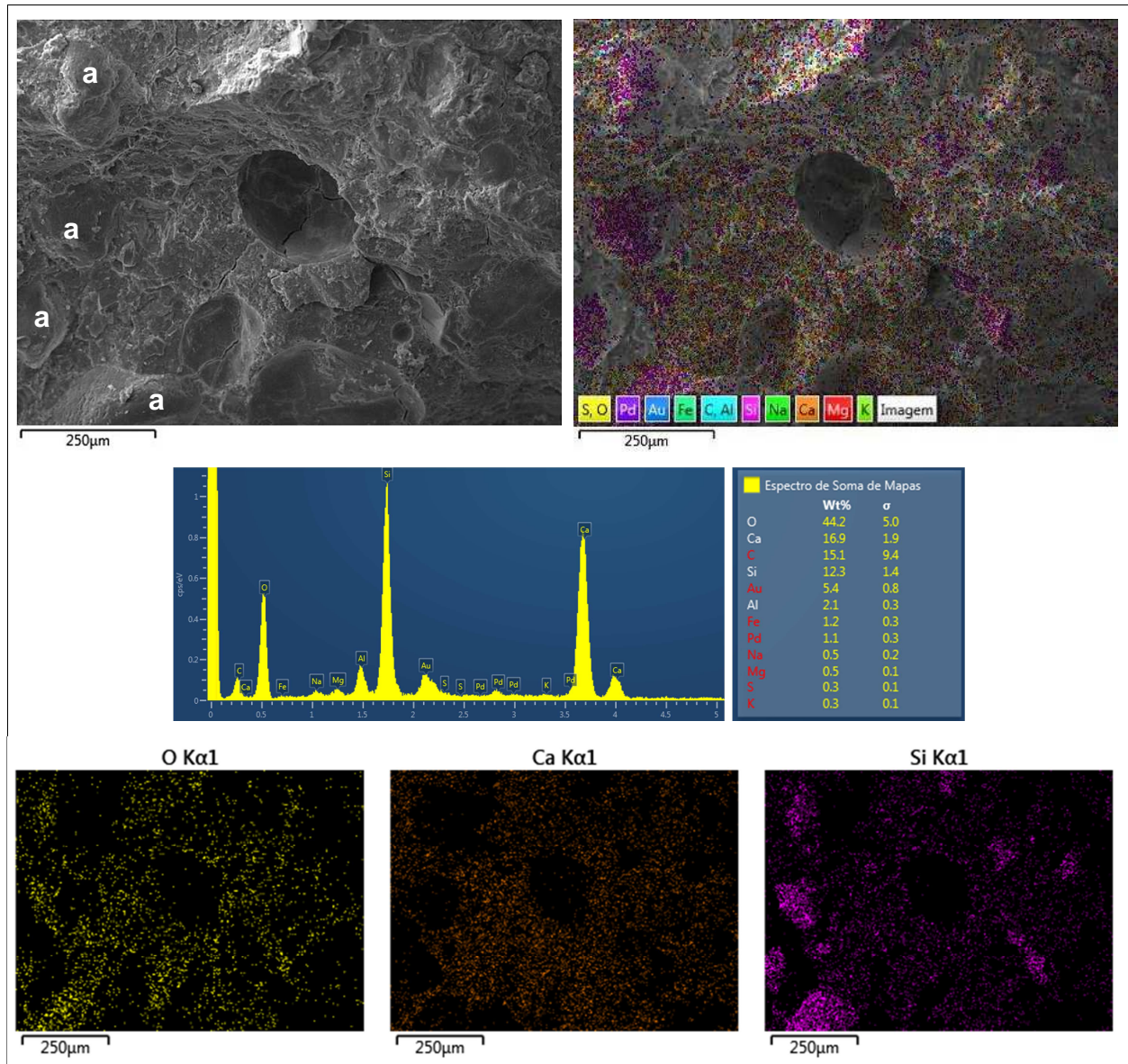
Entretanto, entende-se que a concentração de silício correspondente ao agregado miúdo mostrado à esquerda de ambas as Figuras 59 e 60 tenha levado à minoração da relação Ca/Si, de forma que, em verdade, ter-se-ia uma relação muito próxima àquela de 1,5 que Hewlett (2003) e Mehta e Monteiro (2006) indicam como típica para o C-S-H, pelo que se pode inferir tratar-se de amostras íntegras.

Figura 59 – Exemplo de amostra de topo da U-8 com pouco agregado miúdo.



Fonte: O autor (2019).

Figura 60 – Exemplo de amostra de topo da U-8 com poucos agregados miúdos.



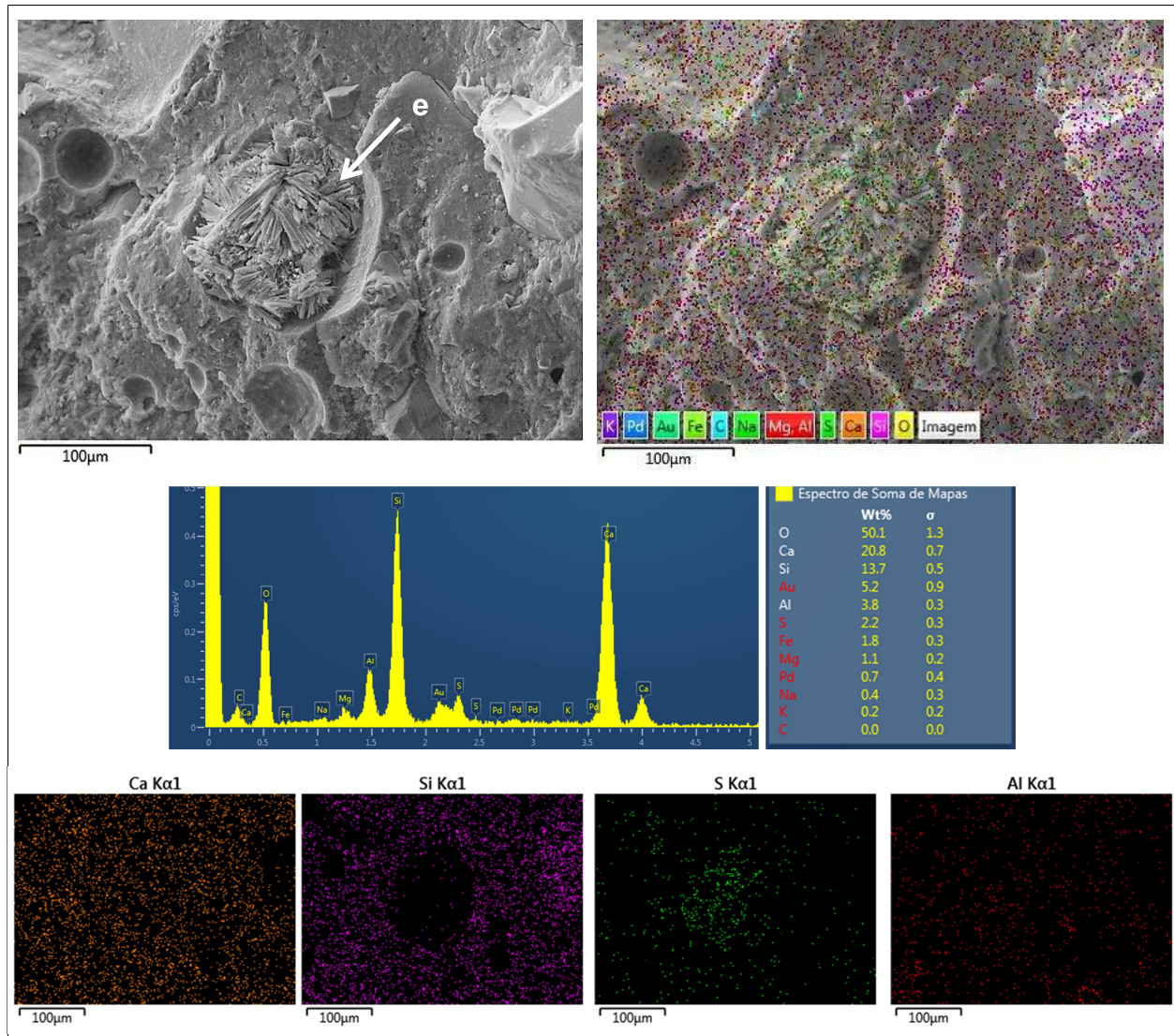
Fonte: O autor (2019).

Nas amostras de fundo da U-8 (Figuras 61, 62, 63 e 64) foi observada a formação de etringita secundária (identificada nas figuras como “e”) no interior de poros com diâmetros de 0,1 a 0,3 mm, embora sem fissuras indicativas de processos expansivos.

Assim, considerando que os ensaios químicos de água de percolação (pH entre 9 e 10 e concentração de 2 mg/l a mais que as águas naturais) mostram a ocorrência de degradação de etringita na região de influência dos drenos, mas que, por outro lado, a constatação da existência de etringita secundária nestas amostras de fundo da U-8 é um indicativo que esta região não foi efetivamente degradada, depende-se que o nível freático das percolações está atualmente abaixo da cota de

