

Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato

A. P. Brandão Capraro^{1*}, M. H. F. de Medeiros¹, J. H. Filho², M. O. G. P. Bragança³, K. F. Portella³, I. C. de Oliveira⁴.

Autor de contato*: anapcapraro@gmail.com

DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i1.142>

Recebido: 30/06/2016 | Aceito: 16/02/2017 | Publicado: 31/05/2017

RESUMO

O presente trabalho, desenvolvido no âmbito do Programa de P&D ANEEL, projeto 6491-0301/2013, tem por objetivo avaliar como diferentes teores de contaminação por sulfetos interferem nas características microestruturais e mecânicas de pastas, quando estas são submetidas a duas diferentes condições de exposição: ciclo de molhagem e secagem e tanque aerado. Para a análise do mecanismo deteriorante foram avaliadas quatro séries de pastas, uma referência e três contaminadas por enxofre, por meio de ensaios no estado fresco (consistência e massa específica) e endurecido (resistência à compressão axial e a tração na flexão, variação dimensional e DRX). Ao final do período estudado (84 dias) notou-se que os ensaios auxiliaram no entendimento do mecanismo, mas que este ainda estaria em um estágio inicial.

Palavras-chave: contaminação por sulfetos; mecanismo deteriorante; exposição ambiental; estágio inicial.

Citado como: A. P. Brandão Capraro, M. H. F. de Medeiros, J. H. Filho, M. O. G. P. Bragança, K. F. Portella, I. C. de Oliveira (2017). “*Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato*”, Revista ALCONPAT, 7 (2), pp. xxx-xxx, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i1.142>

¹ PPGECC. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil.

² CCET. Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB), Brasil.

³ LACTEC. Institutos Lactec.

⁴ COPEL. Companhia Paranaense de Energia Elétrica, Brasil.

Informação Legal

Revista ALCONPAT é uma publicação da Associação Latino-americana Controle de Qualidade, Recuperação Patologia e Construção, Internacional, A. C., Km. 6, antiga carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Website: www.alconpat.org

Editor: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de direitos ao No. 04-2013-011717330300-203 uso exclusivo, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional do Direito de Autor. Responsável pela atualização mais recente deste número, ALCONPAT Unidade Computing, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antiga carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

A reprodução total ou parcial do conteúdo e imagens publicadas sem autorização prévia do ALCONPAT Internacional A.C é proibida.

Qualquer discussão, incluindo a réplica dos autores, serão publicados na primeira edição do 2018, desde que a informação é recebida antes do encerramento da terceira edição de 2017.

Internal Sulphate Reaction (ISR) as degradation of the cement matrix: behavior of pastes dosed with different amounts of contamination by sulfate

ABSTRACT

The present work, developed in the scope of the R&D Program of ANEEL, project 6491-0301/2013, aims to evaluate how different levels of sulfide contamination interfere with the microstructural and mechanical characteristics of the cement pastes when they are submitted to two exposure conditions: wetting and drying cycle and aerated tank. For an analysis of the deteriorating mechanism, four series of cement pastes, one reference and three contaminated by sulfur, were evaluated by non-fresh tests (consistency and specific mass) and resistance (axial compression and flexural tensile strength, dimensional variation and XRD). At the end of the study period (84 days) it was noted that the auxiliary assays did understand the mechanism but that it would still be at an early stage.

Keywords: contamination by sulfides; deteriorating mechanism; environmental exposure; initial stage.

Reacción Sulfática Interna (RSI) como degradación de la matriz cementante: comportamiento de pastas dosificadas con diferentes concentraciones de contaminación por sulfato

RESUMEN

El presente trabajo, desarrollado en el ámbito del Programa de P&D ANEEL, proyecto 6491-0301/2013, tiene el objetivo de evaluar cómo las diferentes concentraciones de contaminación por sulfuros interfieren en las características microestructurales mecánicas de mezclas, cuando son sometidas a dos diferentes condiciones de exposición: ciclo de humectación y secado en tanque aireado. Para el análisis del mecanismo de deterioro fueron evaluadas cuatro series de mezclas, un patrón y tres contaminadas por Azufre, por medio de ensayos en estado fresco (consistencia y peso específico) y en estado endurecido (resistencia a la compresión axial y la tracción en la flexión, variación dimensional y DRX). Al final del período estudiado (84 días) se notó que los ensayos apoyaron el entendimiento del mecanismo, pero que aún se encuentra en una fase.

Palabras clave: contaminación por sulfuros; mecanismo de deterioro; exposición ambiental; estado inicial.

1. INTRODUÇÃO

O ataque interno de sulfatos no concreto, conhecido também como reação sulfática interna (RSI), é um campo de estudos relativamente novo, ainda mais quando comparado a mecanismos de deterioração como a reação álcali-agregado (RAA) e até mesmo ao ataque externo de sulfatos (CASANOVA et al., 1997; CENTURIONE et al., 2003; PEREIRA et al., 2014). Os estudos específicos nessa área começaram a surgir no início dos anos 80 na Europa e América do Norte (KHELIL, 2014).

Os mecanismos de degradação em estruturas de concreto, que contenham agregados contaminados, são causados inicialmente pelo fenômeno de oxidação do sulfeto mineral na presença de umidade. Esse processo, em água, é responsável pela formação de produtos solúveis, o sulfato de ferro e o ácido sulfúrico. Para formação desses produtos é indispensável a presença de oxigênio e umidade no ambiente, como indica a (1) (CZEREWKO e CRIPPS, 1999).



A reação de oxidação gera variações volumétricas e fissurações no concreto, justamente pela tensão interna causada pela formação dos novos produtos, os quais possuem volume superior ao volume do sulfeto mineral que lhes originou. Além disso, os produtos gerados por esse fenômeno reagem com os compostos do cimento, aluminato tricálcico (C₃A), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), formando novos compostos cristalinos hidratados, como a gipsita (CaSO₄.2H₂O) e a etringita (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) (CENTURIONE et al., 2003; COUTINHO 2001; PEREIRA et al., 2014).

Os principais fatores intervenientes sobre o processo de oxidação são: concentração de oxigênio, presença de umidade, superfície específica do sulfeto mineral, teor de ferro contido no sulfeto, presença de bactérias, temperatura do ambiente, morfologia do sulfeto e pH do sistema (GOMIDES, 2009).

O uso de agregados contaminados por sulfetos em estruturas de concreto não é recomendado. Hasparyk et al. (2003), por exemplo, julgam os agregados contendo sulfetos como materiais inadequados para o emprego em estruturas de concreto. Entretanto, em alguns casos o emprego destes materiais se faz necessário, seja por escassez de recursos considerados mais apropriados ou por uma questão de custo. Assim sendo, existem normatizações que estabelecem limites máximos de contaminação por SO₃ para o uso em estruturas de concreto. Duas normatizações, internacionalmente difundidas, são:

- Instituto Americano de Concreto – ACI 201 (1991) – estabelece como limite 0,5% de SO₃ com relação ao peso total de agregado;
- Norma francesa AFNOR NF P 18-541 (1997) – estabelece, para concretos hidráulicos, o limite máximo de enxofre (S) expresso em SO₃ de 1% ou 0,75% de pirita (FeS₂) em relação à massa de agregado.

