Estudo do padrão da borda de reação entre agregado reativo e a pasta de cimento portland sujeitas às reações álcali-agregado (raa) e ataque interno por sulfatos (isa)

Marcelo Miranda Farias (PIBIC), Elias Pereira, Eduardo Pereira (Orientador), e-mail: eduardopereira@uepg.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia Civil.

3.00.00.00-9 Engenharias, 3.01.01.01-8 – Materiais e Componentes de construção.

Palavras-chave: sulfatos, gel, borda de reação.

Resumo

O concreto pode estar sujeito a manifestações patológicas como fissurações e a perda de propriedades mecânicas devido à reação álcali-agregado (RAA) e ataque interno por sulfatos (ISA). A RAA ocorre devido à dissolução da sílica de agregados devido à presença de álcalis do cimento e hidróxidos, formando um gel deletério ao concreto, já o ISA ocorre devido à oxidação de sulfetos e íon sulfatos na matriz cimentícia, formando cristais expansíveis. Avaliando-se a borda de reação entre diferentes tipos de agregados e a pasta de cimento verificou-se que a quantidade de cálcio está diretamente relacionada com os dois tipos de ataques, sendo que para a RAA a menor proporção desse elemento é favorável à formação do gel expansivo, enquanto que para o ISA a menor proporção de cálcio desfavorece a formação de cristais nesta região.

Introdução

O concreto é um material usado em larga escala em diferentes tipos de obras civis, sendo moldável no estado fresco e tendo alta resistência no estado endurecido. Nesse contexto, existem diversos fatores que podem levar o surgimento de manifestações patológicas no concreto como a reação álcali-agregado (RAA) e ataque interno por sulfatos (ISA).

A RAA é uma reação química onde os reagentes são hidróxidos alcalinos (Na^+ e K^+), íons hidroxila (OH^-) e minerais reativos que estejam presentes na superfície do agregado. A sílica presente no agregado é atacada por íons hidroxila, formando em etapas posteriores pares SiO^- dissociados nos quais os álcalis se incorporam, dando origem ao gel higroscópico que em contato com a água se torna expansivo, levando à manifestação patológica que compromete a estrutura do concreto (PEREIRA, 2018).

Segundo Wang e Gillott (1991), em casos de RAA a borda de reação terá alta concentrações de íons alcalinos. A concentração de íons cálcio é maior na região mais externa, decrescendo em direção ao interior dessa.

Já o ISA ocorre devido a reação de íons sulfatos (SO_4^{2-}) e compostos hidratados do cimento, formando produtos expansíveis no interior da estrutura de concreto. O ataque pode ocorrer de diversas maneiras, sendo uma delas devido a presença de pirita no agregado, a qual oxida e forma íon sulfato que reagirá com o aluminato e hidróxido de cálcio livre da pasta de cimento, formando cristais de etringita e gipsita.

Quando há baixa concentração de íons cálcio e hidroxila disponíveis, haverá baixa formação de cristais originados por ataque interno de sulfatos (HASPARYK, 2015; SOTIRIADIS, 2013)
Sendo assim, o objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a borda de reação, assim como a composição química dos produtos formados e proceder a modelagem dos padrões de borda das reações entre agregados e pasta de cimento.

Materiais e Métodos

Para avaliar a composição química dos agregados foram realizados ensaios de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raio X (DRX) em três tipos de agregados: inerte (como referência), agregado potencialmente reativo com quartzo deformado (para observar o ataque isolado do RAA) e um agregado potencialmente reativo e com pirita em sua composição (para observar o ataque combinado de RAA e sulfatos). Para avaliar a composição química dos produtos lixiviados fez-se ensaio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em pastilhas de pasta de cimento com fator água/cimento de 0,4, sendo utilizado cimento do tipo CPII-F, nas quais foram inseridas uma partícula de aproximadamente 4 mm de diâmetro de cada diferente tipo de agregado. Também foram realizados ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o material exsudado pelas amostras. Para caracterização física e avaliação de fissuras dos agregados foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nessas mesmas pastilhas. O tempo e tipo de cura utilizados foram: amostra em contato com água e temperatura ambiente por 2 meses, e amostras com um e quatro meses de cura acelerada em hidróxido de sódio à uma temperatura de 80ºC.

Resultados e Discussão

Quanto à caracterização química dos agregados por DRX e FRX, o agregado Referência é composto basicamente de cristais de quartzo, com poucas fases amorfas. O agregado RAA é composto de quartzo com extinção ondulante, o agregado Pedreira apresenta, em sua maior parte, quartzo com extinção ondulante, assim como frações de sulfetos.
Ao se analisar os compostos presentes nas amostras de RAA (tabela 1) para as idades de um e quatro meses de cura, foi possível observar que houve diminuição na concentração de cálcio na zona de transição entre pasta agregado, diminuindo a proporção do mesmo quanto mais próximo do agregado.

