Anais do Congresso Brasileiro de Patologia das Construções
CBPAT2016

Abril de 2016
ISSN 2448-1459

AVALIAÇÃO DO ATAQUE INTERNO POR SULFATOS EM PASTAS DE CIMENTO DOSADAS COM DIFERENTES TEORES DE PIRITA

A. CAPRARO
Engenheira Civil
Universidade Federal do Paraá
Paraná; Brasil
anapcapraro@gmail.com

M. MEDEIROS
Professor
Universidade Federal do Paraná
Paraná; Brasil
medeiros.ufpr@gmail.com

V. BRAGA
Estudante de Engenharia Civil
Universidade Federal do Paraá
Paraná; Brasil
vdasilvabraga@yahoo.com.br

J. HOPPE FILHO
Professor
Universidade Federal do Oeste da Bahia
Bahia; Brasil
juarez.hoppe@gmail.com

I. OLIVEIRA
Engenheira Civil
Companhia Paranaense de Energia
Paraná; Brasil
Isabela.oliveira@copel.com

RESUMO

O ataque interno de sulfatos é um dos mecanismos de deterioração mais agressivos para o concreto, pois a sua presença dispersa em toda a massa do material, desde as primeiras idades, pode causar expansão, fissuração, desplacamento e desintegração da matriz cimentícia. As recomendações normativas, difundidas internacionalmente, estabelecem um teor máximo, expresso em teor de SO_3, em relação à massa total de agregados (graúdo e miúdo) contido na proporção de mistura do concreto. Entretanto, ainda existem muitas divergências quanto ao teor máximo de contaminante no concreto para que não haja degradação prematura do material quando em serviço. Dessa forma, este estudo tem por objetivo apresentar as informações existentes no meio técnico sobre os fatores necessários para a ocorrência do ataque e avaliar, por meio de uma pesquisa experimental, o comportamento de pastas cimentícias em suas primeiras idades, quando estas são dosadas com diferentes teores de material contaminado por enxofre. Para isso, foram adotados quatro teores, sendo um de referência (0%), dois citados por normas (0,5 e 1,0%) e um acima do permitido por elas (5%). Foram dosadas pastas compostas por cimento CP-IV e diferentes porcentagens de pirita (FeS_2), usada como contaminante. Para o material alcançar uma condição avançada de hidratação, este foi submetido à cura submersa saturada com cal até os 28 dias de idade. Na sequência, as amostras foram submetidas a duas condições de exposição ambiental: 1 - ciclo de umidecimento e secagem e 2 – imersão em água. Para a identificação dos produtos formados no ataque foi empregada a técnica de difração de raios-X (DRX) e, para a análise das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão em corpos de prova de 4 x 4 x 16 cm. Além disso, foi realizado o monitoramento da variação dimensional em barras de 25 x 25 x 285 mm submetidas às duas condições de exposição. Ao fim desse estudo é indicado o teor máximo de contaminação para que não haja o comprometimento da integridade da matriz cimentícia, conforme as condições de exposição utilizadas neste estudo.

Palavras-chave: Ataque interno de sulfatos, teor máximo de agregado contaminado, condições de exposição ambiental.

ABSTRACT

The internal attack sulfates is one of the most aggressive deterioration mechanisms for concrete, because its scattered presence throughout the mass of material, from the earliest ages, can cause expansion, cracking, peeling and crumbling of the cement matrix. This study aims to show the information in the technical means of the necessary factors for the occurrence of the attack and evaluate, through an experimental research, the behavior of cementitious pastes in their early ages, when they are dosed with different aggregate levels contaminated by sulfur. For this, four levels were adopted, with a reference (0%), two cited by standards (0,5 and 1,0%) and above those permitted by them (5%). They were measured mortars composed of CP-IV cement and different percentages of pyrite (FeS_2), used as a contaminant. For the material reach an advanced condition of hydration, this was subjected to submerged cure saturated with lime until 28 days of age. Subsequently, the samples were subjected to two environmental exposure conditions: 1 - wetting

and drying cycle and 2 - immersion in water. For the identification of the products formed in the attack was employed diffraction X-ray (XRD), and to analyze the mechanical properties, resistance tests were performed to compression and tensile strength in bars of 4 x 4 x 16 cm. Moreover, the monitoring of dimensional change of 25 x 25 x 285 mm bars subjected to both exposure conditions was performed. At the end of this study indicated the maximum contamination level so there is no compromise of the integrity of the cement matrix, as the exposure conditions used in this study.

Keywords: Internal Sulfate Attack**,** maximum of contaminated aggregate, environmental exposure conditions.

1. INTRODUÇÃO

A durabilidade das estruturas de concreto é uma área que vem sendo foco de estudo nos últimos anos. O concreto por muito tempo foi considerado um material altamente duradouro, ou seja, que exigiria pouca atenção e manutenção ao longo do tempo.

Entretanto, há algumas décadas, houve uma grande mudança nesse conceito, de modo que, atualmente, sabe-se que as estruturas de concreto, assim que expostas ao ambiente, sofrem processos de deterioração em função da sua interação com o meio em que está inserida.

