

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ELIAS PEREIRA

EFEITO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) ASSOCIADA AO
ATAQUE INTERNO POR SULFATO (ISA) NA ABSORÇÃO E POROSIDADE DE
COMPÓSITO DE MATRIZ CIMENTÍCIA

PONTA GROSSA
2018

ELIAS PEREIRA

EFEITO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) ASSOCIADA AO
ATAQUE INTERNO POR SULFATO (ISA) NA ABSORÇÃO E POROSIDADE DE
COMPÓSITO DE MATRIZ CIMENTÍCIA

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de desenvolvimento e caracterização de materiais do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira
Coorientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

PONTA GROSSA
2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Pereira, Elias

P436 Efeito da reação álcali-agregado (raa) associada ao ataque interno por sulfato (isa) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia/ Elias Pereira. Ponta Grossa, 2018.
207f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

Coorientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro.

1. Ataque interno por sulfatos. 2. Reação álcali agregado. 3. Argamassas. 4. Absorção. 5. Porosidade. I. Pereira, Eduardo. II. Pianaro, Sidnei Antonio. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.11

ELIAS PEREIRA

EFEITO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO (RAA) ASSOCIADA AO
ATAQUE INTERNO POR SULFATO (ISA) NA ABSORÇÃO E POROSIDADE DE
COMPÓ SITO DE MATRIZ CIMENTÍCIA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de mestre pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais, pela seguinte banca examinadora:



Prof. Doutor Eduardo Pereira – Orientador
Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Doutor Sidnei Antonio Pianaro – Coorientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Doutor Adilson Luiz Chinelatto
Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Mariana D'Orey Gavião Portella Bragança
Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais
Institutos LACTEC

Dedico esse trabalho aos meus pais Maria Helena Pereira e Dante Antonio Pereira (in memoriam), com todo o meu amor e gratidão e a minha noiva Monique Krubniki por todo o apoio e dedicação e carinho dedicados à mim.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Eduardo Pereira que se dedicou plenamente a orientação deste trabalho, se tornando um grande amigo.

A professora Patrícia Kruguer pelo auxílio e disponibilidade durante a pesquisa, se tornando uma grande amiga.

Aos professores Adilson Luiz Chinelatto e Sidnei Antonio Pianaro que se mostraram sempre disponíveis para o auxílio científico e técnico durante as análises laboratoriais.

Ao Dr. Kleber Franke Portella e Mariana D. G. P. Bragança por todo o auxílio técnico e científico.

Ao aluno de iniciação científica Marcelo Miranda Farias que auxiliou em todas as fases de execução deste trabalho, com muita dedicação e parceria.

Aos laboratoristas Paulo Ubirajara dos Santos, Douglas Wellington Migliorini e Vanessa Chagury pelo apoio durante os procedimentos laboratoriais.

A infraestrutura e apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, ao CNPq Lei 8010/90.

Aos institutos LACTEC e a Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, em especial ao C- LABMU/ UEPG.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

(Albert Einstein)

RESUMO

A degradação da argamassa ocasionada pelo ataque por sulfatos e reação álcali-agregado, ocorre pela presença de contaminantes nos agregados que reagem com os produtos da hidratação do cimento, sendo formados produtos expansivos, provocando efeitos deletérios ao material. Este trabalho tem por objetivo a análise isolada e combinada da reação álcali-agregado pela presença de quartzo deformado nos agregados e do ataque interno por sulfato devido à presença de pirita, também nos agregados, em argamassas de cimento Portland, em diferentes idades e meios de cura, assim como a investigação das mudanças microestruturais, com foco na absorção e na mudança de estrutura porosa do material. O programa experimental foi dividido em quatro etapas: (i) caracterização dos agregados; (ii) ensaios acelerados e envelhecimento natural em prismas de argamassa; (iii) investigação do comportamento, em ambiente natural, de corpos de prova de concretos com pirita; (iv) análise da absorção e porosidade. As análises petrográficas, variações dimensionais de barras de argamassa, resistências à compressão e resistência à tração por compressão diametral, foram bons indicativos para a ocorrência da RAA e ISA de forma isolada e combinada, onde as curas parcialmente e totalmente imersa em água mantida a 40 °C intensificaram as reações pela incidência de umidade e oxigenação constantes. As porosidades, absorções de água por imersão e por capilaridade dos corpos de prova se mostraram indicativos da intensidade das reações álcali-agregado e ataque por sulfatos, sendo que para agregados contendo sulfetos as variações puderam ser atribuídas a fissuração produzida pela formação de cristais expansivos de sulfatos, e para os agregados reativos as variações puderam ser atribuídas a presença de intercrescimento mirmequíticos e extinção ondulante dos silicatos, culminando na formação de géis expansíveis. Em ambas as manifestações patológicas, a demasiada formação de fases expansivas promoveu a fissuração da matriz e aumento da proporção de macroporos nas idades finais. As análises de diâmetro de poros por intrusão de mercúrio demonstram que a RAA ocorre primeiramente nos poros próximos a 50 nm, devido ao seu caráter de borda de reação, e a ISA promove o refinamento e colmatação dos poros de toda a gama de diâmetros pela formação de sais de sulfatos, além de ambos os processos gerarem tensões internas e fissuração da matriz. Para os agregados com efeito combinado, estes processos ocorrem concomitantemente, tendo influência sobre as capacidades de absorção de água por imersão e capilaridade, além das resistências mecânicas e variações dimensionais.