Tabela 1 - análise química (RAA) por EDS, em %

Mês		O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1	Próximo ao agregado	56,87	10,79	14,51	14,9	2	-	0,85	0,08
	Afastado do agregado	43,4	13,76	13,99	19,15	1,91	-	7,27	0,52
4	Próximo ao agregado	27,73	2,53	11,31	38,32	-	16,53	3,58	-
	Afastado do agregado	28,47	2,89	10,52	36,48	-	15,29	6,34	-

Para complementar a análise química do material lixiviado, utilizou-se o comparativo de gráficos de FTIR (Figura 1). Foi possível observar que há maior concentração de $Ca(OH)_2$ na amostra lixiviada de RAA, principal fonte de OH^- nas reações de formação de gel, que irá manter o ciclo de formação de gel, e consequentemente a dissolução do $Ca(OH)_2$, formando Ca^{2+} e OH^-. A menor presença de íon Ca^{2+} vai impedir a formação de silicato de cálcio hidratado e, com a presença da hidroxila, o gel será formado. Como observado no EDS, essa condição de menor quantidade de cálcio perto do agregado ocorre, favorecendo a formação de gel.
Ainda segundo os gráficos comparativos de FTIR, pode-se identificar que o ponto que representa o sulfato (663 cm^{-1}) é maior para a amostra da Pedreira, isso se deve a formação desse composto causado pela oxidação da pirita, mostrando que está ocorrendo ataque interno por sulfatos no agregado Pedreira.

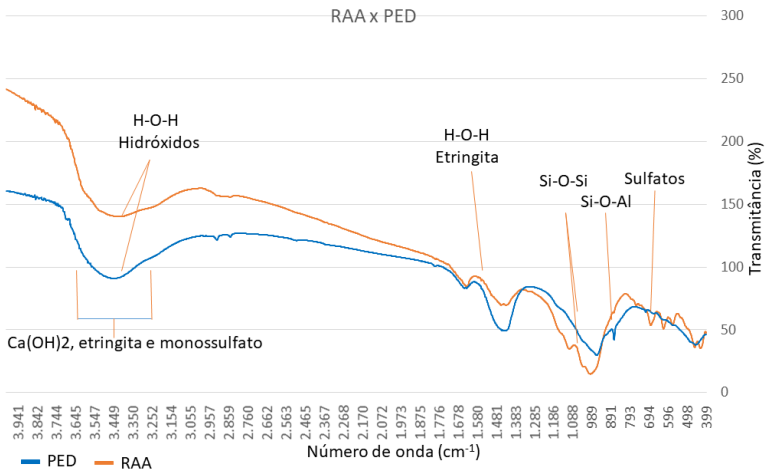


Figura 1 - comparativos entre RAA e Pedreira por FTIR.

Pode-se observar ainda que tanto no FTIR quanto no EDS da amostra Pedreira a concentração de íons Ca^{2+} e OH^+ é baixa. Assim, como afirma Sotiriadis (2013), haverá baixa formação de cristais de etringita originados do ataque por sulfatos, como pode-se constatar com microscopia, onde não foi possível detectar cristais nem sais de sulfetos, e no EDS (tabela 2), onde há presença de ferro na borda de reação das amostras quando em cura acelerada de um e quatro meses, porém não há presença de enxofre, composto presente em cristais de etringita e gipsita. Pode-se dizer então que quando há baixa concentração de cálcio na região próxima ao agregado será favorecida a formação de gel, porém não se pode dizer o mesmo para a formação de etringita devido ao ISA

Tabela 2 - análise química (Pedreira) por EDS, em %

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1 mês	51,74	4,69	-	2,54	10,87	-	28,74	1,41
4 meses	43,27	0,93	1,41	14,5	19,23	5,22	13	2,45

Conclusões

Com o exposto, pode-se concluir que a borda de reação esquematizada por Wang e Gilliot (1991) é respeitada, visto que há uma maior concentração de íons cálcio nas regiões mais afastadas do agregado e menor em regiões mais próximas dele. A

menor presença desses íons vai impedir a formação de silicato de cálcio hidratado na região próxima ao agregado, favorecendo a formação de gel.
Essa variação de concentração de íons Ca^{2+} influenciará também o ataque interno por sulfatos. Em pontos onde há menor concentração de cálcio não foi possível observar a presença de cristais de gipsita nem de etringita, nem como a presença de sais de sulfatos tanto por ensaios de EDS como de microscopia. Pode-se indicar a hipótese de que quanto menor a concentração de cálcio na zona de transição, menor será a formação de cristais decorrentes do ataque interno por sulfatos, convergindo com o exposto por Sotiriadis (2013). Vale ressaltar que, como observado no ensaio de FTIR, há presença de sulfatos no produto lixiviado pela amostra com agregado Pedreira, mostrando que está ocorrendo ataque interno por sulfatos.

Agradecimentos

Um agradecimento especial à CNPq pela concessão da bolsa e financiamento do projeto. À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pela infraestrutura oferecida no laboratório de Materiais de Construção Civil do Bloco E e Laboratório Multiusuário. Ao Instituto LACTEC da Universidade Federal do Paraná pelo material e apoio concedidos.

Referências

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005, 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 2018, 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

SOTIRIADIS, K.; NIKOLOPOULOU, E.; TSIVILIS, S.; PAVLOU, A.; CHANIOTAKIS, E.; SWAMY, R. N. **The effect of chlorides on the thaumasite form of sulfate attack of limestone cement concrete containing mineral admixtures at low temperature**. Construction and Building Materials, 43, 156-164, 2013.

WANG, H.; GILLOTT, J. E. **Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide**. Cement and Concrete Research. v. 21, n. 4, p. 647-654, 1991.