Segundo Coutinho (2001) [1], um dos mecanismos de deterioração mais nocivos ao concreto é o ataque por sulfatos. Nesse tipo de agressão, as soluções sulfatadas reagem com os compostos aluminosos ou sílico-aluminosos hidratados do cimento Portland ou com a alumina do agregado, causando variações volumétricas, fissurações, desplacamentos, amolecimento e desintegração.

O ataque por sulfatos pode acontecer de duas maneiras diferentes. A primeira, externa, ocorre quando a fonte agressiva está em contato com a superfície do concreto e tende a entrar por sua rede de poros. A segunda, interna, ocorre quando a fonte agressiva já está contida no concreto, ou seja, faz parte de sua composição.

No caso do ataque interno, o agente agressivo pode ser encontrado nos agregados, na água de amassamento ou nos outros materiais constituintes do concreto. Segundo Gomides (2009) [2], a principal motivação para o estudo de agregados contaminados por sulfetos decorre da constatação da sua presença em sítios geológicos utilizados para a execução de usinas hidroelétricas no Brasil.

Apesar da carência técnica no que diz respeito à utilização de materiais contaminados por sulfetos, algumas normas estabelecem limites de teores a serem empregados, no entanto, não há um consenso sobre essa informação. Uma vez comprovada a existência de minerais contaminados por sulfetos, faz-se necessário o estudo das consequências do emprego desse material em estruturas de concreto.

Neste sentido, o objetivo desse estudo é apresentar as informações existentes no meio técnico sobre os fatores necessários para a ocorrência do ataque e avaliar, por meio de uma pesquisa experimental, o comportamento de compostos cimentícios em suas primeiras idades (até 56 dias), quando estes são dosados com diferentes teores de contaminação por enxofre.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismo de deterioração

O ataque interno de sulfatos é uma área de estudos relativamente incipiente, ainda mais quando comparada à mecanismos de deterioração por reação álcali-agregado (RAA) e até mesmo por ataque externo de sulfatos. Os estudos específicos nessa área começaram a surgir no início dos anos 80 na Europa e América do Norte (KHELIL *et al.*, 2014) [3].

Os mecanismos de degradação em estruturas de concreto sob ataque interno por sulfatos são causados basicamente por um fenômeno, a oxidação do mineral sulfetado. A oxidação por si só gera expansão e fissuração devido a tensão causada pela cristalização de novos produtos com volume superior aos que lhe deram origem, mas, além disso, os produtos gerados por esse fenômeno reagem com o aluminato tricálcico (C_3A) e com os compostos do cimento hidratado, silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), formando novos cristais (COUTINHO, 2001) [1].

Existem algumas informações no meio técnico sobre os fatores que influenciam na ocorrência do ataque interno de sulfatos. Segundo Gomides (2009) [2], os principais fatores intervenientes sobre o processo de oxidação são: concentração de oxigênio, presença de umidade, superfície específica do sulfeto, teor de ferro contido no sulfeto, presença de bactérias, temperatura do ambiente, morfologia do sulfeto e pH do sistema.

Segundo Alves *et al.* (2001) [4], durante muitos anos se considerou apenas a formação de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) e etringita ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) como resultado da reação entre os produtos da oxidação do mineral sulfetado e os produtos do cimento. Somente depois de algum tempo foi encontrado outro produto do ataque, a taumasita ($CaSiO_3.CaCO_3.CaSO_4.15H_2O$).

A formação da etringita, designada no ataque por sulfatos como etringita tardia, ocorre quando o concreto é submetido a altas temperaturas, seja por suas reações químicas ou por condições térmicas de cura. Nesses casos os íons sulfato são liberados pela decomposição da etringita primária e ficam adsorvidos no C-S-H. Posteriormente, estes íons são dissolvidos, originando a etringita tardia (MEHTA e MONTEIRO, 2008) [5].

Como a formação da etringita tardia acontece após o endurecimento do concreto, ocorre o surgimento de tensões internas, causadas pela pressão exercida pelo crescimento dos cristais, e como consequência, surgem algumas manifestações patológicas, como expansões e fissuras.

Segundo Skalny *et al.* (2002) [6], a formação da gipsita ocorre em ambientes que possuam altas concentrações de sulfato, mais precisamente maiores que 3.000 ppm. Esse cristal é responsável por um aumento limitado do volume da peça e também pelo consumo de cálcio disponível na pasta de cimento.

Para Bonen (1993) apud Gomides (2009) [2], a formação da gipsita na interface pasta/agregado comprova a vulnerabilidade da zona de transição ao ataque químico, o que pode resultar em um acréscimo de microfissuras nessa zona e, consequentemente, acarretar a redução do módulo de elasticidade e da resistência do concreto.

No ataque de sulfatos com formação de taumasita, os cristais de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) são atacados. A substituição de C-S-H por taumasita faz com que ocorra perda de resistência e desagregação da pasta de cimento. Isso ocorre em decorrência da degradação do silicato de cálcio hidratado, principal agente ligante do cimento Portland (COUTINHO, 2001) [1].