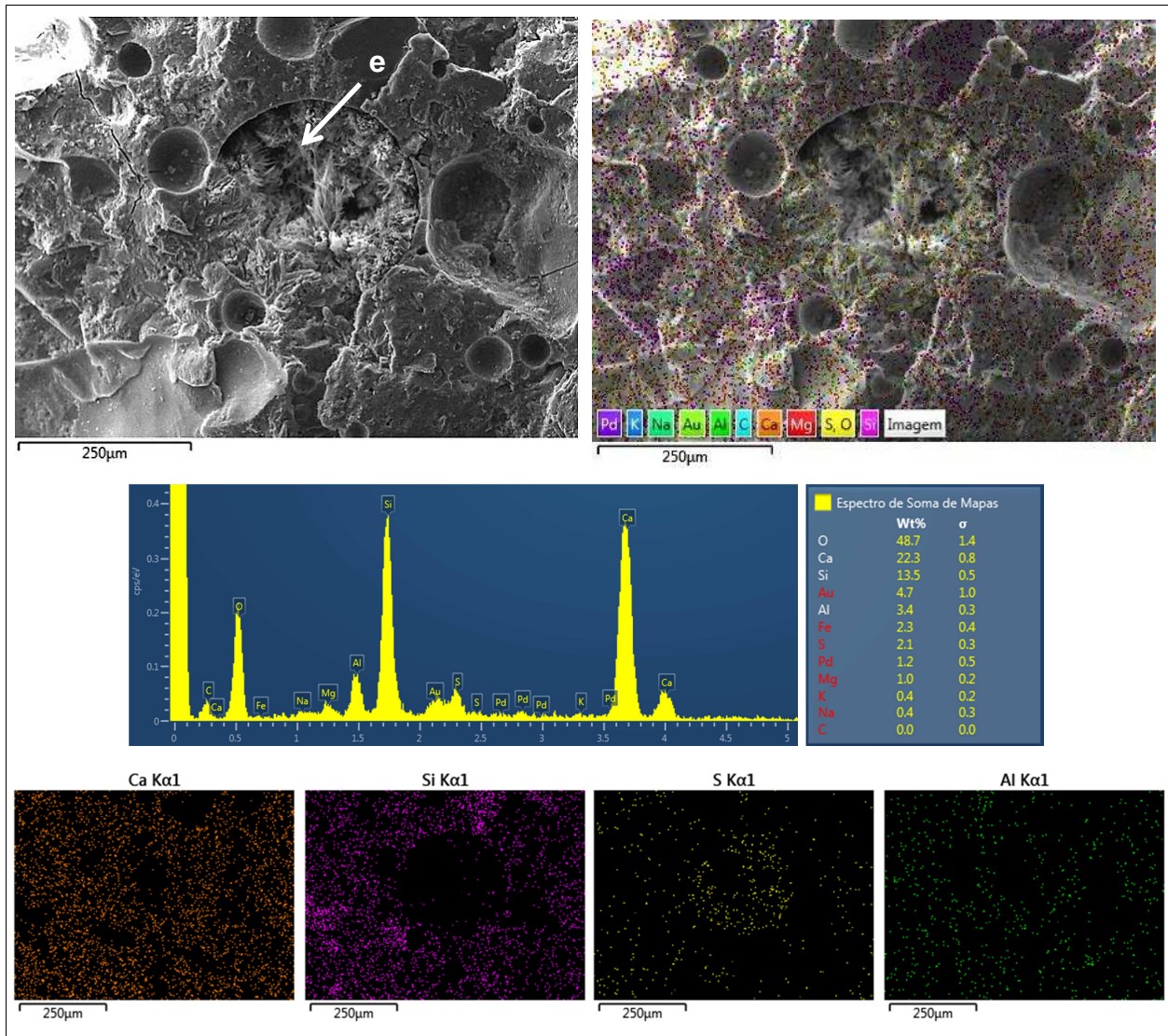
extração dos testemunhos que foram submetidos ao MEV, embora em tempo anterior (quando do enchimento a jusante) esta zona tenha sido saturada pela água de infiltração, o que levou à formação da etringita ainda naquela época.

Figura 61 – Formação de etringita secundária em poro de Ø 0,1 mm.



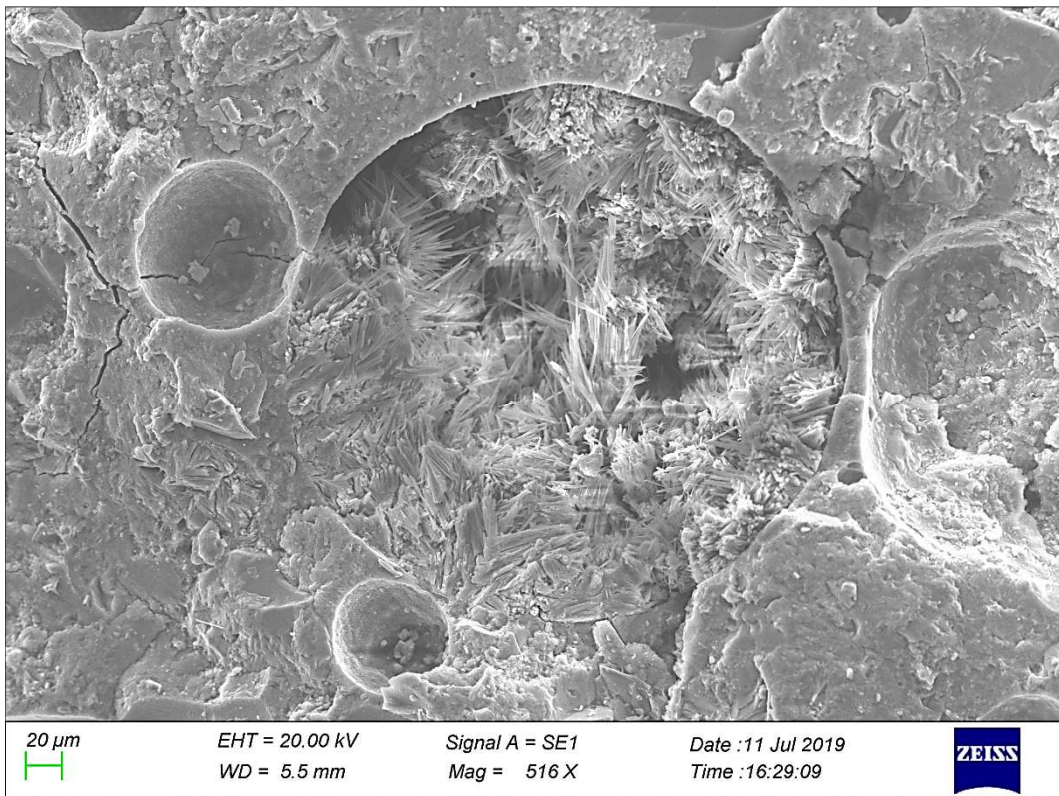
Fonte: O autor (2019).

Figura 62 – Formação de etringita secundária em poro de Ø 0,3 mm.



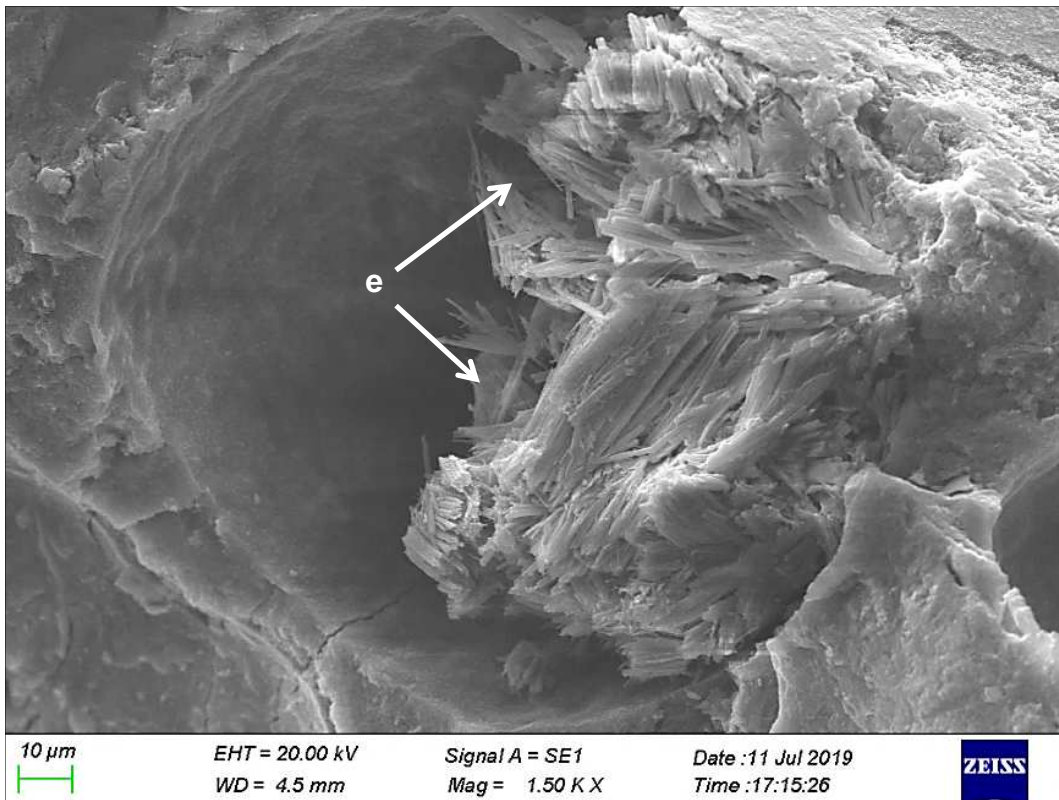
Fonte: O autor (2019).

Figura 63 – Detalhe de poro da imagem anterior.



Fonte: O autor (2019).

Figura 64 – Formação de etringita secundária em poro de \varnothing 0,15 mm.



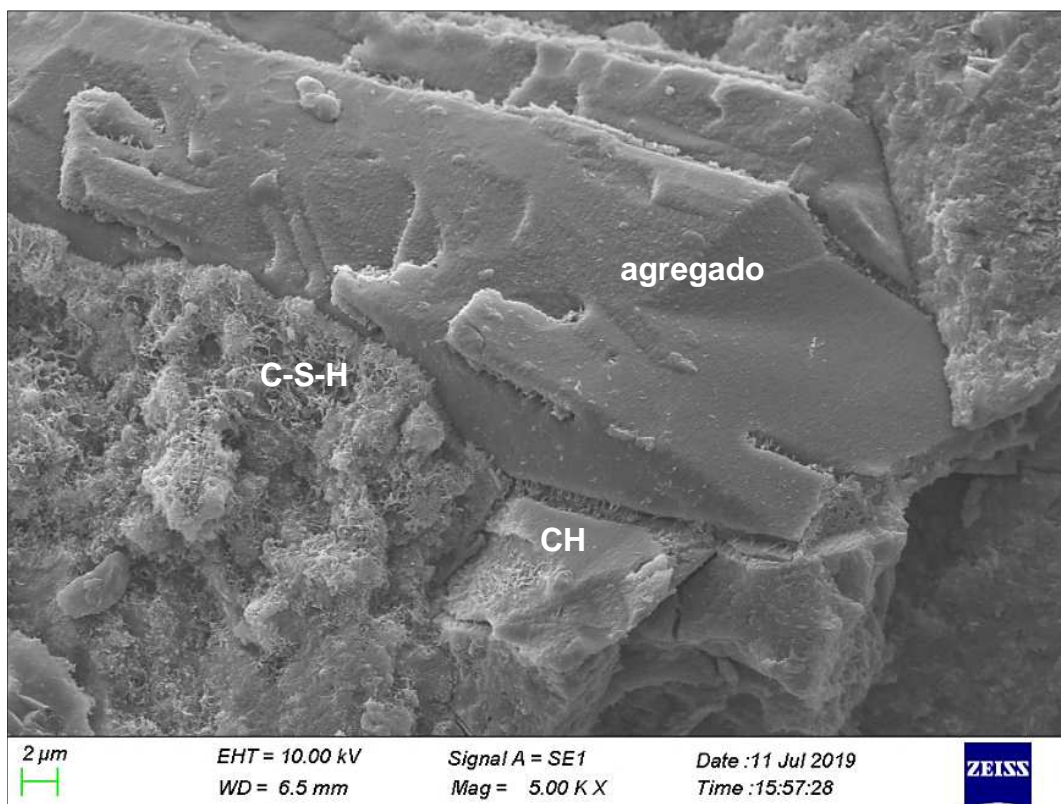
Fonte: O autor (2019).