Palavras Chave: Ataque interno por sulfatos; Reação álcali agregado; Argamassas; Absorção; porosidade; Durabilidade.

ABSTRACT

The degradation of the mortar caused by the attack by sulfates and alkali-aggregate reaction occurs by the presence of contaminants in the aggregates that react with the products of the cement hydration, being formed expansive products, causing deleterious effects to the material. This work aims at the isolated and combined analysis of the alkali-aggregate reaction by the presence of deformed quartz in the aggregate and the internal attack by sulphate due to the presence of pyrite, also in the aggregate, in Portland cement mortars, at different ages and mortar cure means, as well as the investigation of the microstructural changes, focusing on the absorption and the change in the porous structure of the material. The experimental program was divided into four stages: (i) characterization of the aggregates; (ii) accelerated tests and natural aging on mortar prisms; (iii) investigation of the behavior, in the natural environment, of concrete specimens with pyrite; (iv) absorption and porosity analysis. The petrographic analyzes, dimensional variations of mortar bars, compressive strengths and tensile strength by diametrical compression were good indicative for the occurrence of RAA and ISA in an isolated and combined manner, where the cures were partially and totally immersed in water maintained at 40 ° C intensified the reactions by the incidence of constant moisture and oxygenation. The porosities, water absorptions by immersion and by capillarity of the test specimens were indicative of the intensity of the alkali-aggregate and sulfate attack reactions, and being that for aggregates containing sulfides the variations could be attributed to the cracking produced by the formation of expansive crystals of sulfates, and for the reactive aggregates the variations could be attributed to the presence of myrhythmic intergrowth and undulating extinction of the silicates, culminating in the formation of expandable gels. In both pathological manifestations, the excessive formation of expansive phases promoted matrix cracking and increased proportion of macropores in the final ages. The analysis of pore diameter by mercury intrusion shows that the RAA occurs first in pores close to 50 nm, due to its character of reaction border, and ISA promotes the refinement and filling of the pores of the whole range of diameters by the formation of sulfate salts, in addition to both processes generating internal stresses and cracking of the matrix. For aggregates with combined effect, these processes occur concomitantly, having influence on the water absorption capacities by immersion and capillarity, besides the mechanical resistances and dimensional variations.