Quanto aos fatores que propiciam a formação da taumasita podem ser citados a elevada umidade, baixas temperaturas (5 ºC a 10 ºC), fonte de silicatos de cálcio hidratado e sulfato (VEIGA, 2011) [7].

2.2 Uso de agregados contaminados em estruturas de concreto

O uso de agregados contaminados por sulfetos em muitos casos ainda não é recomendado. Hasparyk *et al.* (2003) [8], por exemplo, julgam os agregados contendo sulfetos como materiais inadequados para o emprego em estruturas de concreto, não sendo recomendado o uso.

Entretanto, em alguns casos o uso destes materiais faz-se necessário, seja por escassez de recursos considerados mais apropriados ou por uma simples questão de custo. Assim sendo, existem normatizações que estabelecem limites máximos de contaminação para o uso em estruturas de concreto. Segundo a Companhia Energética de Minas Gerais, CEMIG, (2007) [9] há algumas recomendações aplicadas no meio técnico:

- A Assembleia geral alemã para estudos de jazidas (1960) estabelece que o teor máximo de SO_3 no agregado deve ser de 1% em peso;
- Comitê Internacional de Grandes Barragens (1965): O teor de sulfatos e sulfetos deve ser determinado por método químico analítico e calculado em SO_3. O valor não pode exceder 0,5% do peso dos agregados graúdos;
- A norma Britânica – British Standard nº 1047 para agregados de escória, contendo sulfeto, fixa o máximo em 0,7% da massa total, expresso em SO_3;
- O Regulamento Português do Betão (1971) estabelece para o concreto de cimento Portland as seguintes quantidades máximas de sulfeto com relação à massa de cimento: 0,2% de sulfeto para o concreto com adição

de pozolana, 0,5% para concreto simples, 0,2% para concreto armado e 0,05% para concreto protendido. Para o concreto com cimento de alto-forno não se tolera a presença de sulfeto no agregado;

- A norma francesa, AFNOR NF P 18-541 (1994) estabelece, para concretos hidráulicos, o limite máximo de enxofre, expresso em SO_3, de 1% em relação à massa de agregado ou, se o agregado for contaminado por pirita, adota-se o valor de 0,75% de pirita em relação à massa de agregado.

Além dos limites já citados acima existem mais alguns, como:

- Segundo a norma brasileira, NBR 7211 (2009) [10], agregados que contenham sulfato (SO_4^{2-}) podem ser utilizados, desde que o teor total incorporado ao concreto por todos os seus componentes (água, agregados, cimento, adições e aditivos químicos) não exceda 0,2% da massa de cimento;
- O Instituto Americano de Concreto – ACI (201) [11] – estabelece como limite o teor de 0,5% de SO_3 em relação ao peso total de agregado.

Diante das recomendações das normas e recomendações técnicas citadas, cabe ressaltar que em sua grande maioria os teores são limitados em relação ao peso total dos agregados, com exceção da norma brasileira e do regulamento português do betão, os quais estabelecem valores em relação à massa de cimento. Essa consideração feita é relevante, visto que o mecanismo estudado é desencadeado por reações químicas entre o material contaminado por enxofre e os produtos hidratados do cimento. Dessa forma, a limitação de um teor com relação à massa de cimento estaria diretamente ligada à ocorrência/gravidade do ataque.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no estudo foram o cimento CP V – ARI, cinza volante, pirita e fíler calcário.

Pelo trabalho possuir uma vertente de análise química optou-se pela composição do sistema cimentício em labotatório, substituindo 35% do CP V – ARI por cinza volante, teor este compatível com o máximo, de 50%, estabelecido pela NBR 5.736 (1991) [12], para classificar a composição como um cimento do tipo CP IV.

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

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química, por fluorescência de raios-X, do cimento Portland e da cinza volante.

Tabela 1 - Análise química, por fluorescência de raios-X, do cimento CP V – ARI e da cinza volante.

Materiais	Composição química (%)										
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Outros óxidos	P.F.
CP V – ARI	62,98	16,84	5,24	2,87	5,48	4,79	1,10	---	0,23	0,46	3,42
Cinza volante	1,60	57,80	26,30	6,20	0,30	0,80	3,00	0,60	1,30	0,40	1,61

Outros óxidos: SrO + MnO + Tm_2O_3 + V_2O_5 + ZnO

Cinza volante – Equivalente alcalino ($Na_2O_{equiv.}$ = Na_2O + 0,658.K_2O): 2,57 %

Cinza volante – SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 90,3 %

A pirita foi utilizada como contaminante a ser adicionada às pastas. O material é proveniente da região de Figueira – Paraná e constitui um resíduo do processo de beneficiamento do carvão mineral. A pirita tem massa específica de 4,95 g/cm^3 e, após a moagem, foi classificada como um material passante pela peneira com abertura de malha de 2,4 mm.