Foram identificados também CH e C-S-H preservados (Figura 65), o que pode ser percebido pelo fato do CH ser caracterizado neste caso por seus contornos regulares, normalmente sob a forma de bloco hexagonal maciço (Melo, 2010), embora também possa assumir outras conformações, conforme definições de Taylor (1990) e Ekström (2003) anteriormente apresentadas.

O C-S-H, por sua vez, corresponde a uma massa de aspecto esponjoso (Melo, 2010), que em novas idades tem aparência fibrilar, semelhante a um tufo de pelos, que se desenvolve no interior de poros capilares, mas que, à medida em que a pasta de cimento se torna mais antiga, ele fica mais denso e sem características específicas (EKSTRÖM, 2003).

Mehta e Monteiro (2006) comentam também que morfologia da C-S-H também varia de fibras pouco cristalinas a uma rede reticular, que tem uma tendência ao agrupamento.

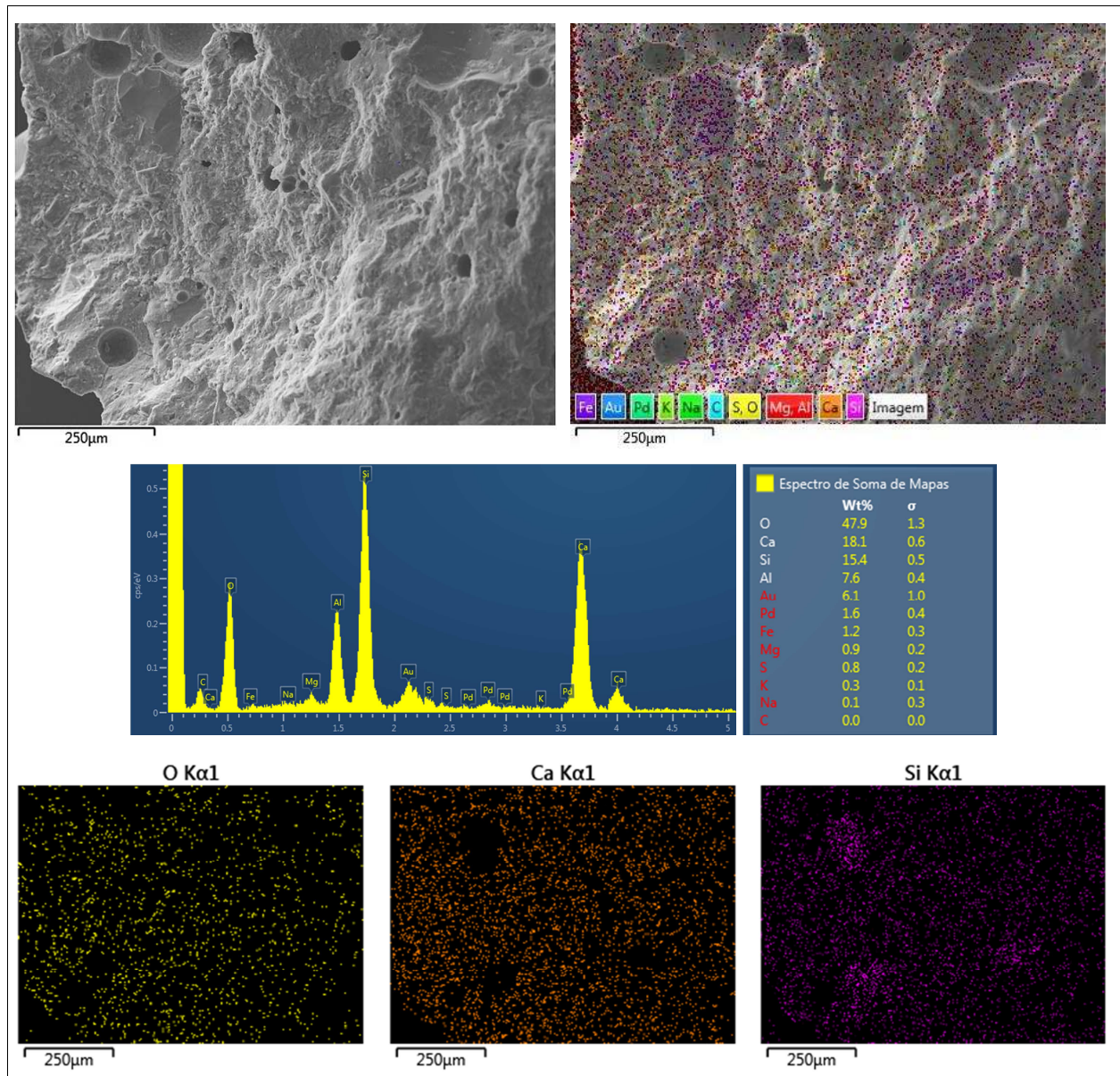
Figura 65 – Exemplo de CH e C-S-H preservados em amostra de fundo da U-8.



Fonte: O autor (2019).

Por outro lado, ao se avaliar os conteúdos de cálcio e silício em outras amostras de fundo da U-8 (Figura 66), foi constatada relação $Ca/Si = 1,17$, o que, conforme explicações prévias, revela ocorrer lixiviação nesta região, comparativamente às amostras de topo.

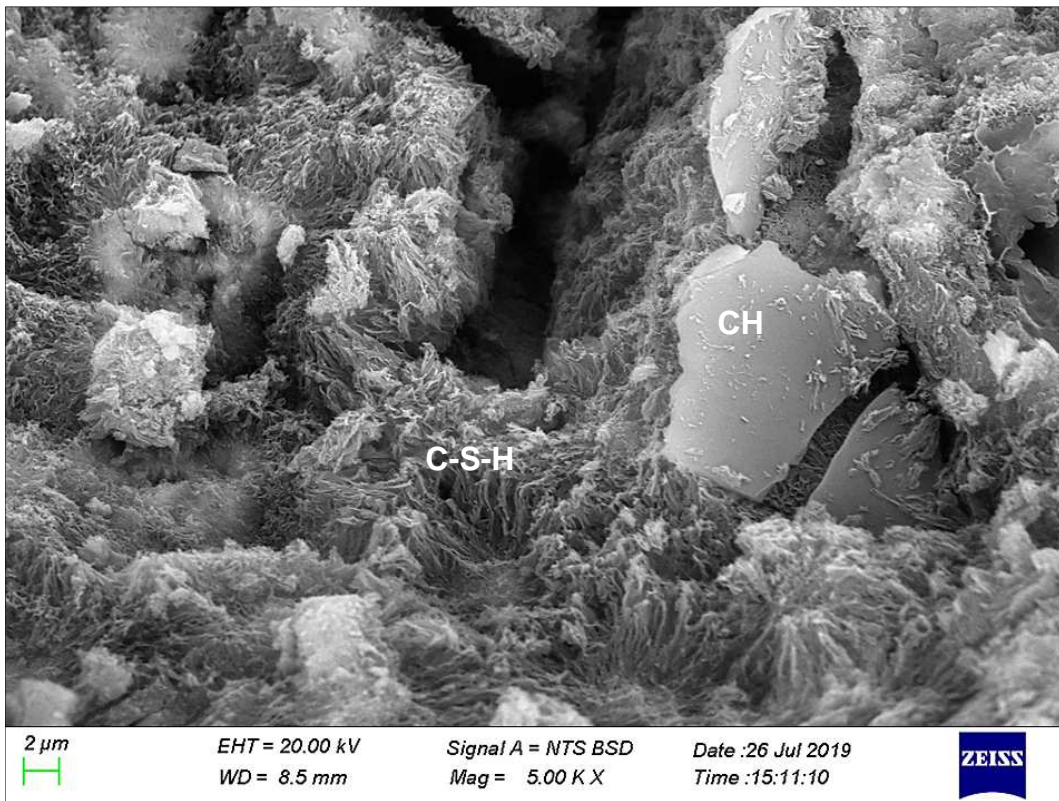
Figura 66 – Espectros de EDS sugerindo ocorrência de lixiviação ($Ca/Si = 1,17$).



Fonte: O autor (2019).

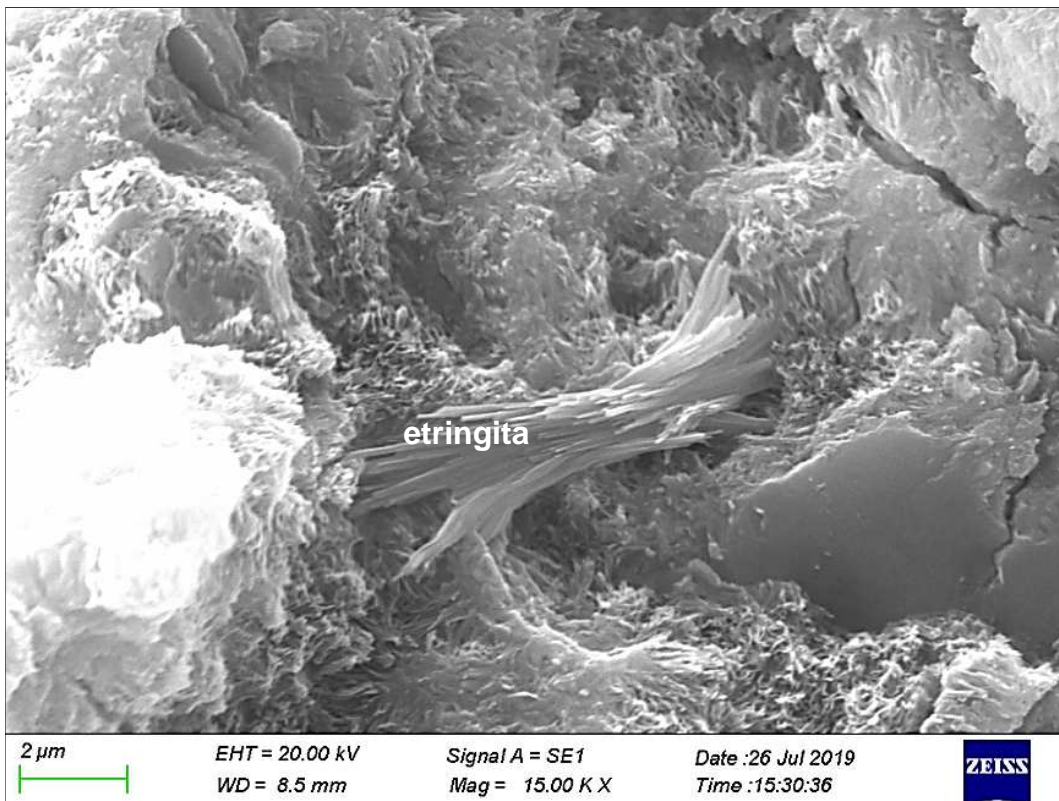
Nas amostras de topo da U-9 foram observados novamente CH, C-S-H e etringita (Figuras 67 e 68).