Keywords: Internal attack by sulfates; Aggregate alkali reaction; Mortars; Absorption; porosity; Durability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de fissuração em mapa causadas pela reação álcali- agregado com exsudação de gel (HASPARYK, 2005).....	20
Figura 2 - Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e pasta (MIZUMOTO, 2009).	30
Figura 3 - Fissuração e exsudação de gel em estruturas de barragem afetada pela RAA (AKASAKI et. al., 2003).....	30
Figura 4 - Etapas da reação álcali-carbonato (COUTO, 2008).....	31
Figura 5 – Esquemas bidimensionais da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b). (CALLISTER, 2008).	34
Figura 6 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado (COUTO,2008).	36
Figura 7 - Ataque das hidroxilas ao grupo silanol, assim como o balanceamento das cargas negativas pelos álcalis (COUTO, 2008).	36
Figura 8 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelos íons hidroxilas (COUTO, 2008).	37
Figura 9 - Estrutura do gel (COUTO, 2008).	37
Figura 10 - Troca de íons alcalinos por íons cálcio e consequente formação de um gel não expansivo de cal-álcali-sílica (WANG; GILLOTT, 1991).	38
Figura 11 - Distribuição dos íons alcalinos na borda de reação (WANG e GILLOTT, 1991).	39
Figura 12 - Características do agregado antes (a) e depois da reação (b) (VAN AARDT; VISSER, 1977).	42
Figura 13- Distribuição dos íons adjacentes na superfície do sólido, segundo o conceito da dupla camada difusa (COUTO, 2008).	45
Figura 14 - Mecanismo de expansão da Teoria da Dupla Camada Elétrica (COUTO, 2008).....	46
Figura 15 - Lâmina petrográfica: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio (PEREIRA, 2015).	48
Figura 16- Efeito da umidade relativa na expansão do concreto devido à reação álcali-sílica (POOLE, 1992).	49
Figura 17- Aspectos da Barragem Rio Descoberto: a) fissura devido à presença de água ácida e de pirita no agregado do concreto, b) execução da parede diafragma (ELC, 2003 apud BATISTA, 2013).	52
Figura 18 - Mecanismo de degradação do concreto contendo sulfeto reativo (PEREIRA, 2015)....	55
Figura 19 - Micrografia de partícula de pirita framboidal em aglomerado (Czerewko et al., 2003)....	62
Figura 20 - Etapas do planejamento experimental.	65
Figura 21 - Pórtico elóquio comparador para as leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa (Fonte: o autor).....	69
Figura 22 - Barras de argamassas em envelhecimento natural expostas em ambiente externo. (Fonte: o autor)	70
Figura 23 - Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009).	74

Figura 24 - Composição mineralógica do agregado Referência obtida por XRD.....	75
Figura 25 - Composição mineralógica do agregado RAA obtidos por XRD.	76
Figura 26 - Lâmina petrográfica de agregado RAA.	77
Figura 27- Composição mineralógica dos agregados Pedreira obtidos por XRD.	78
Figura 28 - Lâmina petrográfica de agregado Pedreira.	79
Figura 29 - Composição mineralógica da pirita obtida por XRD.....	80
Figura 30 - Fotomicrografias de amostra da pirita.	80
Figura 31 - Imagens em microscópio óptico das amostras de dissulfeto de ferro com presença de material carbonático.	81
Figura 32 - Expansão de barras de argamassa para avaliação da reatividade álcali-agregado conforme NBR 15577-5 (ABNT, 2008).....	82
Figura 33 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura totalmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.	83
Figura 34 - Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes agregados, submetidas a cura totalmente submersa em água mantida a 40 °C.....	83
Figura 35 – Microscopia das argamassas com agregado Referência em cura imersa em água mantida a 40 °C nas idades de controle: (a) aos 28 dias e (b) aos 360 dias.	84
Figura 36 – Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	85
Figura 37 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 28 dias; (c) aos 360 dias e (d) aos 360 dias.	85
Figura 38 - Difratogramas das argamassas com o agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	87
Figura 39 - Difratogramas das argamassas confeccionados com o agregado RAA em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	88
Figura 40 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 28 dias; (c) aos 360 dias e (d) aos 360 dias.....	89
Figura 41 - Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	91
Figura 42 - Microscopia das argamassas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	91
Figura 43 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40°C.....	93
Figura 44 -Resistência à tração das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40°C.....	93
Figura 45 – Corpo de prova de argamassa com fissuração ocasionada pela oxidação da pirita em sua face aos 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C.	98
Figura 46 – Porosidade interna e superficial de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidas em cura totalmente imersa em água a 40 °C, obtidas por intrusão de mercúrio.....	99