O fíler calcário foi empregado para compensação de massa nas pastas, sendo sua porcentagem variável de acordo com a quantidade de pirita adicionada à mistura. Como em cada grupo foi feita a adição de material contaminado, o fíler foi

empregado para que todas as pastas possuíssem o mesmo consumo de cimento, considerando este material como inerte. A massa específica do material carbonático é 2,84 g/cm$^{3.}$

3.2 Pastas

O acompanhamento das reações decorrentes do ataque interno de sulfatos e as consequentes implicações nas propriedades mecânicas da matriz hidratada foram avaliadas por meio de estudo em pasta.

3.2.1 Contaminação

Para a contaminação das pastas foram adotados quatro teores de SO_3, sendo um deles a referência (0% de contaminação), dois recomendados por normas, 0,5% e 1,0% e um acima do permitido por elas, no teor de 5,0%.

Neste estudo o material contaminante utilizado contém pirita (FeS_2) na sua composição e, desta forma, os teores de SO_3 foram convertidos estequiometricamente em valores equivalentes de pirita, conforme resultados apresentados na Tabela 2, por meio da seguinte expressão: $FeS_2 = 0{,}7492.SO_3$

Tabela 2 – Teores de contaminação proporcionais em pirita.

Teor de SO_3	Teor de pirita
0,0%	0,00%
0,5%	0,38%
1,0%	0,75%
5,0%	3,75%

Como descrito anteriormente, a grande maioria das normas limita o teor de utilização de materiais contendo sulfetos em relação à massa total de agregados. Como nas pastas não há agregado para a aplicação dos teores recomendados, foi adotado um traço de concreto base, para então determinar os teores com relação à massa de cimento.

O traço de concreto adotado foi 1,0:2,7:2,7:0,6, em massa. As porcentagens de contaminação foram aplicadas sobre a massa total de agregados (2,7+2,7) e foi determinada a contaminação proporcional com relação à massa de cimento, conforme resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Teores contaminantes do concreto.

Grupos	Teor de pirita em relação à massa de agregado	Teor de pirita em relação à massa de cimento
Referência (0%) - A	0,00%	0,00%
0,5% de SO_3 - B	0,38%	2,05%
1,0% de SO_3 - C	0,75%	4,05%
5,0% de SO_3 - D	3,75%	20,25%

Os teores acima apresentados são extremamente superiores aos teores recomendados pelas normas brasileira e portuguesa. Isso ocorreu pelo fato de terem sido adotados teores a serem aplicados sobre o peso total de agregados de um concreto base, o que tornou a contaminação, com relação à massa de cimento, mais severa.

A pasta de referência estudada é composta por cimento com a adição de 20,25% de fíler calcário sobre a massa do material ligante. A relação água/cimento utilizada na mistura da pasta foi de 0,6, mantida constante em todos os sistemas estudados.
Nas pastas contaminadas, a massa de fíler calcário foi gradativamente substituída por pirita, em função dos diferentes teores de contaminação, até que, na pasta do grupo com 5,0% de SO_3, todo o fíler calcário foi substituído por agente contaminante.

3.2.2 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 expansão volumétrica foram moldados corpos de prova, também prismáticos, mas com dimensões 2,5 x 2,5 x 28,5 cm. Por fim, ainda foram coletadas no momento da moldagem, do mesmo material utilizado em ambos os corpos de prova, pequenas amostras, de aproximadamente 10g, para o ensaio de DRX.

As pastas foram misturadas em misturador mecânico conforme descrito na NBR 13.276:2002 [13]. A metodologia de mistura foi a seguinte: adição de água na cuba do misturador e posterior lançamento do material ligante, previamente homogeneizado, à água durante 3 minutos, com o equipamento acionado na menor velocidade. Ao término do lançamento do material ligante, a pasta foi misturada por mais 3 minutos, na maior velocidade.

O adensamento para a retirada do ar aprisionado foi realizado com golpes de espátula e, ao término o preenchimento dos moldes, a seção superior da pasta foi nivelada. Após 48 horas, os corpos de prova foram retirados dos moldes e submetidos à cura úmida, em água saturada com cal, até as idades de ensaio.

Os ensaios de resistência à compressão e tração na flexão foram realizados aos 28 dias para a caracterização do material estudado. Já para a difratometria de raios-X, foram coletadas amostras para a realização do ensaio nas idades de 28 e 56 dias.

3.2.3 Consistência das pastas

Imediatamente após a mistura da pasta ter sido concluída, foi realizada, por meio do ensaio no mini tronco de cone de Kantro, a determinação de sua consistência. O ensaio consiste no preenchimento e nivelamento do molde tronco-cônico assentado sobre uma placa de vidro, ambos devidamente lubrificados, e preenchimento com a pasta em teste.
Posteriormente, o mini tronco é levantado verticalmente, o que permite o abatimento e espalhamento do material cimentício. Ao término do escoamento, são medidos, ortogonalmente, dois diâmetros horizontais sobre o disco formado. A média destes diâmetros representa o espalhamento da pasta e está relacionado à sua consistência (KANTRO, 1980) [14].