A norma brasileira, NBR 7211 (2009), estabelece um limite de SO₄²⁻, de todos os constituintes do concreto (água, agregados, cimento, adições e aditivos químicos), com relação à massa total da mistura, igual a 0,2%.

Com base nas informações disponíveis no meio técnico, avaliou-se por meio de um estudo experimental, como a aplicação de diferentes teores de contaminação por sulfetos interfere nas características microestruturais, físicas e mecânicas de pastas cimentícias.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Considerando os fatores citados por Gomides (2009) para a ocorrência do RSI, optou-se pela exposição dos materiais a duas diferentes condições de exposição ambiental. O objetivo foi avaliar até que ponto o ataque é influenciado pela presença de oxigênio e de umidade.

As duas condições de exposição empregadas no estudo foram:

- I. Tanque com solução aquosa continuamente aerada: Os materiais foram submetidos a uma submersão total e continua em um tanque com água aerada constantemente.
- II. Ciclo de molhagem e secagem: os corpos de prova tiveram suas condições alternadas semanalmente entre uma câmara seca (U.R 50±5% e 20 ± 2 °C), e um tanque aerado.

Para a avaliação dos teores de contaminante e das condições de exposição foram realizados ensaios em pastas, tanto em seu estado fresco como no endurecido.

Os ensaios realizados no estado fresco, os quais serviram para a caracterização do material, foram: massa específica e consistência por meio do ensaio em mini tronco de cone de Kantro.

Já os ensaios selecionados para a avaliação da evolução do ataque foram realizados em diferentes idades das pastas, sendo eles: variação dimensional, resistência à compressão, tração na flexão e difratometria de raios-X.

2.1 Materiais

Os materiais utilizados no estudo foram o cimento CP V – ARI, cinza volante, pirita e fíler calcário. A composição do sistema cimentício foi realizada em laboratório, substituindo 35% do CP V – ARI, em massa, por cinza volante, teor compreendido entre 15% e 50%, em massa, estabelecido pela NBR 5736 (1991), para classificar a composição como um cimento do tipo CP IV.

O cimento CP V – ARI empregado apresenta massa específica de $3,13 \text{ g/cm}^3$ e área específica BET de $1,07 \text{ m}^2/\text{g}$. Já a cinza volante, proveniente da combustão do carvão mineral da jazida do vale do rio Tubarão, apresentou uma massa específica de $1,95 \text{ g/cm}^3$ e uma área específica BET de $1,09 \text{ m}^2/\text{g}$.

O contaminante adicionado às pastas foi a pirita (FeS_2), resultado do beneficiamento do carvão mineral da região de Figueira – Paraná. Esse material, estudado também por Pereira (2015), apresentou, em sua caracterização química, uma pureza de 94%. O material tem massa específica de $4,95 \text{ g/cm}^3$ e, após a moagem, foi classificado como um material passante na peneira com abertura de malha de 2,4 mm.

O fíler calcário, material inerte, foi empregado para a compensação de massa de contaminante nas pastas, sendo sua porcentagem variável de acordo com a quantidade de pirita adicionada à mistura. A massa específica do material carbonático foi de $2,84 \text{ g/cm}^3$.

2.2 Pastas com adições minerais

O acompanhamento das reações decorrentes do RSI e as consequentes implicações nas propriedades mecânicas da matriz hidratada foram avaliados por meio de estudo em pasta de cimento Portland. O motivo de efetivar o estudo em pasta foi facilitar a identificação dos produtos formados pelo mecanismo de degradação, uma vez que a presença de areia e da brita geraria a ocorrência de picos cristalinos, de maior intensidade, nos difratogramas de raios-X, dificultando a identificação dos compostos formados pela RSI.

2.2.1 Contaminação

Para a contaminação das pastas foram adotados três teores de SO_3 além da referência (0% de contaminação), dois teores citados como limites por normas, 0,5% e 1,0%, e um acima do permitido por elas (teor de 5,0%).

Para adequação dos teores ($\text{SO}_3 \times \text{FeS}_2$) foi necessária uma padronização da quantidade de enxofre presente nos elementos. Considerando as massas atômicas dos elementos estudados ($\text{S}=32,06 \text{ u.m.a}$; $\text{O}=15,99 \text{ u.m.a}$; $\text{Fe}=55,85 \text{ u.m.a}$), as massas molares das moléculas estudadas ($\text{SO}_3=80,03 \text{ g/mol}$ e $\text{FeS}_2=119,97 \text{ g/mol}$) e os teores composicionais do anidrido sulfúrico, obtidos por meio das (2)-(3), foi possível a obtenção do fator entre a pirita e o SO_3 (4).

$$\%S = \frac{\text{Atomic mass S}}{\text{Molar mass SO}_3} = \frac{32,06}{80,03} = 40,06\% \quad (2)$$

$$\%O_3 = \frac{\text{Atomic mass O}_3}{\text{Molar mass SO}_3} = \frac{47,97}{80,03} = 59,94\% \quad (3)$$

$$\text{FeS}_2 = \text{Sulphur content} \times \frac{\text{Molar mass FeS}_2}{\text{Atomic mass S}_2} = 40,06 \times \frac{119,97}{64,12} = 74,95\% \approx 75\% \quad (4)$$

Na Tabela 1 estão apresentados os teores empregados nesta pesquisa, em SO_3 e em pirita.

Tabela 1. Teores de SO₃, teórico, proporcionais em pirita.

Teor de SO ₃	Teor de pirita
0,00%	0,00%
0,50%	0,38%
1,00%	0,75%
5,00%	3,75%

As normas, citadas anteriormente, limitam o teor de utilização de materiais contendo sulfetos em relação à massa total de agregados. Como as pastas não possuem agregado para a aplicação dos teores, foi adotado um traço de concreto base, para então determinar os teores com relação à massa de cimento.

O traço de concreto adotado foi: 1,0 kg cimento, 2,7 kg agregado miúdo, 2,7 kg agregado graúdo e 0,6 kg água. A escolha desta proporção decorre da aplicação de um traço médio na execução de concreto convencional em uma usina hidrelétrica. As porcentagens de contaminação foram aplicadas sobre a massa total de agregados (2,7 kg agregado miúdo + 2,7 kg agregado graúdo) e foi determinada a contaminação proporcional com relação à massa de cimento, conforme resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Teores contaminantes teóricos, em massa, do concreto utilizado como referência.