Figura 67 – Amostra com C-S-H denso em região de topo da U-9.



Fonte: O autor (2019).

Figura 68 – Existência de etringita em amostra de topo da U-9.



Fonte: O autor (2019).

Nas amostras de fundo da U-9 foram vistas formações indicativas de grãos de cimento não completamente hidratados, envoltos em C-S-H (Figura 69, e destacados com setas na Figura 70), estando ausentes as partículas de CH.

A existência de cimento não hidratado pode ser explicada por Mehta e Monteiro (2006): em decorrência da distribuição granulométrica (finura) do cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos não hidratados podem ser encontrados na microestrutura das pastas de cimento, mesmo após longos períodos de hidratação. Conforme o processo de hidratação progride, as partículas menores se dissolvem primeiro e desaparecem do sistema, então as partículas maiores se tornam menores.

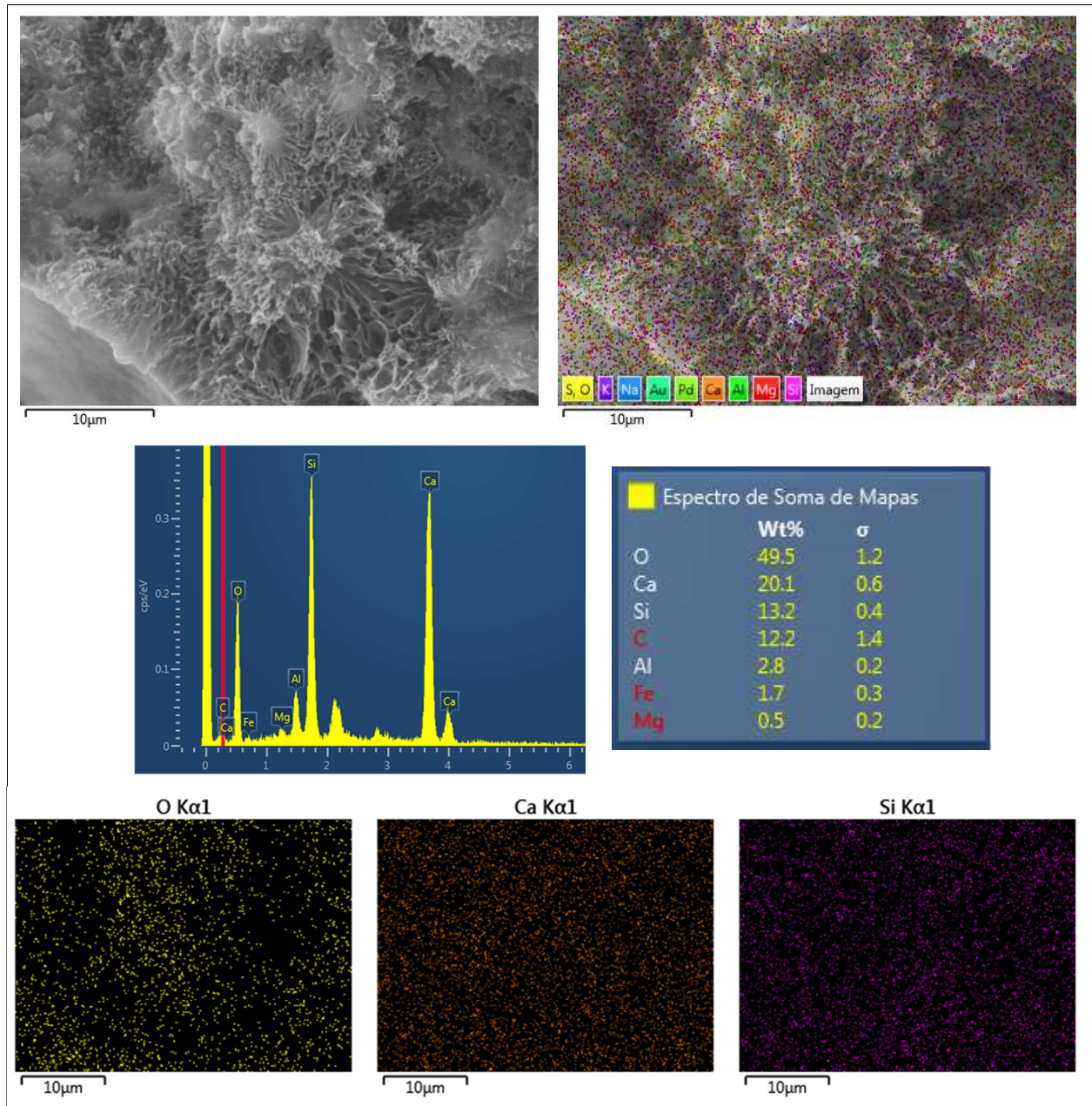
Para Hewlett (2003), o C-S-H se apresenta como um produto interno e externo em torno das partículas de clínquer ainda não hidratadas, tendo o produto externo uma aparência fibrilar típica.

Para Ekström (2003), o cimento não hidratado está envolvido no processo de lixiviação sob dois aspectos: um deles através de um processo de hidratação no qual um novo gel é formado e então lixiviado; e outro, quando o cimento é dissolvido diretamente e logo lixiviado, sem formar produtos de hidratação.

Formações de C-S-H relativamente mais espaçadas entre si indicam que o hidróxido de cálcio fracamente ligado pode se desprender sem destruir a estrutura básica de C-S-H (LAGERBLAD, 2001).

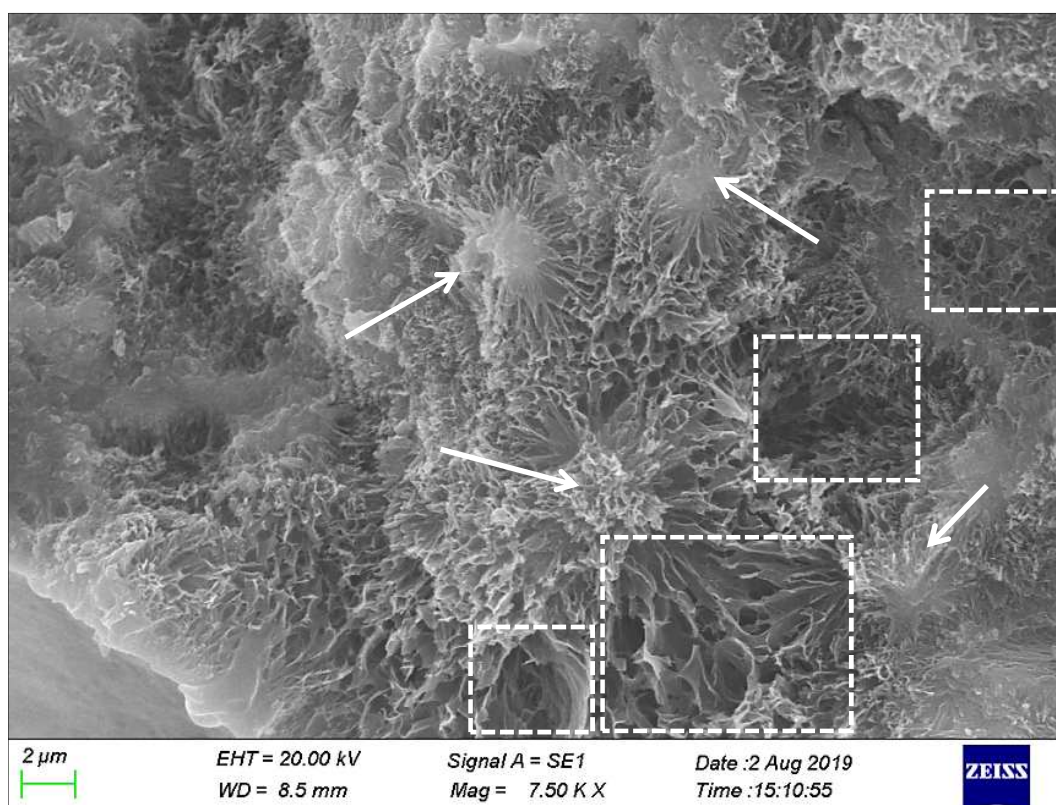
Mesmo que se considere o fato do C-S-H ter se contraído quando da secagem das amostras em estufa e na câmara de vácuo do MEV, é perceptível certo colapso na sua estrutura, já que se apresenta com aspecto mais poroso e “quebradiço” (detalhes marcados com retângulos na Figura 70), semelhante ao identificado por Lagerblad (2001), embora se tenha uma relação $\text{Ca/Si} = 1,5$.

Figura 69 – Espectros de EDS em amostra de fundo da U-9.



Fonte: O autor (2019).

Figura 70 – Grãos de cimento não hidratados envoltos em C-S-H (setas) e estrutura porosa entre grãos (destacados em retângulos).

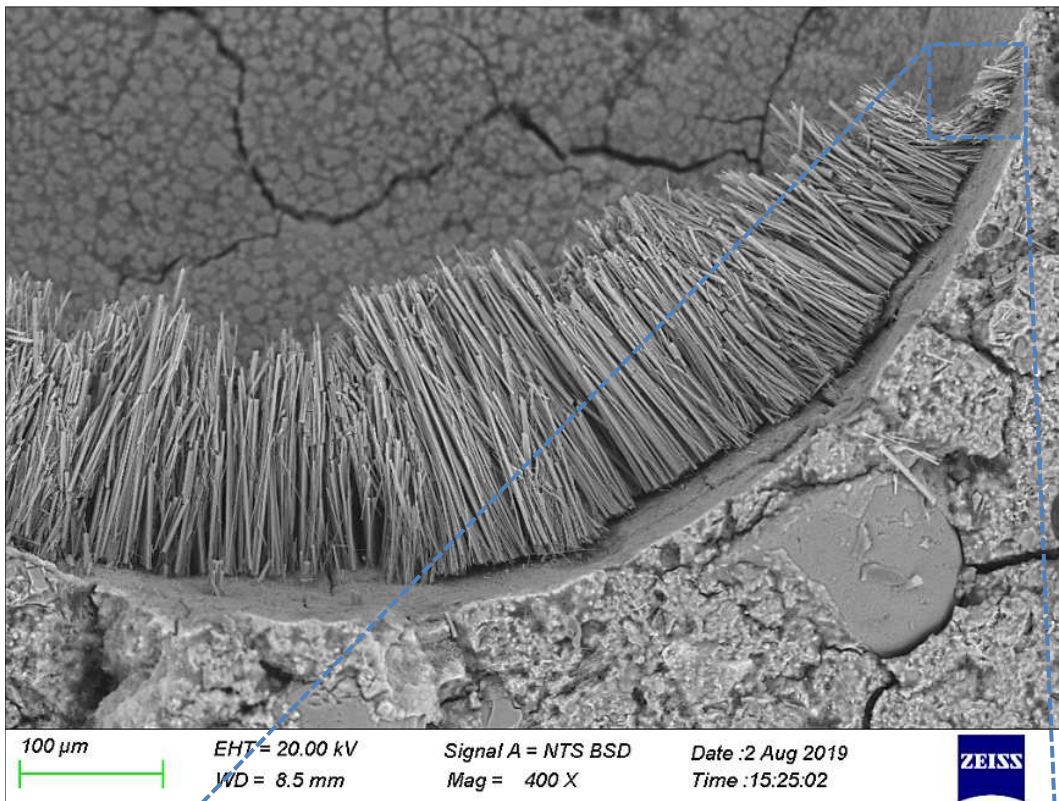


Fonte: O autor (2019).