3.2.4 Massa específica no estado fresco

Após a mistura das pastas, foi realizado o ensaio de massa específica do material no estado fresco. O ensaio consiste no preenchimento, em 3 camadas, de um recipiente de volume conhecido e posterior adensamento com 10 golpes de espátula por camada. Por fim, o recipiente é pesado e a massa específica é obtida por meio da razão da massa de pasta e do volume do recipiente (NBR 13278 (2005)) [15].

3.2.5 Resistência à compressão e a tração na flexão

Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com as recomendações da norma NBR 13.279 (ABNT, 2005) [16]. O ensaio de resistência à tração na flexão, o primeiro a ser realizado, rompe, ao meio, o corpo de prova com dimensões 4,0 x 4,0 x 16,0 cm. A taxa de aplicação de carga para este ensaio foi de 50 ± 10 N/s, utilizando 5 corpos de prova para cada idade. Após o ensaio de tração na flexão, resultam 10 corpos de prova (metades resultantes do ensaio de tração na flexão), os quais foram submetidos ao ensaio de compressão axial sob taxa de carregamento de 500 ± 50 N/s.

3.2.6 Variação dimensional

Para a análise da variação dimensional dos corpos de prova prismáticos 2,5 x 2,5 x 28,5 cm foram realizadas medições da maior dimensão em um pórtico padrão com relógio comparador, com precisão de 0,001 mm. As leituras foram realizadas sempre na mesma face e sentido de medição.

Pela sensibilidade do ensaio, optou-se pela realização diária de leituras nos primeiros 28 dias de idade e após isso, leituras semanais.
3.2.7 Difratometria de raios-X

A aquisição dos perfis difratométricos das pastas não ocorre nas idades de ensaio pré-estabelecidas e, portanto, é necessário paralisar as reações de hidratação nas referidas idades para a posterior exposição aos raios-X. Assim sendo, nas idades de ensaio, as amostras foram fragmentadas em pedaços com dimensão máxima de 5,0 mm

(aproximadamente), acondicionadas em recipiente polimérico e imergidas em álcool etílico p.a. durante 24 horas. Após este período, as amostras foram retiradas do álcool, secas em estufa a 40º 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) [17].

4. RESULTADOS

4.1 Consistência das pastas

O grupo referência (0% de contaminação), sem adição de pirita, apresentou o maior espalhamento dentre os demais grupos. Observando a Figura 1 é possível perceber que o espalhamento foi descrescente com o aumento de adição de material contaminante, sendo igual a 130 mm para o grupo referência e de 80 mm para o grupo com 5,0% de SO_3.

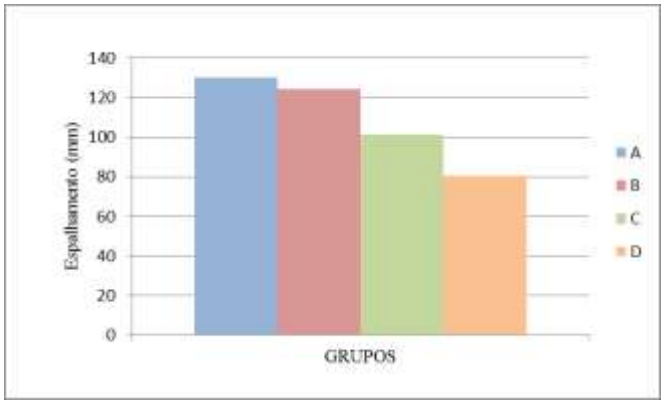

Figura 1 – Espalhamento das pastas.

Este resultado permite concluir que a granulometria do material adicionado exerceu influência na consistência das pastas. A pasta sem adição, por ter somente cimento e fíler em sua composição, apresentou o maior espalhamento, e conforme foi feita a subtituição de fíler pelo contaminante (pirita) o espalhamento foi diminuindo.

4.2 Massa específica no estado fresco

Ao contrário do espalhamento, o grupo referência (0%) apresentou a menor massa específica no estado fresco, sendo igual a 1.625 kg/m^3. A Figura 2 na sequência, indica o crescimento da massa específica ao longo da substituição de fíler por pirita.



Figura 2 – Massa específica das pastas no estado fresco.

O crescimento das massas específicas no estado fresco ocorreu pela substituição de um material de massa específica igual a 2,84 g/cm^3 (fíler) por um material de massa específica muito maior, 4,95 g/cm³ (pirita).

4.3 Resistência à compressão e à tração na flexão

Os ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão foram realizados aos 28 dias para a caracterização dos materiais estudados. Ambos os grupos se encontravam na condição de cura submersa até a data da ruptura. A Figura 3 apresenta os valores de resistência à compressão para todos os grupos analisados.