Séries estudadas	Teor de Pirita em relação à massa total de agregados	Teor de Pirita em relação à massa de cimento
Ref. (0,0%)	0,00%	0,00%
SO ₃ (0,5%)	0,38%	2,02%
SO ₃ (1,0%)	0,75%	4,05%
SO ₃ (5,0%)	3,75%	20,25%

A pasta referência foi preparada com cimento pozolânico com a adição de 20,25% de fíler calcário sobre a massa do material ligante (cimento CP V + cinza volante). A relação água/cimento utilizada na mistura da pasta foi de 0,6, mantida constante em todos os sistemas estudados.

Nas pastas contaminadas, o fíler calcário foi gradativamente substituído, em massa, por pirita, em função dos diferentes teores de contaminação, até que, na pasta do grupo com 3,75%, em massa, de pirita, todo o fíler calcário foi substituído pelo agente contaminante.

2.2.2 Moldagem

Para os ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão foram moldados corpos de prova prismáticos de dimensões (4 x 4 x 16) cm. Já para o ensaio de variação dimensional foram moldados corpos de prova, também prismáticos, com dimensões (2,5 x 2,5 x 28,5) cm. Por fim, ainda foram coletadas e acondicionadas, em frascos hermeticamente fechados, amostras de aproximadamente 10 g, para o ensaio de difração de raios-X (DRX). Todos os materiais foram submetidos à cura submersa, saturada com cal, até os 28 dias de idade.

As pastas foram misturadas em misturador mecânico, conforme descrito na NBR 13276 (2005). O adensamento, para a retirada do ar aprisionado, foi realizado com golpes de espátula e, ao término do preenchimento dos moldes, a seção superior da pasta foi nivelada.

Após 48 h, seguindo as recomendações da NBR 13279 (2005), os corpos de prova e amostras de DRX foram retirados dos moldes e submetidos à cura úmida, em água saturada com cal, até os 28 dias de idade. No mesmo dia, os materiais foram submetidos às condições de exposição, ciclo de molhagem e secagem, e tanque aerado.

Para os ensaios de resistência à compressão e tração na flexão foram moldados corpos de prova para ruptura aos 28 e 84 dias de idade. Para a difratometria de raios-X, foram coletadas amostras para a realização do ensaio nas idades de 28 e 56 dias. Já para o ensaio de variação dimensional foram moldadas barras para realização de leituras em datas pré-determinadas.

2.2.3 Ensaio no estado fresco

Após o término da mistura das pastas, foi realizada, por meio do ensaio do mini tronco de cone de Kantro, a determinação de suas consistências (KANTRO, 1980).

Posteriormente, foi realizado o ensaio de massa específica do material no estado fresco, atendendo as recomendações da NBR 13278 (2005).

2.2.4 Ensaio no estado endurecido

Para determinação das propriedades mecânicas das pastas foram realizados ensaios de acordo com as recomendações da norma NBR 13.279 (2005), sendo realizado primeiramente o ensaio de tração na flexão e em seguida o de compressão axial. Os corpos de prova propostos pela normatização são prismas de (4 x 4 x 16) cm.

Para a análise da variação dimensional dos corpos de prova prismáticos (2,5 x 2,5 x 28,5) cm foram realizadas medições em um pórtico padrão onde há acoplado um relógio comparador com precisão de 0,001 mm. Como não há nenhuma recomendação normativa deste ensaio para barras submetidas ao ataque interno de sulfatos, foi tomado como base o disposto na norma NBR 13583 (2014), a qual padroniza os ensaios de variação dimensional em barras de argamassa de cimento Portland, expostas à solução de sulfato de sódio. Pela sensibilidade do ensaio optou-se pela realização diária de leituras nos primeiros 28 dias de idade e após isso, leituras semanais.

O principal objetivo da realização do ensaio de DRX foi a identificação de fases químicas, etringita e gipsita, oriundas do RSI. Nas idades de ensaio, as amostras foram fragmentadas em pedaços com dimensão máxima de 5,0 mm, acondicionadas em recipientes poliméricos e imergidas em álcool etílico p.a. durante 24 horas. Após este período, as amostras foram retiradas do álcool, secas em estufa a 40 °C e novamente acondicionadas no recipiente polimérico com tampa, os quais foram estocados em dessecador contendo sílica gel até o momento da realização do ensaio (PAN et al., 2002). O equipamento utilizado foi um RIGAKU Ultima IV X-ray Diffractometer, sob os seguintes parâmetros de ensaio: passo de 0,02 °2θ e tempo por passo de 1 segundo, utilizando tubo com ânodo de cobre, 40 KV / 30 mA e fenda divergente de 1°. A análise foi realizada a partir de 5° 2θ até 75° 2θ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Consistência das pastas pelo ensaio do mini cone de Kantro

O grupo referência, sem adição de pirita, apresentou o maior espalhamento dentre os demais grupos. Observando a Figura 1 é possível perceber que o espalhamento foi decrescente com o aumento de adição de material contaminante.

Isso vai de acordo com o exposto por Katsiadramis *et al.* (2010), pois os materiais de maior granulometria, neste caso a pirita ($D_{máx}$ igual a 2,4mm), agem como obstáculos, aumentando a viscosidade do composto, ao contrário dos grãos finos, neste caso o filer, que agem como lubrificantes aumentando a fluidez do material.

Além do efeito físico mencionado, há a possibilidade de um efeito químico, consequente da interação das partículas de cimento com os íons da pirita.

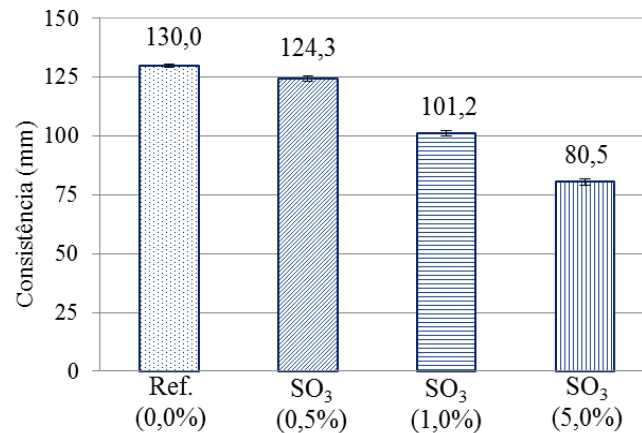


Figura 1. Consistências das séries de pastas ensaiadas obtidos por meio do ensaio de cone de Kantro.

3.2 Massa específica no estado fresco

A Figura 2 indica o crescimento da massa específica ao longo da substituição de filer por pirita.