Também em relação às amostras de fundo da U-9, foram observados aglomerados de etringita primária, e também etringita secundária, a exemplo do que já fora observado nas amostras de fundo da U-8.

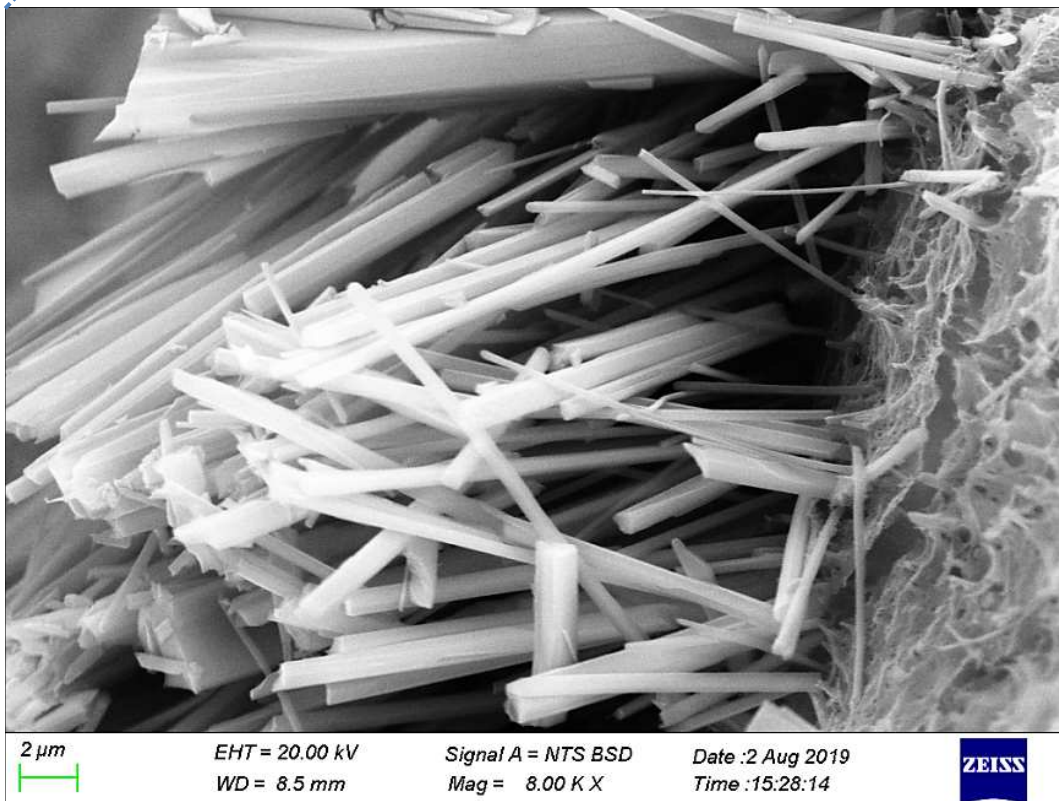
Estas formações são apresentadas na Figura 71 (e detalhe na Figura 72), ocupando parcialmente a superfície de um poro de 1,00 mm de diâmetro; e na Figura 73, cuja densa formação ocupou completamente o espaço de um poro de 0,25 mm, tendo esta “esfera” de etringitas consolidadas se desprendido da amostra no momento de sua preparação para o MEV.

Figura 71 – Existência de etringita primária em poro de 1,00 mm.



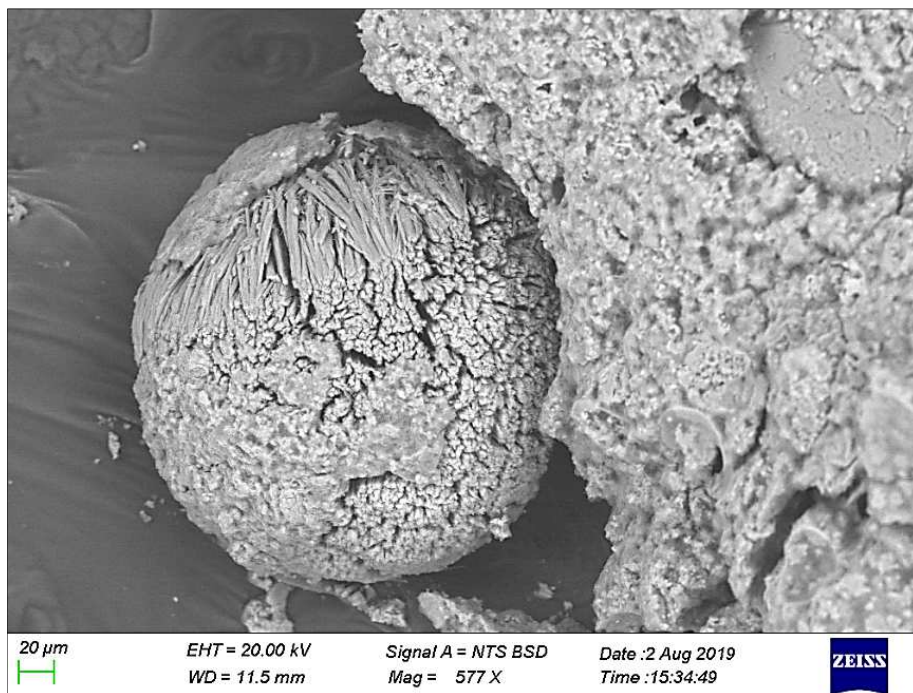
Fonte: O autor (2019).

Figura 72 – Detalhe das espículas de etringita.



Fonte: O autor (2019).

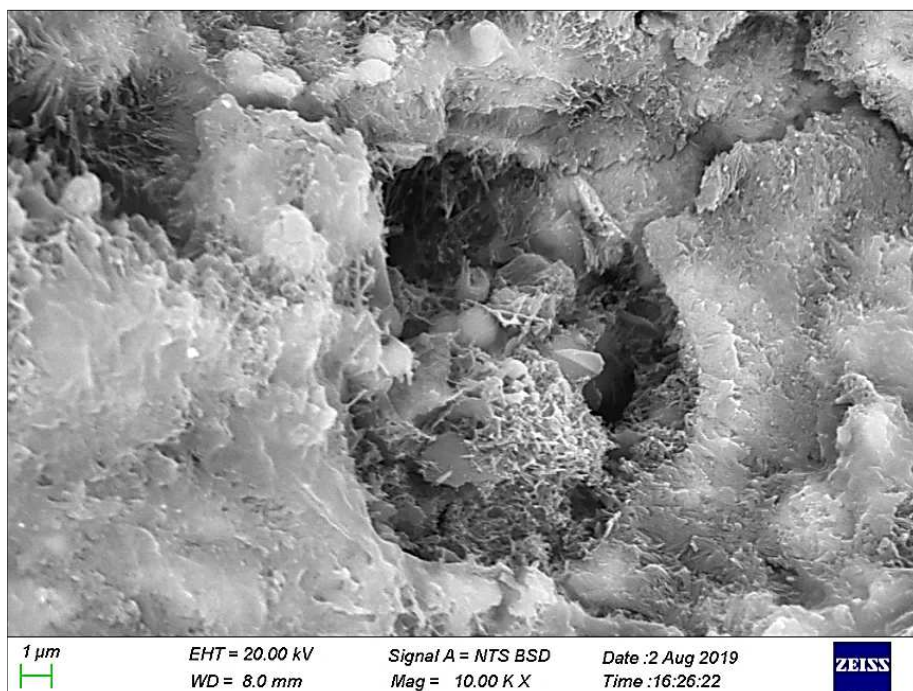
Figura 73 – Aglomeração de etringita secundária, formando uma esfera, em poro de 0,25 mm.



Fonte: O autor (2019).

Em outra amostra de fundo da U-9 (Figura 74), foram visualizadas formações esféricas com diâmetro aproximado de 1 μm, que sugerem tratar-se de partículas de cinza volante, no interior de um poro Ø 0,15 mm, em região circundada por grãos de cimento não hidratado coberto por C-S-H.

Figura 74 – Poro contendo partículas de cinza volante.



Fonte: O autor (2019).

Os materiais pozolânicos como cinza volante são compostos reativos cuja mistura com água e CaO produz C-S-H a temperaturas baixas e, assim, atuam como aglomerantes hidráulicos. A microestrutura das pastas de cimento com adições pozolânicas é semelhante às das pastas de cimento Portland puras, embora tenham menor teor de CH (Taylor, 1990).

Domone e Illston (2010) comentam que as partículas de cinza volante têm dimensões semelhantes às do cimento. Sua utilização no concreto tem como efeito geral um aumento na resistência a longo prazo em comparação com a mistura de cimento Portland equivalente, sem adições, sendo este ganho da ordem de 100 % após três meses, considerando uma substituição de 20% de cimento, em massa; além disso, também proporciona melhor empacotamento dos agregados no estado fresco, levando a uma menor porosidade no concreto endurecido, em especial na zona de transição pasta x agregado.

Mehta e Monteiro (2006) complementam ainda que em função do pequeno tamanho e da textura da cinza volante, seu uso torna possível reduzir o consumo de água no traço do concreto, e que sua reação com hidróxido de cálcio forma um produto com composição e propriedades semelhantes ao C-S-H, acompanhada por uma redução no volume total e no tamanho dos poros capilares, sendo este um efeito igualmente importante para o aumento da resistência do concreto.

6.6.3 Termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos na avaliação por termogravimetria estão apresentados na Figura 75.

Taylor (1990) comenta que a etringita perde água a aproximadamente 50 °C, o C-S-H perde água a 145 °C e o CH se decompõe aproximadamente a 370 °C.