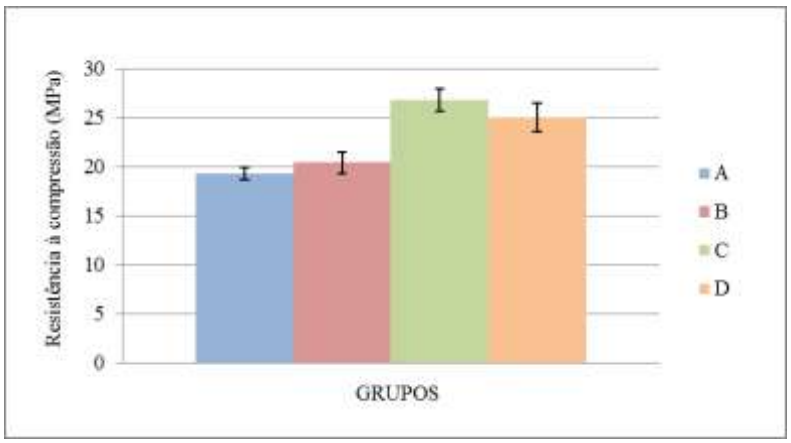

Figura 3 – Resistência à compressão das pastas.

Os grupos A e B, referência e 0,5 % de SO_3 respectivamente, obtiveram resistências estatisticamente iguais, segundo o teste de Tukey, com 95% de confiança, muito próximas a 20 MPa. O mesmo ocorreu com os grupos C e D (1% e 5% de SO_3) que obtiveram resistências próximas a 25 MPa.

A Figura 4 mostra os valores de resistência à tração na flexão obtidos para as pastas. Neste caso, percebe-se que estatisticamente todos os grupos apresentaram resistências iguais, entre 5 e 6 MPa.

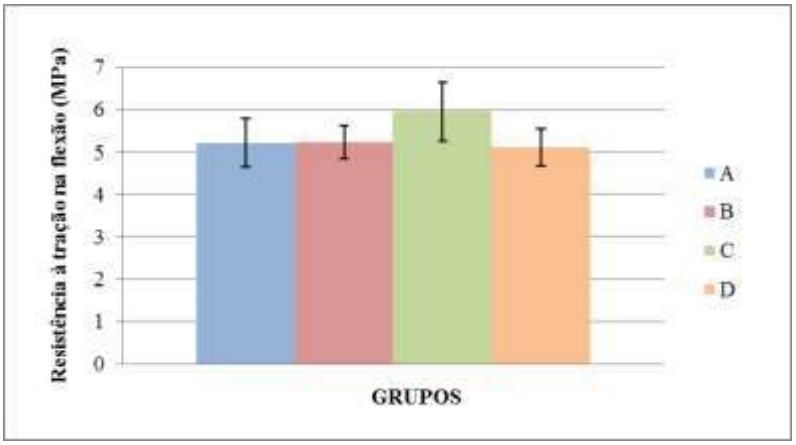

Figura 4 – Resistência à tração na flexão das pastas.

4.4 Variação Dimensional

A variação dimensional dos corpos de prova prismáticos nos primeiros dias de idade foi dada pelo processo de hidratação inicial. Entretanto, percebeu-se que o fenômeno de retração aconteceu de forma mais intensiva nos grupos A, B e C.

As Figuras 5 e 6 apresentam a variação dimensional dos corpos de prova até os 56 dias de idade, sendo o primeiro deles relacionado às amostras expostas ao 29º dia de idade ao ciclo de umedecimento e secagem e o segundo às amostras expostas ao tanque oxigenado.

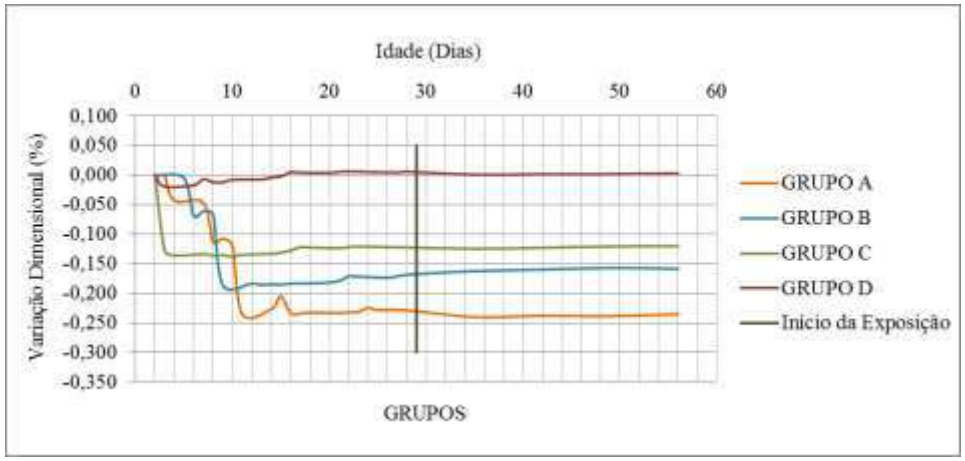

Figura 5 – Variação dimensional dos corpos de prova submetidos ao ciclo de umedecimento e secagem.