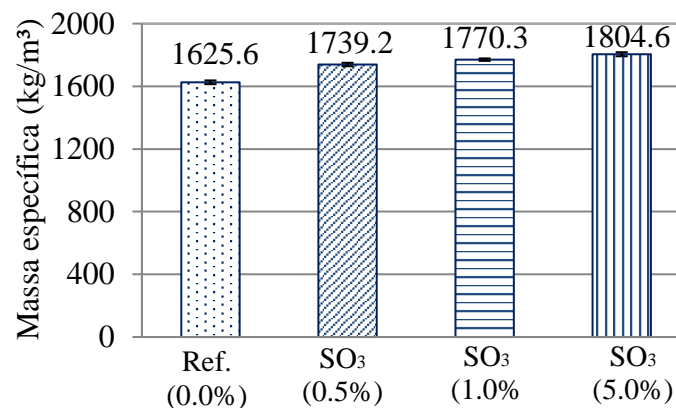


Figura 2. Massa específica no estado fresco das séries de pastas ensaiadas (NBR 13278:2005).

Neste caso percebeu-se o comportamento oposto do apresentado no ensaio de consistência, conforme foi feita a substituição de filer por pirita, a massa específica no estado fresco das séries foi aumentada. Esse comportamento se deve ao fato da substituição ocorrer entre dois materiais de massa específica diferentes: filer (2,84 g/cm³) e pirita (4,95 g/cm³), uma vez que é retirado um material de menor massa específica e é feito o acréscimo de um de maior, a massa específica do composto é aumentada. A substituição gradual do filer também colaborou para o aumento do consumo de cimento na pasta, em volume. Percebeu-se que o consumo para a série Ref. (0,0%) foi de 943,162 kg/m³, enquanto as séries SO₃ (0,5%), SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%) apresentaram consumos iguais a 945,857 kg/m³, 948,588 kg/m³ e 971,820 kg/m³, respectivamente.

3.3 Resistência à compressão axial e à tração na flexão

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os valores de resistência à compressão axial para todos os grupos analisados (28 e 84 dias).

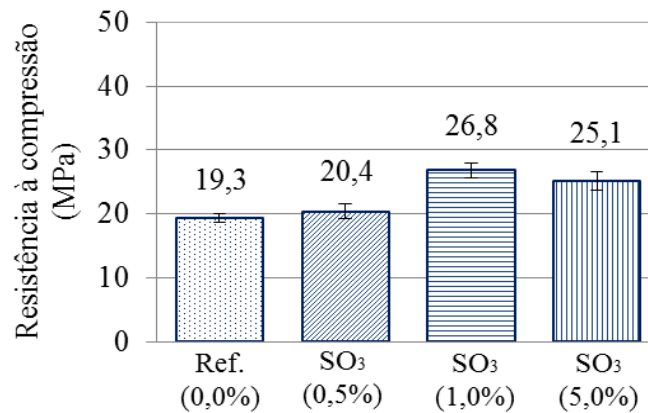


Figura 3. Resistência à compressão das pastas aos 28 dias em condição de cura submersa.

Com os valores obtidos aos 28 dias foi possível observar que os grupos referência e 0,5 % de SO₃ apresentaram resistências à compressão de 20 MPa, consideradas estatisticamente iguais, segundo o teste de Tukey, com 95% de confiança. As séries 1% e 5% de SO₃, apesar da proximidade dos valores e da sobreposição da barra de erros, não puderam ser consideradas estatisticamente equivalentes pelo teste empregado. Desta forma, na idade de 28 dias, a série que apresentou maior resistência foi a com 1% de contaminação por SO₃.

Os maiores valores de resistência à compressão axial das séries com maiores teores de contaminação, SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%), podem ser explicados por diferentes fatores. Em primeiro lugar, como exposto anteriormente, estes dois traços apresentaram maior consumo de cimento (3,03%). Isto pode ter contribuído para que na idade de 28 dias a resistência tenha sido maior que as demais. Outro fator que poderia explicar esse aumento de resistência é o preenchimento dos vazios das pastas por produtos consequentes do ataque interno de sulfatos. Isto vai de acordo com o exposto por Araújo (2008), pois a formação dos produtos oriundos do ataque interno de sulfatos, nos vazios, colmata os espaços, promovendo ganhos de resistência em um estágio inicial. Biczók (1972) e Ouyang et al. (2014), estudando ataque externo de sulfato de sódio, também relatam que com o aumento da compacidade promove um ganho de resistência em um estágio inicial.

Além da análise entre os grupos foi possível, para a idade de 84 dias, avaliar a influência da exposição. Novamente com a aplicação do teste, foi observado que as duas condições de exposição apresentaram resistências estatisticamente equivalentes.

Quanto às séries notou-se, nessa idade, que as séries Ref. (0,0%) e SO₃ (0,5%) continuaram indicando semelhança estatística, em ambas as condições de exposição. Entretanto, também foi notada equivalência estatística da série SO₃ (0,5%) com a SO₃ (5,0%), nas duas condições estudadas. Essa semelhança entre o grupo de menor contaminação com o grupo de maior contaminação, não indica queda de resistência do último, mas um crescimento de resistência inferior aos demais. Na condição de molhagem e secagem, por exemplo, o grupo Ref. (0,0%) apresentou, aos 84 dias, um ganho de aproximadamente 69%, enquanto o grupo SO₃ (5,0%), na mesma condição, apresentou um aumento de 38,11%. Por mais que não haja queda no valor obtido, percebe-se mudança no comportamento dos grupos já na idade de 84 dias. A série SO₃ (1,0%) foi a que apresentou, novamente, maior valor de resistência.

O retardo no ganho de resistência observado para a série SO₃ (5,0) vai de acordo com os resultados obtidos por Pereira (2015) e Oliveira (2013). Supõe-se dessa forma, que o sulfato disponibilizado pelas reações iniciais de oxidação da pirita alterou a cinética de hidratação do cimento, apresentado diferenças nas resistências obtidas já aos 84 dias.

Na Figura 5 estão mostrados os valores de resistência à tração na flexão obtidos para as pastas aos 28 dias de idade. Neste caso, percebeu-se que a pasta de referência e as pastas com os teores de contaminação por SO₃ apresentaram resistências estatisticamente iguais, entre 5 e 6 MPa.

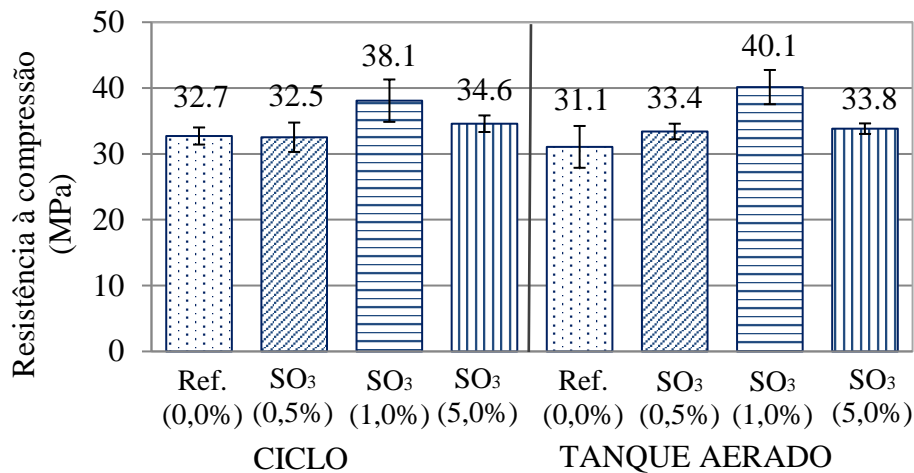


Figura 4. Resistência à compressão das pastas aos 84 dias (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição: ciclo de molhagem e secagem e tanque aerado).