Faria (2012) observou estudos de Payá *et al.*, que indicaram a desidratação do C-S-H ocorrendo à temperatura de 100 °C, e da etringita a 180 °C; de Dweck *et al.*, onde viu-se o C-S-H ser desidratado a aproximadamente 85 °C, a etringita a cerca de 135 °C (embora possam ocorrer na faixa de 50 °C a 200 °C), o CH sendo desidratado em temperaturas de 410 °C a 430 °C e carbonatos sendo decompostos entre 650 °C e 685 °C; e de Chaipanich e Nochaiya, que resultou em desidratação da etringita em torno de 80 °C e do C-S-H em torno de 110°C. Por fim, viu

em sua pesquisa que a desidratação da etringita e do C-S-H se deu entre 50 °C e 200 °C; que o CH se decompôs entre aproximadamente 330 °C e 440 °C, e que os carbonatos foram decompostos a cerca de 670 °C, existindo ainda perdas de água livre nas amostras em temperaturas inferiores a 50 °C.

Scrivener (2016) menciona que o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perde sua água em duas etapas: uma delas em torno de 100 °C a 140 °C para hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), e a outra entre 140 °C e 150 °C para anidridos (CaSO_4). O $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conforme Taylor (1990), corresponde à parcela de cimento não hidratado, e pode perder água a até 165 °C.

Em contrapartida, Scriverener (2016) discorre sobre a perda de água da etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) de forma diferente de outros autores, explicando que esta tem uma forma prismática hexagonal, cujas colunas octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ estão ligadas entre si por íons cálcio e hidróxido ($[\text{Ca}_6 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{6+}$ $[\text{3SO}_4^{2-} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]^{6-}$) e sulfato, e as moléculas de água estão localizadas na superfície externa das colunas. A água livre entre as colunas é perdida em torno de 100 °C, enquanto a água da desidroxilação do hidróxido de alumínio ocorre entre 200 °C e 400 °C, sendo a perda de massa principal a aproximadamente 260 °C.

Scrivener (2016) ainda cita que CH geralmente se decompõe entre 400 °C e 500 °C, dando origem a CaO e água, e que as modificações ocorridas entre 600 °C e 800 °C dizem respeito à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), para formar CaO e CO_2 , o qual é liberado para a atmosfera.

Para Taylor (1990), nas fases AFm (monossulfato) contendo ferro, a liberação de água molecular é completa a aproximadamente 250 °C.

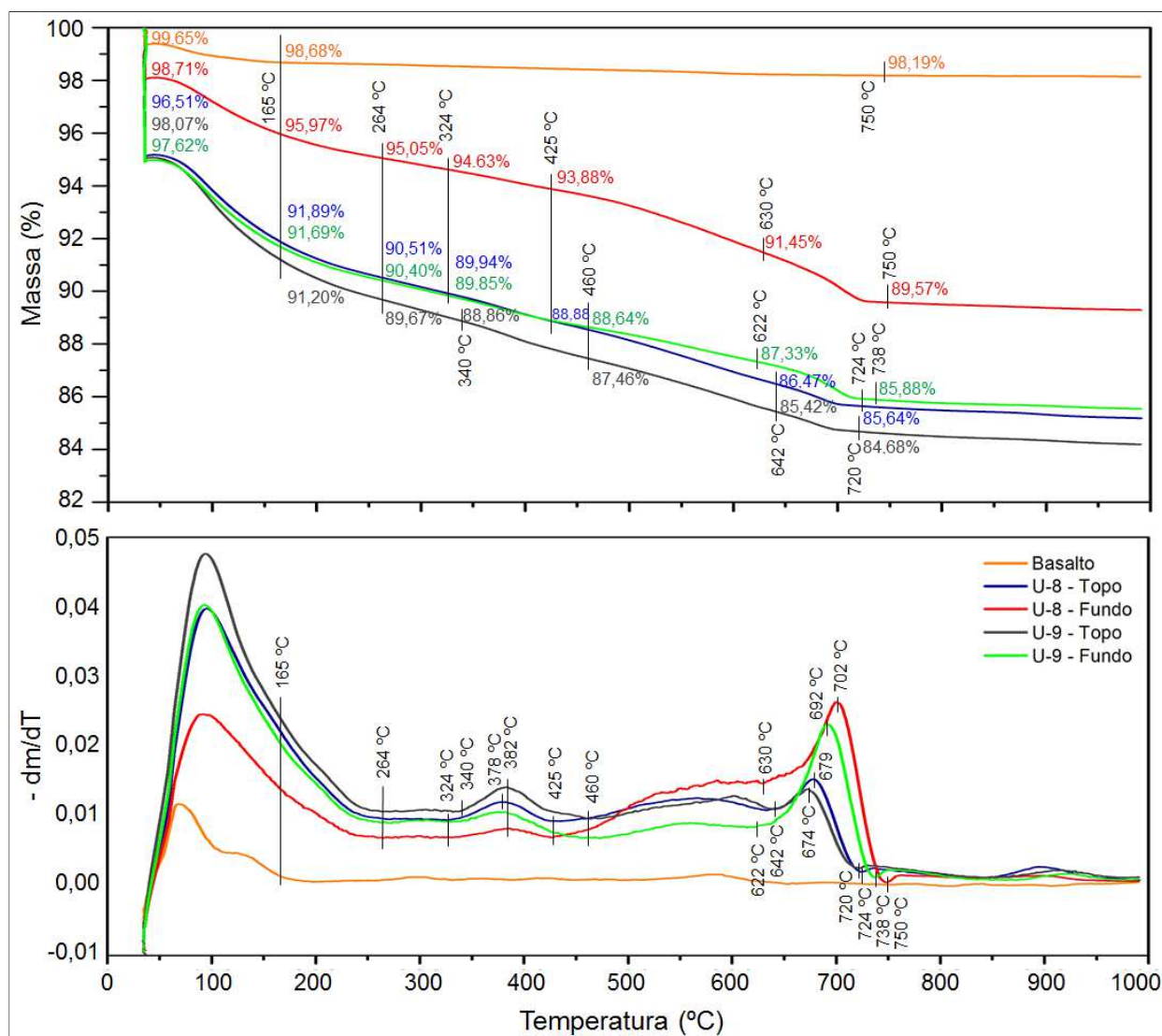
Desta forma, as perdas de massa foram calculadas considerando-se as faixas de temperatura elencadas na Tabela 10 e apresentadas na Figura 75, na qual se observam sobreposições parciais de temperaturas para perdas de massa de água livre, C-S-H e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 10 – Faixas de temperatura consideradas para avaliação da TG.

Elemento	Faixa de temperatura
H ₂ O livre; parcelas de etringita e de C-S-H	35 °C a 150 °C
CaSO ₄ • 2H ₂ O	100 °C a 165 °C
Fases AFt (etringita) e AFm (monossulfato)	200 °C a 400 °C
Hidróxidos	330 °C a 500 °C
Carbonatos	600 °C a 800 °C

Fonte: O autor (2019).

Figura 75 – Curvas de perda de massa.



Fonte: O autor (2019).

Assim, conforme Tabela 11, para as amostras “U-8 Topo”, “U-8 Fundo”, “U-9 Topo” e “U-9 Fundo”, respectivamente, tem-se entre 35 °C e 165 °C, perdas de massa de 4,62%, 2,74%, 6,87% e 5,93%, que correspondem à evaporação de água livre, frações de água combinada da etringita, do C-S-H e do CaSO₄ • 2H₂O.

Entre 165 °C e 264 °C ocorre a perda de água final das fases AFt e AFm, que correspondem, na mesma ordem anterior, à fração de 1,38%, 0,92%, 1,53% e 1,29%.

Ainda nesta sequência, na faixa de 324 °C a 460 °C (com picos de reações aos 378 e 382 °C) se verificam perdas de massa de 1,06%, 0,75%, 1,40% e 1,21%, que correspondem à desidroxilação do CH.

Em relação aos carbonatos, foi constatado início de perda de massa aos 642 °C, com final de reações aos 724 °C para a amostra “U-8 Topo” (pico aos 679 °C); aos 630 °C, com final de reações aos 750 °C para a amostra “U-8 Fundo” (pico aos 702 °C); aos 642 °C, com final de reações aos 720 °C para a amostra de topo da U-9 (pico aos 674 °C) e aos 622 °C, com final de reações aos 738 °C para a amostra de fundo da U-9 (pico aos 692 °C), que corresponderam a perdas de 0,83%, 1,88%, 0,74% e 1,45%, respectivamente nesta mesma sequência.

Para o basalto, se verifica perda de massa de 0,35% durante a primeira hora do ensaio, em temperatura constante de 35 °C; e outros 0,97% até os 165 °C, quando se finaliza a perda de massa relacionada à água livre. Após isso, até os 750 °C, são perdidos 0,49% de massa, decorrente de quebra de moléculas de oxigênio, não havendo outras perdas de massa de interesse.

Tabela 11 – Perdas de massa total das amostras (%).

Amostra	Faixas de temperatura			
	35 °C a 165 °C (H ₂ O, AFt, C-S-H, CaSO ₄)	165 °C a 264 °C (AFt, AFm)	324 °C a 460 °C (hidróxidos)	622 °C a 750 °C (carbonatos)
U-8 Topo	4,62	1,38	1,06	0,83
U-8 Fundo	2,74	0,92	0,75	1,88
U-9 Topo	6,87	1,53	1,40	0,74
U-9 Fundo	5,93	1,29	1,21	1,45

Fonte: O autor (2019).

Entretanto, considerando-se que estas amostras são compostas por 32,5% de agregados miúdos (areia fina e pó de basalto) e 67,5% de aglomerantes (cimento e cinza volante), os valores acima foram recalculados de forma a se obter as perdas de massa equivalentes para amostras compostas unicamente por pasta de cimento, conforme Tabela 12.

Tabela 12 – Perdas de massa equivalente para amostras de pasta de cimento (%).

Amostra	Faixas de temperatura			
	35 °C a 165 °C (H ₂ O, AFt, C-S-H, CaSO ₄)	165 °C a 264 °C (AFt, AFm)	324 °C a 460 °C (hidróxidos)	622 °C a 750 °C (carbonatos)
U-8 Topo	6,85	2,05	1,57	1,23
U-8 Fundo	4,06	1,36	1,11	2,79
U-9 Topo	10,18	2,27	2,07	1,10
U-9 Fundo	8,79	1,91	1,79	2,15

Fonte: O autor (2019).

De acordo com Scrivener (2016), a massa de água perdida por evaporação na faixa de temperatura correspondente ao CH pode ser usada para se calcular a massa de portlandita presente na amostra, com base nas respectivas massas moleculares da água (18 g/mol) e da portlandita (74 g/mol), a partir da equação:

$$Ca(OH)_2, \text{calculado} = \frac{\text{Perda de massa de } Ca(OH)_2 \cdot \text{massa molecular de } Ca(OH)_2}{\text{massa molecular de } H_2O}$$

de onde se obtém:

Tabela 13 – Perdas de massa entre 324 °C e 460 °C e massa calculada de hidróxido de cálcio, estimadas para amostras de pasta de cimento.