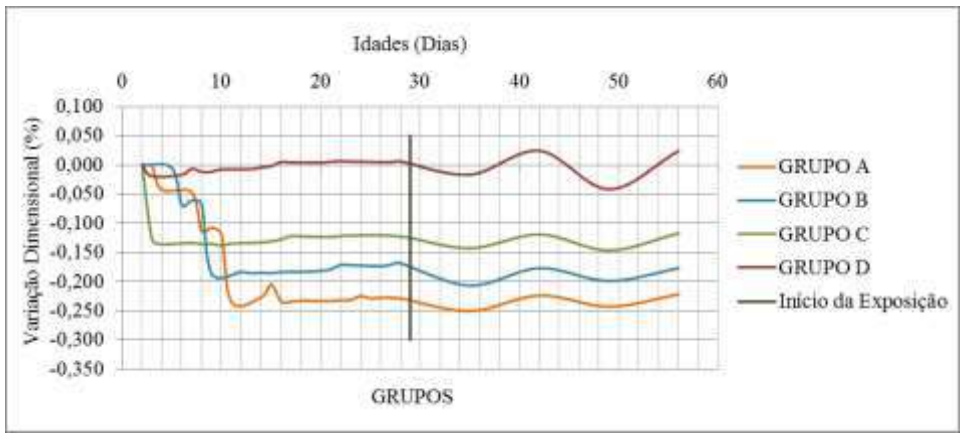

Figura 6 – Variação dimensional dos corpos de prova submetidos ao tanque oxigenado.

Analisados os gráficos percebe-se que até o 28º dia de idade, para o mesmo grupo, o comportamento foi o mesmo, visto que todos os corpos de prova encontravam-se na mesma condição, cura submersa.

Após essa idade, pela condição alternada de secagem e saturação, a variação dimensional ocorreu de forma mais intensa nas amostras submetidas ao ciclo de umedecimento e secagem.

A partir dos gráficos é possível perceber que o grupo D iniciou um processo expansivo antes dos demais grupos, compensando a retração inicial. O grupo C teve um comportamento similar, porém não chegou a compensar a retração inicial como no grupo D.

Comparando as técnicas de exposição, percebeu-se que o ciclo de umedecimento e secagem foi responsável por uma maior expansão no grupo D. Os demais grupos obtiveram resultados muito próximos em ambas às condições.

4.4 Difratometria de raios-X

A análise dos produtos formados após os diferentes ciclos de cura, 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 oxigenada, com o intuito de verificar se tais condições influenciam sobre a reação da pirita, responsável pela formação de compostos hidratados deletérios à matriz hidratada. A Figura 7 apresenta as interpretações obtidas para os quatro grupos estudados no 28º dia de idade. A Figura 8, por sua vez, apresenta, para os mesmos quatro grupos, as interpretações no 28º dia de idade e ao 56º dia idade para as duas condições de exposição, ou seja, ciclo de umedecimento e secagem e o tanque oxigenado.

Os produtos formados na idade de 28 dias, independentemente da composição das diferentes pastas, são os mesmos, com diferenças salientes no que se refere à calcita e à pirita. A calcita ($CaCO_3$), constituinte do fíler calcário, possui

pico principal (maior intensidade) na região de 29º 2θ e, desta forma, conforme este é substituído pela pirita (Fe_2S), sua intensidade diminui, passando-se a destacar-se o pico principal da pirita, localizado em 56º 2θ.

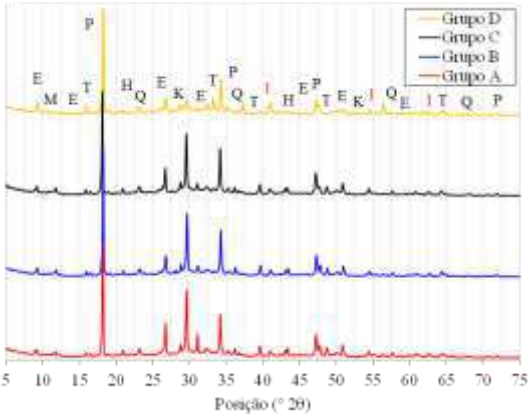

Figura 7 – Perfis Difratométricos aos 28 dias de idade. (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; H – Hematita; I - Pirita).