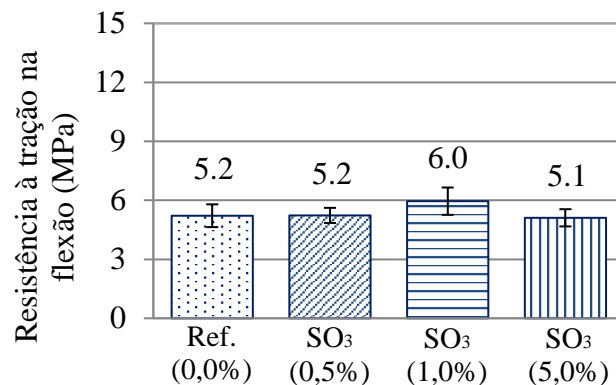


Figura 5. Resistência à tração na flexão das pastas aos 28 dias em condição de cura submersa.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de tração à flexão para os 84 dias de idade. Observou-se que o desvio padrão entre as amostras foi elevado, com coeficientes de variação próximos a 20%, o que colaborou para que o teste Tukey não indicasse diferença estatística entre todas as amostras. Analisando as condições de exposição, aos 84 dias, nota-se que apenas a série SO₃ (1,0%) apresentou diferença estatística com relação a ela mesma, sendo o menor valor obtido na condição de ciclo.

Além da equivalência estatística observada entre as séries na idade de 84 dias foi percebido que também não houve diferença significativa entre a idade de 28 dias e a idade de 84 dias, entre todas as séries estudadas. Dessa forma, não se pode afirmar que houve ganho ou perda de resistência entre as duas idades (28 e 84 dias) para todos os grupos.

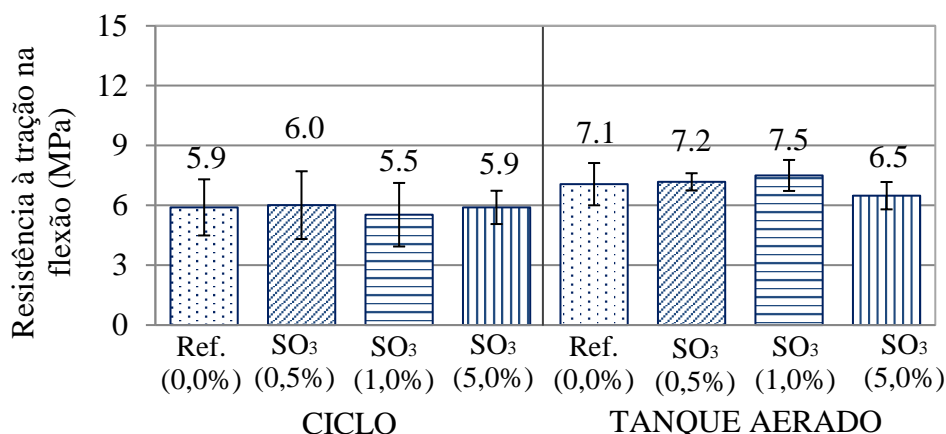


Figura 6. Resistência à tração na flexão das pastas aos 84 dias (28 dias de cura submersa + 56 dias de exposição: ciclo de molhagem e secagem e tanque aerado).

3.4 Variação Dimensional

Na Figura 7 está apresentada a variação dimensional das pastas, quando submetidas a ciclos semanais de secagem e molhagem. A pasta de referência apresentou a maior retração dentre as pastas estudadas. A retração ocorreu progressivamente até a idade de 11 dias, momento em que se estabilizou e passou a flutuar em função do tipo de exposição a que está submetida. A substituição parcial do fíler calcário pela pirita, em diferentes teores, causou a redução da retração das pastas. A utilização de material contaminado em teor de 1,0% SO₃ reduziu a retração para, aproximadamente, a metade da retração observada na pasta de referência. Com o teor de 5,0% SO₃ praticamente não foi observada retração, o que pode ser verificado na idade de 28 dias, momento que precede a exposição aos ciclos de secagem e molhagem. Este comportamento indica o início da oxidação da pirita e a formação de compostos hidratados expansivos, a ser analisado quando da apresentação dos difratogramas de raios-X. A partir de 28 dias de idade, a exposição aos ciclos de secagem e molhagem propiciou a variação dimensional (retração/expansão) da pasta que, em média, se assemelhou à dimensão observada aos 28 dias, momento que antecedeu os procedimentos de molhagem e secagem. Tal comportamento indicou que a reação de oxidação da pirita não foi significativamente influenciada pela variação da condição de exposição (até 84 dias de idade dos compósitos testados), a qual visou disponibilizar, sobretudo, oxigênio para a sua ocorrência.

Na Figura 8 estão apresentados os resultados de variação dimensional das pastas quando submetidas, após a cura inicial submersa de 28 dias, ao tanque com água constantemente aerada. A variação dimensional até a idade de 28 dias foi equivalente à observada na Figura 8. Neste caso não foram notadas variações (oscilações) como na condição de exposição anterior, notou-se que, a partir dos 28 dias de idade, não houve variação significativa em nenhuma das séries estudadas.

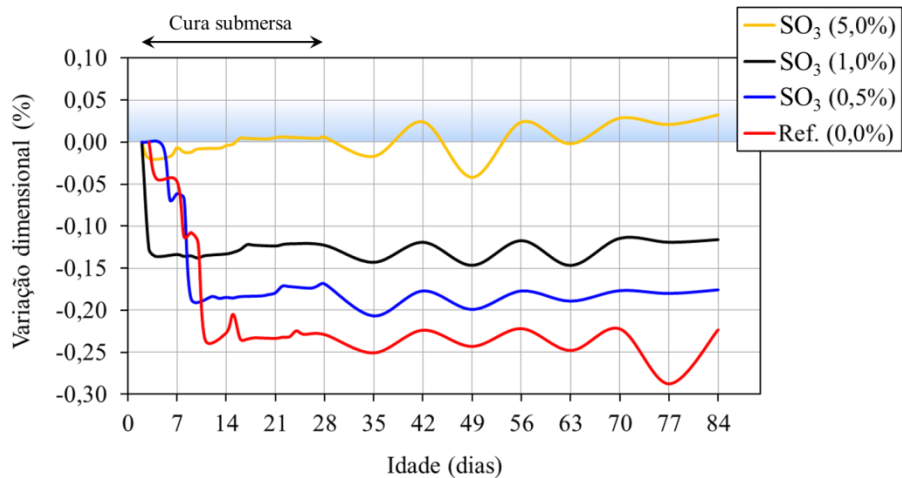


Figura 7. Variação dimensional dos corpos de prova submetidos ao ciclo de molhagem e secagem a partir de 28 dias de idade.