Amostra	Perda de massa (%)	Massa de Ca(OH) ₂ (%)
U-8 Topo	1,57	6,46
U-8 Fundo	1,11	4,57
U-9 Topo	2,07	8,53
U-9 Fundo	1,79	7,37

Fonte: O autor (2019).

A massa de CaCO_3 pode ser estimada de forma análoga à massa de portlandita, considerando-se as respectivas massas molares de 100 g/mol para o carbonato de cálcio, e 44 g/mol para o CO_2 , ou seja:

$$\text{CaCO}_{3,\text{calculado}} = \frac{\text{Perda de massa de CaCO}_3 \cdot \text{massa molecular de CaCO}_3}{\text{massa molecular de CO}_2}$$

então se tem:

Tabela 14 – Perdas de massa entre 622 °C e 750 °C e massa calculada de carbonato de cálcio, estimadas para amostras de pasta de cimento.

Amostra	Perda de massa (%)	Massa de CaCO_3 (%)
U-8 Topo	1,23	2,80
U-8 Fundo	2,79	6,33
U-9 Topo	1,10	2,49
U-9 Fundo	2,15	4,88

Fonte: O autor (2019).

Das tabelas acima, se verifica que as amostras de fundo apresentaram perdas de hidróxidos menores no ensaio de termogravimetria do que as amostras de topo da mesma região, sugerindo desta forma que as amostras das regiões inferiores, de modo relativamente combinado, já haviam perdido os hidróxidos durante o processo de lixiviação, ou que estes hidróxidos foram convertidos em carbonatos, indicando que os fluxos internos são mais expressivos nas regiões inferiores, ao passo que as regiões superiores estão mais preservadas.

Simultaneamente, a amostras de fundo apresentam maior perda massa relacionada a carbonatos, compatíveis com as observações no DRX, corroborando assim o entendimento de que a dissolução de CH por lixiviação levou ao rearranjo de íons, formando-se tais carbonatos na presença de CO_2 livre nas águas de infiltração (MEHTA e MONTEIRO, 2006; NEVILLE e BROOKS, 2013),

Entretanto, ao se analisar os gráficos de análise química das águas, se observa que o teor de carbonatos é maior no DTJ-U-012, localizado na U-9, embora a maior vazão corresponda ao DTJ-U-004, localizado na U-8, de tal forma que se entende que os carbonatos da U-8 estão mais protegidos no interior da estrutura, ou seja, menos sujeitos ao fluxo de água, diferentemente dos carbonatos da U-9, que são carreados.

Das diferenças observadas (hidróxidos x carbonatos; amostras de topo x amostras de fundo; U-8 x U-9), deduz-se haver certo zoneamento entre camadas de concretagem, existindo assim regiões porosas interconectadas (motivo da maior vazão no DTJ-U-004) e regiões sem (ou com menores) interconexões, nas quais os carbonatos se formam em menor quantidade, ou se formam, mas não são inteiramente transportados para o meio externo.

Caso a interconexão dos caminhos de percolação seja homogênea em toda a massa, e tendo em vista a carga hidráulica atuando a jusante, é de se esperar que os teores de compostos dissolvidos e os resultados de análise via TG tendam à igualdade, ainda que as massas dissolvidas sejam diferentes como consequência das dimensões dos vazios (seções transversais de fluxo) e respectivas vazões.

7 CONCLUSÕES

Neste capítulo são expostas as conclusões que derivam dos diferentes estudos realizados ao longo deste trabalho. Estas conclusões são divididas em conclusões gerais e em conclusões específicas, correspondendo aos objetivos inicialmente propostos.

De forma geral pode-se concluir que a degradação por lixiviação no concreto de enchimento da Casa de Força tem efeitos localizados, delimitados às zonas de influência de três drenos (DTJ-U-004, DTJ-U-008 e DTJ-U-012) que correspondem às maiores vazões de percolação.

Com relação aos objetivos específicos pode-se concluir que:

- a) Em relação às dissoluções, foram observados maiores teores de compostos no período de 1984 a 1990, e estabilização de patamares nos últimos 12 anos. A comparação dos valores de pH, dureza total e concentrações de carbonato, bicarbonato, sódio, potássio e cálcio entre águas naturais e águas de infiltração mostra que o processo de lixiviação ainda ocorre, embora tenda à diminuição no futuro, como já acontece em relação aos teores de sulfato e cloreto, que não se alteram com a passagem do fluxo de água no interior da estrutura de concreto;
- b) Estima-se que a perda de cálcio acumulada entre 1984 e jun/2019 equivalha a 3,4% do total de cálcio existente na região passível de ser afetada do concreto de enchimento, o que corresponde a 17% do valor tido como admissível de perda quando do início dos estudos, em 1984; isto representa também 1,03% do cálcio existente no volume total desta estrutura;
- c) As deformações registradas pelo extensômetro EM-U-022 são resultado da existência de zona fraturada preenchida com argila na fundação da estrutura, não havendo recalques que possam ser atribuídos aos efeitos da lixiviação nesta região;
- d) Sabendo-se que o processo de lixiviação acarreta aumento de porosidade e de permeabilidade, mas que por outro lado, o carreamento de sólidos dissolvidos pode converter-se em colmatação de poros e caminhos de percolação, entende-se que, o fenômeno

encontra-se atualmente num estágio de equilíbrio entre dissoluções e depósitos, o que é caracterizado pelas vazões relativamente constantes ao longo de todo o período de monitoramento;

- e) Os ensaios de compressão mostraram resistências entre 23 e 36 MPa, que na média correspondem ao triplo da resistência especificada em projeto, de tal forma que eventuais alterações locais são compensadas pelo comportamento monolítico da estrutura, não representando riscos à segurança;
- f) Os ensaios com DRX não indicaram a existência de CH, C-S-H e etringita, embora estes tenham sido observados no MEV, fato que se atribui à pequena fração de cimento no traço do concreto, o que é confirmado pelas pequenas perdas de massa vistas no ensaio de TG;
- g) Da análise conjunta entre ensaios químicos de águas de percolação, e avaliações por DRX, MEV e TG, verifica-se que existe zoneamento nas camadas de concretagem, com vazios não plenamente interconectados através de toda a estrutura da fundação, o que justifica as diferenças observadas nas amostras.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo da pesquisa, foram observadas algumas lacunas de conhecimento. Assim, em trabalhos que venham a ser desenvolvidos futuramente, sugere-se:

- a) Estudar a relação entre as propriedades mecânicas e a duração do processo de lixiviação;
- b) Comparar as propriedades físicas e microestruturais de argamassas de cimento e de concreto em estágios pré e pós-lixiviação;
- c) Avaliar o comportamento à flexão e ao cisalhamento do concreto lixiviado.

REFERÊNCIAS

1. ANDRADE, C; REBOLLEDO, N. **Generic Modeling of Propagation of Reinforced Concrete Damage**. Springer International Publishing, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2_251>. Acesso em: 17 mai 2017.
2. ARRIBAS, I.; VEGAS, I.; GARCÍA, V.; VILLA, R. V.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; FRÍAS, M. **The deterioration and environmental impact of binary cements containing thermally activated coal mining waste due to calcium leaching**. Journal of Cleaner Production, v. 183, p. 887-897, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.127>>. Acesso em: 17 mai 2019.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5739:2018** - Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. São Paulo, 2018.
4. _____. **NBR 7680-1:2015** - Concreto - Extração, preparo, ensaio e análise de testemunhos de estruturas de concreto - Parte 1: Resistência à compressão axial. São Paulo, 2015.
5. BABAAHMADI, A.; TANG, L.; ABBAS, Z.; MÅRTENSSON, P. **Physical and Mechanical Properties of Cementitious Specimens Exposed to an Electrochemically Derived Accelerated Leaching of Calcium**. International Journal of Concrete Structures and Materials, v. 9, nº3, p. 295–306, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40069-015-0108-5>>. Acesso em: 17 mai 2019.
6. BANGERT, F.; GRASBERGER, S.; KUHL, D.; MESCHKE, G. **Environmentally induced deterioration of concrete: physical motivation and numerical modeling**. Engineering Fracture Mechanics, v. 70, p. 891–910, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00156-X)>. Acesso em: 05 jun 2017.
7. BELLÉGO, C. L.; PIJAUDIER-CABOT, G.; GÉRARD, B.; DUBÉ, J. F.; MOLEZ, L. **Coupled Mechanical and Chemical Damage in Calcium Leached Cementitious Structures**. Journal of Engineering Mechanics, v. 129, p. 333-341, 2003. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290733-9399%282003%29129%3A3%28333%29>>. Acesso em: 17 mai 2017.
8. BENGTTSSON, F. **Effect of leaching on compressive strength of cement mortar**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Estrutural e Tecnologia da Construção. Chalmers University of Technology. Gothenburg, Suécia, 2017. Disponível em: <<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/250314/250314.pdf>>. Acesso em: 07 mai 2019.
9. BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química geral**. Volume 2. 2ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986.
10. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS 518/2004**. Brasília, 2005a. Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em 25 jul 2019.

11. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Resolução RDC 274, de 22 de setembro de 2005**. Regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Brasília, 2005b. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_274_2005.pdf/19d98e61-fa3b-41df-9342-67e0167bf550>. Acesso em 25 jul 2019.
12. CHOI, Y. S.; CHOI, S. Y.; KIM, I. S.; YANG, E. I. **Experimental study on the structural behavior of calcium-leaching damaged concrete members**. Magazine of Concrete Research, v. 70, p. 1102–1117, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00297>>. Acesso em: 14 mai 2019.
13. COLLEPARDI, M. **A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete**. Cement and Concrete Composites, v. 25, p. 401-407, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00080-X)>. Acesso em: 10 jul 2019.
14. DOMONE, P.; ILLSTON, J. **Construction Materials – Their Nature and Behaviour**. 4ª ed. Abingdon (Inglaterra): Taylor & Francis e-Library, 2010. Disponível em <http://www.mu.edu.et/iphc/images/liblary/Heritage/Construction_Materials/Construction_Materials_4th_editionPeter_Domone_and_John_Illston.pdf>. Acesso em: 04 jul 2019.
15. MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT. **Banco de dados de rochas e minerais**. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/>>. Acesso em 14 ago 2019.
16. EKSTRÖM, T. **Leaching of concrete: experiments and modeling**. Division of Building Materials, LTH, Lund University, 2001. Disponível em <<https://portal.research.lu.se/portal/files/4827018/1766469.pdf>>. Acesso em: 14 mai 2019.
17. EKSTRÖM, T. **Leaching of concrete: the leaching process and its effects**. Division of Building Materials, LTH, Lund University, 2003. Disponível em <<http://lup.lub.lu.se/search/ws/files/4900903/1398175.pdf>>. Acesso em: 14 mai 2019.
18. FARIA, E. F. **Concretos autoadensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (ecat) de refinarias de petróleo**. Tese (doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.
19. FORSTER, A. M.; SZADURSKI, E. M.; BANFILL, P. F. G. **Deterioration of natural hydraulic lime mortars, I: Effects of chemically accelerated leaching on physical and mechanical properties of uncarbonated materials**. Construction and Building Materials, v. 72, p. 199–207, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.015>>. Acesso em: 17 mai 2017.
20. GAITERO, J. J.; CAMPILLO, I.; GUERRERO, A. **Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles**. Cement and Concrete Research, v. 38, p. 1112–1118, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.021>>. Acesso em: 09 mai 2019.