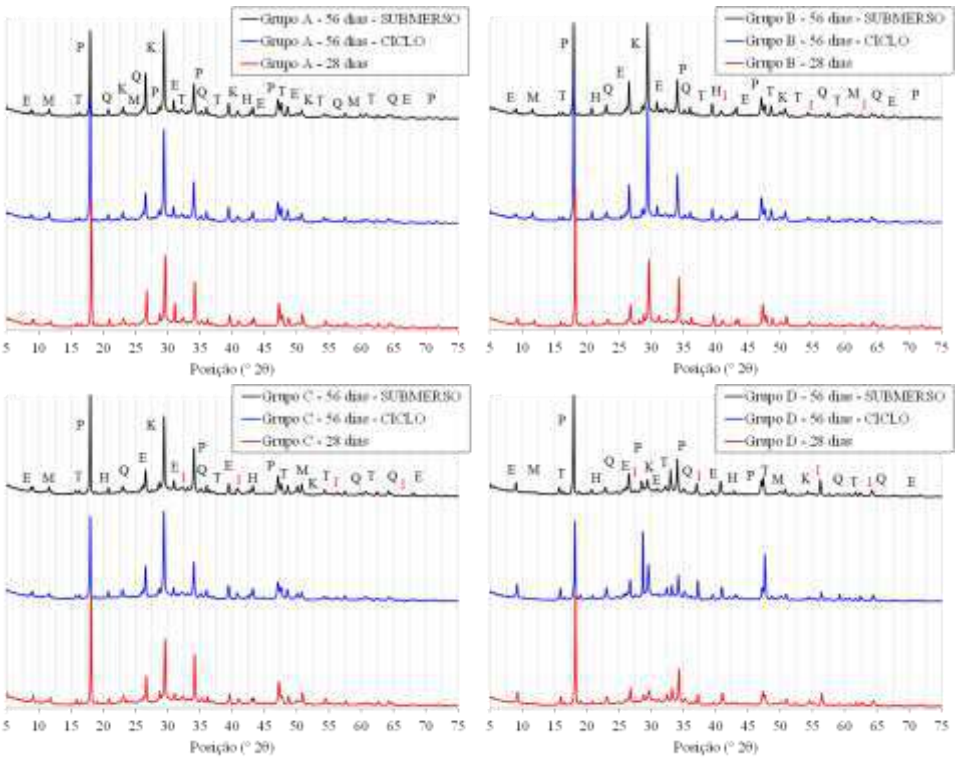

Figura 8 – Perfis Difratométricos comparativos. (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; H – Hematita; I - Pirita).

A partir dos perfis acima apresentados nota-se que não houve formação de produtos que configurassem o ataque interno por sulfatos, como a gipsita, a taumasita e a etringita em maiores proporções. Também não foi possivel a identificação de uma exposição que acelerasse o ataque, já que nessa idade ele não ocorreu.

Vale ressaltar o aumento do pico de Portlandita ($Ca(OH)_2$), 28º2θ, que ocorreu com o grupo D na condição de umedecimento e secagem aos 56 dias.

5. CONCLUSÃO

Por meio do estudo das informações técnicas disponíveis e dos ensaios realizados percebeu-se a dificuldade no estabelecimento de um teor máximo de contaminante a ser utilizado em uma estrutura de concreto. São muitas variáveis envolvidas e o tempo de ocorrência do ataque é um fator determinante.

Algo que pôde ser percebido é que o estabelecimento de teor com relação à massa de cimento e não à massa de agregado é muito interessante, uma vez que a gravidade do ataque está diretamente relacionada à quantidade disponível de produtos hidratados do cimento Portland.

A análise das propriedades mecânicas do material, por meio da resistência à compressão e à tração na flexão, é uma ferramenta relevante, mas precisaria ser realizada em idades mais avançadas do material.

A variação dimensional nas barras indicou uma diferença comportamental já nas primeiras idades, sendo o grupo D, o de maior adição de contaminante, o responsável pela maior expansão obtida.

O estudo dos produtos formados através dos difratogramas corrobora com o a análise das propriedades mecânicas, ou seja, na idade analisada não se tem evidências do ataque interno de sulfatos, sendo necessária uma ampliação das idades ensaiadas.

A análise comparativa entre 28 e 56 dias não permite identificar, por meio de difratometria de raios-X, a formação de compostos hidratados deletérios, oriundos da reação do sulfato proveniente da pirita com as fases hidratadas do cimento Portland. Há indícios, por meio do ensaio de variação dimensional, que a presença de pirita tende a causar expansão da matriz hidratada, o que pode ser atrelado à formação de produtos expansivos, os quais deverão ser identificados com maior evidência nos perfis difratométricos quando formados em maiores teores.

6. 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 e a Universidade Federal do Paraná – PPGECC/UFPR.

7. REFERÊNCIAS

[1] Coutinho, J. S. “Ataque por Sulfatos”. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal, 2001.

[2] Gomides, M. J. “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, 2009.

[3] Khelil, N. *et al*, “Development of an accelerated test for Internal Sulfate Attack study” Université de Toulouse. France, 2014.

[4] Alves, M. T. P. *et al*, “Um cimento mais sustentável frente a um ataque severo por sulfatos”, 3º Congresso Construção 2007 , Coimbra, 2007, pp. 122-129.

[5] Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. “Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais” IBRACON. São Paulo, 2008.

[6] Skalny, J. *et al*, “ Sulfate Attack on Concrete” Spon Press. London, 2002. p. 43 - 50.

[7] Veiga, K. K. “Desempenho do cimento Portland branco com escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2011.

[8] Hasparyk, N. P. *et al*, “ A deterioração de estruturas de concreto contendo agregados com sulfetos” Simpósio Epusp sobre Estruturas de Concreto. (2003)

[9] CEMIG “Comportamento dos Concretos e das Caldas de Injeção em presença de Rochas Sulfetadas” Projeto de Pesquisa P&E0122. UHE Irapé. 2007.

[10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

[11] AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Guide to Durable Concrete. Detroit – USA, 1991. (ACI 201).

[12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

[13] 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, 2002.

[14] Kantro, D. L. Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes - A miniauture slump test. Cement Concrete Aggregates, 1980.

[15] 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.

[16] 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.

[17] Pan, Z. *et al*, "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material. Cement and concrete research. Volume 32, pp. 357-362. 2002.