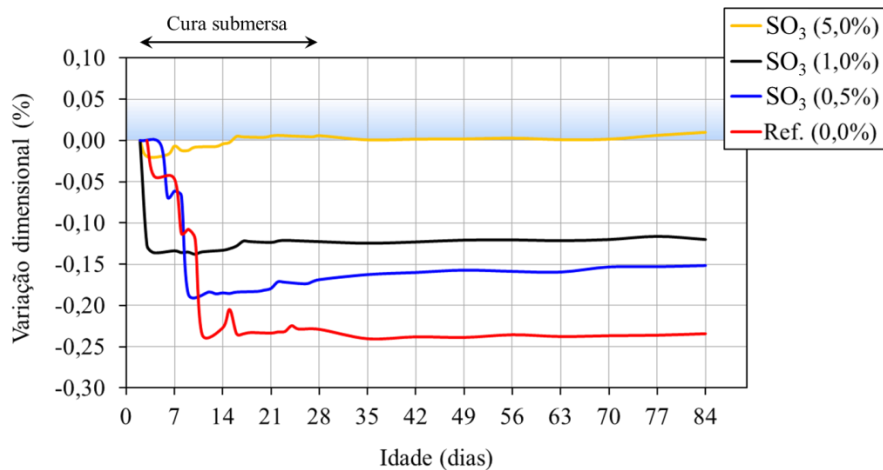


Figura 8. Variação dimensional dos corpos de prova submetidos ao tanque aerado a partir de 28 dias de idade.

De maneira geral, houve uma tendência da formação de compostos expansivos decorrente do ataque interno de sulfatos quando da exposição do material cimentício contaminado a ciclos de secagem e molhagem.

Na Figura 9 está apresentada, comparativamente, a variação dimensional das pastas, nas idades de 28, 56 e 84 dias, em função do teor de SO_3 e da condição de exposição após a cura submersa inicial em água saturada com cal.

A exposição das pastas aos ciclos de secagem e molhagem (Figura 9-A) evidenciou que, para teores de SO_3 até 1,0%, não foi verificada influência, entre as mesmas idades, da na variação dimensional observada aos 28 dias. Para o teor de SO_3 de 5,0%, a exposição aos ciclos de secagem e molhagem tendeu a causar expansão na pasta. Já, no caso na exposição ao tanque com água constantemente aerada (Figura 9-B), independentemente do teor de SO_3 , não houve variação dimensional em relação à idade de 28 dias. Estes dados são indícios da importância da continuação do monitoramento da variação dimensional ao longo do tempo, podendo gerar maior diferença entre as séries de ensaio a idades mais avançadas devido ao progresso da RSI.

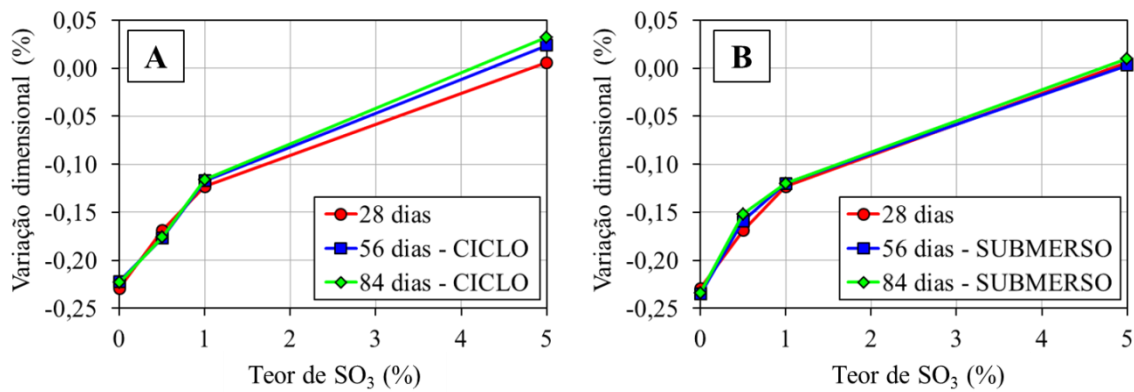


Figura 9. Variação dimensional *versus* teor de SO₃ adicionado nas séries de pastas ensaiadas.

A linearização dos resultados apresentados na Figura 10, por meio da raiz quadrada do teor de SO₃, permitiu estabelecer o coeficiente angular das linhas de tendência para as idades de 28, 56 e 84 dias, o qual representou o coeficiente de ataque interno por sulfatos. Na Figura 10 está apresentada a variação dimensional em função do teor de contaminante contido nas pastas e da condição de exposição. Os coeficientes de determinação (R^2) das linhas de tendência foram superiores a 0,979, o que indicou que o modelo linear utilizado representou adequadamente o comportamento observado nas pastas.

Na Figura 10-A, está evidenciado que a condição de exposição de molhagem e secagem tendeu a potencializar o ataque interno por sulfatos, pois houve expansão das pastas ao longo do tempo quando da contaminação em 5,0% SO₃. Tal comportamento não foi observado quando da exposição ao tanque de água aerada (Figura 10-B). Apesar de tudo, as diferenças apresentadas são pequenas e o monitoramento deve prosseguir para obtenção de informações a partir de maior tempo de exposição a RSI.

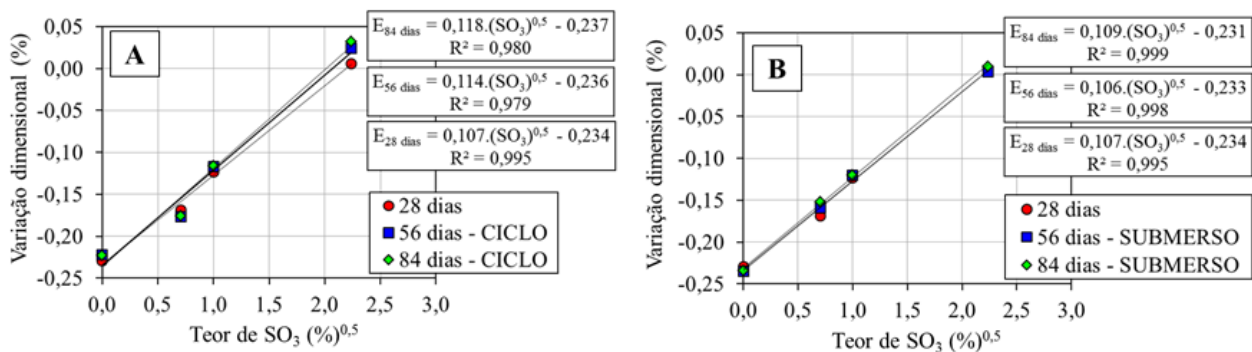


Figura 10. Variação dimensional em função do teor de contaminante (SO₃) contido nas pastas e das condições de exposição: A – ciclos de secagem e molhagem; B – tanque com água aerada.