21. GOÑI, S.; FRÍAS, M.; VILLA, R. V.; VEGAS, I. **Decalcification of activated paper sludge – fly ash - Portland cement blended pastes in pure water.** *Cement & Concrete Composites*, v. 40, p. 1–6, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.04.002>>. Acesso em: 20 mai 2019.
22. HAGA, K.; SUTOU, S.; HIRONAGA, M.; TANAKA, S.; NAGASAKI, S. **Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste.** *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1764–1775, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.034>>. Acesso em: 17 mai 2017.
23. HAN, F.; LIU, R.; YAN, P. **Effect of fresh water leaching on the microstructure of hardened composite binder pastes.** *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 630–636, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.019>>. Acesso em: 17 mai 2017.
24. HARTWICH, P.; VOLLPRACHT, A. **Influence of leachate composition on the leaching behaviour of concrete.** *Cement and Concrete Research*, v. 100, p. 423–434, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.002>>. Acesso em: 20 mai 2019.
25. HEWLETT, P. **Lea's chemistry of cement and concrete** (4^a Ed.). Butterworth-Heinemann, 2003.
26. HU, J. **Carbonization and calcium leaching-induced deterioration of concrete in dams: field inspection and microstructural investigation.** *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/19648189.2018.1498809>>. Acesso em: 14 mai 2019.
27. ITAIPU Binacional. **Casa de força – Unidades 7, 8, 9 e 9A – Escavação final – Planta e seções.** Documento nº 4311-DC-07009-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1979a.
28. _____. **Relatório Técnico RT-10/79.** Documento nº 2160-54-15548-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1979b.
29. _____. **Relatório Técnico RT-11/79.** Documento nº 2160-54-15549-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1979c.
30. _____. **Relatório Técnico RT-12/79.** Documento nº 2160-54-15550-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1979d.
31. _____. **Perfil de instalação de extensômetros de hastes.** Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1980a.
32. _____. **Relatório Técnico RT-01/80.** Documento nº 2160-54-15551-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1980b.
33. _____. **Tratamento das fundações – Unidades 8 e 9 – Cortinas de injeção e drenagem – Plantas e seção típicas.** Documento nº 4312-DC-07042-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1981.

34. _____. **Cortina de impermeabilização do concreto de preenchimento da fundação da casa de força – Utilização de calda de cimento e resina epóxica – Relatório final – Outubro/82.** Documento nº 4312-50-01751-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1982a.
35. _____. **Água de infiltração do concreto de enchimento da casa de força – Dezembro/82.** Documento nº 4312-50-01752-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1982b.
36. _____. **Casa de força – Análise do concreto de enchimento da fundação das unidades do leito do rio – Relatório técnico.** Documento nº 4306-50-07028-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1984.
37. _____. **Lixiviação no concreto de enchimento da fundação da casa de força.** Documento nº 4300-50-07070-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 1991.
38. _____. **Usina Hidrelétrica de Itaipu - Aspectos de Engenharia.** Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2009.
39. _____. **Traços de concreto / amostras / resultados de ensaios.** Laboratório de Tecnologia do Concreto. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2018a.
40. _____. **Board 2018 - Relatório da junta de consultores civis.** Documento nº 8010-50-00037-P. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2018b.
41. _____. **Resultados de ensaios de resistência à compressão – concreto de enchimento – U8 e U9.** Laboratório de Tecnologia do Concreto. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2018c.
42. _____. **Sistema de Maquete Eletrônica.** Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2019a.
43. _____. **Relatórios de ensaios químicos.** Laboratório de Tecnologia do Concreto. Itaipu Binacional, Foz do Iguaçu, 2019b.
44. JEBLI, M.; JAMIN, F.; GARCIA-DIAZ, E.; EI OMAIRI, M.; EI YOUSOUFI, M. S. **Influence of leaching on the local mechanical properties of an aggregate-cement paste composite.** Cement and Concrete Composites. In press, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.001>>. Acesso em: 07 mai 2019.
45. JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. **Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete.** Cement and Concrete Research, v. 78, p. 71-78, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>>. Acesso em: 07 mai 2019.
46. KESHU, W.; LIN, L.; QIONG, X.; WEI, S. **Spatial Distribution of the Increased Porosity of Cement Paste due to Calcium Leaching.** Journal of Wuhan University of Technology-Mater, p. 735-744, 2015. Disponível em: <[doi: 10.1007/s11595-015-1221-7](https://doi.org/10.1007/s11595-015-1221-7)>. Acesso em: 17 mai 2017.

47. LAGERBLAD, B. **Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions.** Swedish Cement and Concrete Research Institute, 2001. Disponível em: <<https://www.skb.com/publication/18731/TR-01-27.pdf>>. Acesso em: 20 mai 2019.
48. MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concrete – Microstructure, properties and materials.** New York: McGraw-Hill, 2006.
49. MELO, S. K. **Estudo da formação de etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2010. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4464>>. Acesso em 19 ago 2019.
50. MÖRSCHBÄCHER, A. P.; SILVA, A. M.; SOUZA, C. F. V. **Determinação do teor de sódio, potássio e cálcio em amostras de água mineral comercializadas no vale do Taquari, RS.** Destaques Acadêmicos, v. 7, nº 4. Universidade do Vale do Taquari. Lageado, 2015. Disponível em <univates.br/revistas/index.php/destaques/article/download/507/499>. Acesso em 25 jul 2019.
51. MOTOKI, A. **Descrição petrográfica de rochas ígneas.** Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://motoki5.tripod.com>>. Acesso em 15 ago 2019.
52. NAKARAI, K.; ISHIDA, T.; MAEKAWA, K. **Modeling of Calcium Leaching from Cement Hydrates Coupled with Micro-Pore Formation.** Journal of Advanced Concrete Technology, v. 4, p. 395-407. Tokio, 2006. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jact/4/3/4_3_395/_pdf>. Acesso em: 17 mai 2017.
53. NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto.** Tradução de Cremonini, R. A. Porto Alegre: Bookman, 2013.
54. PATEL, R. A.; PERKO, J.; JACQUES, D.; SCHUTTER, G.; YE, G.; BREUGEL, V. B. **A three-dimensional lattice Boltzmann method based reactive transport model to simulate changes in cement paste microstructure due to calcium leaching.** (2018). Construction and Building Materials, v. 166, p. 158–170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.114>>. Acesso em: 16 mai 2019.
55. PORTUGAL. Ministério da Saúde. Departamento de Saúde Pública. Nota técnica. **Água destinada ao consumo humano. Riscos para a saúde humana resultantes da exposição a sulfatos.** Lisboa, 2010. Disponível em: <<https://www.dgs.pt/delegado-de-saude-regional-de-lisboa-e-vale-do-tejo/programas--projetos--grupos-tecnicos/saude-ambiental/aguas-para-consumo-humano/notas-tecnicas/sulfatos-pdf.aspx>>. Acesso em: 25 jul 2019.
56. PHUNG, Q. T.; MAES, N.; JACQUES, D.; PERKO, J.; SCHUTTER, G.; YE, G. **Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching.** Construction and Building Materials, v. 115, p. 179–192, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.049>>. Acesso em: 05 jun 2017.

57. ROSENQVIST, M.; BERTRON, A.; FRIDH, K.; HASSANZADEH, M. **Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water: Chemical and mineralogical characterization**. Cement and Concrete Research, v. 92, p. 110–120, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.012>>. Acesso em: 05 jun 2017.
58. ROSENQVIST, M.; PHAM, L. W.; TERZIC, A.; FRIDH, K.; HASSANZADEH, M. **Effects of interactions between leaching, frost action and abrasion on the surface deterioration of concrete**. Construction and Building Materials, v. 149, p. 849–860, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.137>>. Acesso em: 24 mai 2019.
59. SAITO, E. **Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em canais de corrida e carros torpedo e determinação dos mecanismos de desgaste**. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.
60. SCRIVENER, K. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious Materials**. Boca Raton (EUA): Taylor & Francis, 2016.
61. TAN, Y. Q.; SMMITH, J. V.; LI, C. Q.; DAUTH J. **Calcium leaching of a concrete tunnel lining under aggressive groundwater conditions**. Proceedings of the World Tunnel Congress 2017 – Surface challenges – Underground solutions. Bergen, Norway, 2017. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/318487443>>. Acesso em: 03 mai 2019.
62. TANG, Y. J.; ZUO, X. B.; HE, S. L.; AYINDE, O.; YIN, G. J. **Influence of slag content and water-binder ratio on leaching behavior of cement pastes**. Construction and Building Materials, v. 129, p. 61–69, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.003>>. Acesso em: 17 mai 2017.
63. TANG, Y. J.; ZUO, X. B.; YIN, G. J.; DAVOUDI, H.; LI, X. N. **Influence of calcium leaching on chloride diffusivity in cement-based materials**. Construction and Building Materials, v. 174, p. 310–319, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.112>>. Acesso em: 10 mai 2019.
64. TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Londres: Academic Press, 1990.
65. TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. **Delayed ettringite formation**. Cement and Concrete Research, v. 31, p. 683-693, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00466-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00466-5)>. Acesso em: 10 jul 2019.
66. TRÄGÅRDH, J.; LAGERBLAD, B. **Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water**. Technical report TR-98-11. Swedish Cement and Concrete Research Institute. Suécia, 1998. Disponível em: <https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:30007157>. Acesso em: 17 mai 2017.

67. ULM, F. J.; LEMARCHAND, E.; HEUKAMP, F. H. **Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales**. Engineering Fracture Mechanics, v. 70, p. 871–889, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(02\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(02)00155-8)>. Acesso em: 17 mai 2017.
68. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – ESCOLA POLITÉCNICA DA USP. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo, 2019. Disponível em <http://www.pha.poli.usp.br/LeArq.aspx?id_arq=1802>. Acesso em 25 jul 2019.
69. WONG, S. F.; CHUI, P. C. **An accelerated leaching test for cement mortar**. 28th Conference on Our World in Concrete & Structures. Singapura, 2003. Disponível em: <http://www.cipremier.com/e107_files/downloads/Papers/100/28/100028066.pdf>. Acesso em: 17 mai 2017.
70. YANG, H.; JIANG, L.; ZHANG, Y.; PU, Q.; XU, Y. **Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments**. Construction and Building Materials, v. 29, p. 88–96, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.031>>. Acesso em: 17 mai 2017.