3.5 Difractometria de raios-X

A análise dos compostos hidratados formados após os diferentes tipos de exposição, na idade de 56 dias, foi realizada comparativamente às respectivas amostras com 28 dias, idade em que se iniciou a exposição das pastas à secagem/molhagem e submersão em água constantemente aerada, com o intuito de verificar se tais condições influenciariam a reação da pirita, responsável pela formação de compostos hidratados deletérios na matriz hidratada.

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas das quatro composições cimentícias estudadas no 28º dia de idade. Analisando os difratogramas, pode-se afirmar que os produtos formados, independentemente da composição das diferentes pastas, foram os mesmos, com algumas diferenças no que se refere à calcita, à pirita e à etringita. A calcita (CaCO_3), constituinte do fíler calcário, possui pico principal (de maior intensidade) na região de $29^\circ 2\theta$ e, desta forma, conforme este material foi substituído pela pirita (FeS_2), passou a destacar-se conjuntamente os picos da pirita, localizados em $33, 37$ e $56^\circ 2\theta$. As fases identificadas nos difratogramas foram a mulita, o quartzo, a calcita, a etringita, a portlandita, o monocarboaluminato de cálcio hidratado e a pirita, nas pastas com adição, conforme identificadas pelo ICDD.

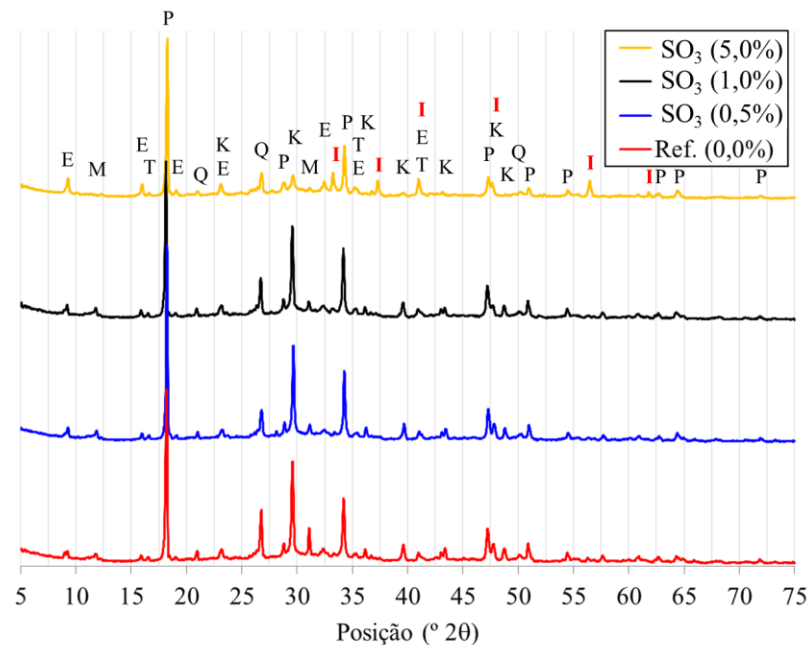


Figura 11. Difratogramas das pastas aos 28 dias de idade em cura submersa (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).

A etringita, com o pico característico de maior intensidade localizado na posição de $9,1^\circ 2\theta$, foi identificada em todas as pastas, porém com diferentes intensidades. Apesar da técnica de difratometria de raios-X ser qualitativa/comparativa, a variação na intensidade do pico característico pode indicar a presença desta fase em maior ou menor teor. A análise deste pico evidencia que a contaminação da pasta com pirita intensificou a formação de etringita o que requer, obrigatoriamente, fonte extra de íons sulfato além daqueles disponibilizados pela gipsita constituinte do cimento Portland. Tal comportamento constitui indício de que a pirita contida nas pastas está participando das reações, ou seja, houve a oxidação do sulfeto de ferro para a formação de fases intermediárias. A pasta com teor de 5,0% de SO_3 apresentou pico de etringita mais pronunciado que as demais pastas. Este resultado corrobora com o comportamento observado na variação dimensional das pastas na idade de 28 dias. A pasta com maior teor de contaminante (5,0% SO_3) apresentou maior variação dimensional relativa, o que se justifica pela provável formação de maior teor de etringita, fase esta de caráter expansivo.

A tendência de maior teor de etringita nas pastas contaminadas é corroborada pelos estudos de Chinchón-Payá et al.(2012) e Hasparyk et al. (2003), que indicam, por meio dos ensaios de Difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, maior formação de etringita e consumo de Portlandita.

Na Figura 12 estão apresentados os difratogramas das quatro composições cimentícias comparando as fases químicas formadas aos 28 dias de idade, após a cura submersa, com aquelas formadas aos 56 dias, para as duas condições de exposição (ciclo de molhagem e secagem e o tanque de água aerada).

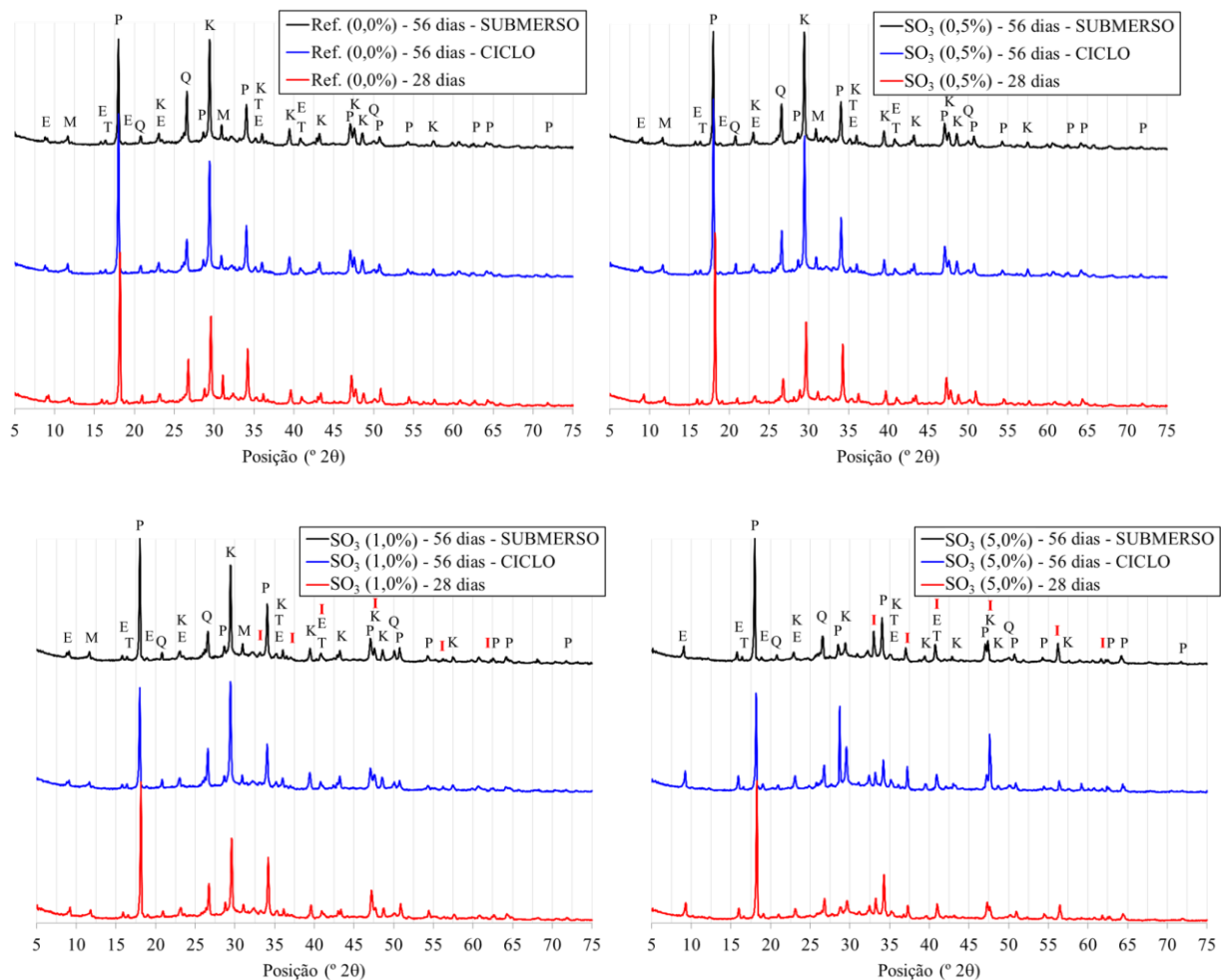


Figura 12. Difratogramas de raios-X para a análise da evolução da RSI comparando a cura de 28 dias e as alterações provenientes dos tipos de exposição (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).

As fases identificadas foram as mesmas comentadas para a Figura 12, destacando-se a variação na intensidade do pico de etringita, mais pronunciado para o teor de 5,0% de SO_3 .

4. CONCLUSÃO

Os resultados de todos os ensaios empregados nesse estudo auxiliaram no processo de entendimento do mecanismo de degradação do ataque interno de sulfatos. Percebeu-se que são muitas as variáveis envolvidas e que o tempo de ocorrência do ataque é um fator determinante. Para os materiais e tempo ensaiados, a análise das propriedades mecânicas das pastas, por meio da resistência à compressão axial e à tração na flexão, mostrou-se uma ferramenta satisfatória, mas precisaria ser realizada em idades mais avançadas do material, para que se pudesse fazer uma análise quanto à durabilidade das mesmas ao longo de suas vidas úteis.

O ensaio de resistência à compressão axial não indicou influência das condições de exposição empregadas nos materiais, já os de resistência à tração na flexão, indicaram para a série SO₃ (1,0%), menores resultados para o ciclo de molhagem e secagem.

A variação dimensional das barras indicou uma diferença comportamental já nas primeiras idades, sendo que a pasta com contaminante no teor de 5,0% de SO₃ foi a que apresentou a maior expansão, compensando completamente a retração química do cimento Portland. Novamente, para esse ensaio, o ciclo de molhagem e secagem foi apontado como o causador de maiores expansões, sendo assim a pior condição.

A análise das fases químicas por meio da técnica de difração de raios-X evidenciou que a contaminação da pasta por pirita potencializou a formação de etringita, fase hidratada responsável pela expansão da matriz hidratada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à infraestrutura e ao apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação Araucária, aos Institutos LACTEC, ao CNPq Lei 8010/90 (LI 15/2187214-1; LI 14/4695814-5; LI14/3410726-9). E a Universidade Federal do Paraná – PPGCEC/UFPR.

6. REFERÊNCIAS

- AFNOR. NF P 541: *Granulats – Granulats Pour Beton Hydrauliques* – Specifications 2^{ème} Tirage. França, 1994.
- American Concrete Institute. *Guide to Durable Concrete*. Detroit – USA, 1991. (ACI 201).
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13276: *Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência*. Rio de Janeiro, 2005.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13278: *Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado*. Rio de Janeiro, 2005.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13279: *Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão*. Rio de Janeiro, 2005.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7211: *Agregados para concreto - Especificação*. Rio de Janeiro, 2005.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13583: *Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de Sódio*. Rio de Janeiro, 2014.
- Araújo, G. S. (2008) “*La reacción sulfática de origen interno em presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis*”. Tesis Doctoral Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona.
- Biczok, I. (1972) “*Concrete Corrosion and Concrete Protection*.” Chemical Publishing Company, Inc., New York.
- Casanova, I.; Aguado, A.; Agulló, L. (1997) “*Aggregate Expansivity due to sulfite oxidation. Physico-chemical modeling of sulfate attack*.” Cement and Concrete Research. Vol 27. Nº 11. p.1627-1632.

- Centurione, S. L., Kihara, Y., Battagin, A. F. (2003) “*Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato*”. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa.
- Chinchón-Payá, Aguado, A., Chinchón, S. (2012) “*A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions.*” Engineering Geology 127. pp 75-80.
- Czerewko, M. A., Cripps, J. C. (1999) “*Sources of sulfur species – Identification and quantification. Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection.*” Halifax Hall: University of Sheffield.
- Coutinho, J. S. (2001) “*Ataque por Sulfatos*”. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal.
- Gomides, M. J. (2009) “*Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto*” Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Hasparik, N. P., Nascimento, J. F. F., Andrade, M. A. S., et al. (2003) “*Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos*”. In: Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales, 15ª, Argentina.
- Kantro, D. L. (1980) “*Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes - A miniautur slump test.*” Cement Concrete Aggregates.
- Katsiadramis, N. J., Sotiropoulou, A. B., Pandermarakis, Z. G. (2010) “*Rheological and mechanical response modifications for a self-leveling mortar.*” 14th International Conference on Experimental Mechanics. France.
- Khelil, N. et al. (2014) “*Development of an accelerated test for Internal sulfate attack study*” Université de Toulouse. France.
- Oliveira, I. C. (2013) “*Análises de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição de CCR*”. Dissertação mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Ouyang, W., Chen, J., Jiang, M. (2014) “*Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack.*” Construction and Building Materials, Vol. 53, p. 419 – 424.
- Pan, Z. et al. (2002) “*Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material.*” Cement and concrete research. Volume 32, pp. 357-362.
- Pereira, E., Bragança, M. O. G. P., Oliveira, I. C, Godke, B., Portella, K.F. (2014) “*Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura*”. 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções. Foz do Iguaçu, Paraná.
- Pereira, E. (2015) “*Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades*”. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal do Paraná. Curitiba.