Figura 47 – Absorção de água por imersão total de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.	100
Figura 48 - Absorção de água por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.	100
Figura 49 – Diâmetro dos poros das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com o agregado Referência e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.	102
Figura 50 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.....	104
Figura 51 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 220 dias.	105
Figura 52 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) poro com a presença de sais de sulfatos e fissuração e (b) ampliação da fissura.	106
Figura 53 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.....	107
Figura 54 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias.	108
Figura 55 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.....	110
Figura 56 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 220 dias.	111
Figura 57 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias.	112
Figura 58 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura parcialmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.	115
Figura 59 - Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes agregados, em cura parcialmente submersa em água a 40 °C.....	116
Figura 60 - Difrátogramas de raio X das argamassas com o agregado Referência em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	117
Figura 61 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 360 dias; (b) aos 360 dias.....	117
Figura 62 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	118
Figura 63 – Formação de thenardita sobre uma partícula de agregado aos 90 dias de cura.	119

Figura 64 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	119
Figura 65 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 90 dias.	120
Figura 66 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	121
Figura 67 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	122
Figura 68 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.	123
Figura 69 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C.	124
Figura 70 -Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C.	124
Figura 71 – Corpos de prova de argamassa constituídos pelo agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 360 dias: (a) mancha pela oxidação dos sulfetos; (b) fissuração com a cor marrom.	127
Figura 72 – Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.	128
Figura 73 - Absorção por imersão total de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em parcialmente imersa em água a 40 °C.	129
Figura 74 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.	129
Figura 75 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência, mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.	130
Figura 76 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 360 dias.	132
Figura 77 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.	133
Figura 78 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) agregado reativo; (b) sulfetos dentro de poro.	134
Figura 79 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.	136

Figura 80 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.....	139
Figura 81 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) poro colmatado por sulfatos; (b) fissura com a formação de cristais de sulfatos em seu entorno e no seu interior.....	140
Figura 82 - Barras de argamassa aos 360 dias de cura ambiente	143
Figura 83 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura totalmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.	144
Figura 84 - Variação dimensional linear de barras de argamassa, com diferentes agregados, submetidas ao envelhecimento natural em ambiente externo.....	144
Figura 85 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura ambiente nas idades de controle: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	145
Figura 86 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.	146
Figura 87 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura ambiente: (a) aos 28 dias; (b) aos 220 dias.....	147
Figura 88 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.	148
Figura 89 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	149
Figura 90 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.	150
Figura 91 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.	151
Figura 92 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.	151
Figura 93 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura ambiente.	152
Figura 94 -Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura ambiente.	152
Figura 95 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura ambiente: (a) aos 220 dias; (b) aos 360 dias.	154
Figura 96 - Corpo de prova de argamassa composta pelo agregado Pirita em cura ambiente aos 360 dias, com a oxidação do sulfeto natural e formação de fissuração em seu entorno.	155
Figura 97 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura ambiente: (a) aos 90 dias; (b) aos 360 dias.	155
Figura 98 - Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.	156

Figura 99 - Absorção por imersão de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.....	157
Figura 100 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.....	157
Figura 101 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência mantidos em cura ambiente.....	158
Figura 102 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura ambiente.....	160
Figura 103 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura ambiente.....	162
Figura 104 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura ambiente.....	164
Figura 105 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.....	167
Figura 106 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.....	167
Figura 107 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) aos 28 dias; (b) aos 360 dias.....	168
Figura 108 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.....	169
Figura 109 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.....	170
Figura 110 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.....	171
Figura 111 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio aos 28 dias.....	172
Figura 112 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio aos 360 dias.....	172
Figura 113 - Difrátogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.....	173

Figura 114 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) 220 dias; (b) 360 dias.	174
Figura 115 - Difractogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.	174
Figura 116 - Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imerso em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	175
Figura 117 - Absorção por imersão de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	175
Figura 118 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	176
Figura 119 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	177
Figura 120 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	179
Figura 121 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	181
Figura 122 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.	183
Figura 123 – Variações dimensionais das barras de argamassa comparando as formas de cura em relação a cada agregado.	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configurações de ensaio de expansão em barras de argamassa de cimento Portland CII-F 32.	69
Tabela 2- Configuração da moldagem de corpos de prova cilíndricos de argamassa de cimento Portland CII-F 32.....	71
Tabela 3 - Caracterização física química do cimento CII-F-32 (ITAMBÉ, 2016).	73
Tabela 4 - Caracterização física dos agregados.....	74
Tabela 5 - Caracterização química dos agregados por fluorescências de raios X (%).....	74
Tabela 6 - Composição mineralógica do agregado RAA por análise petrográfica	76
Tabela 8 - Composição mineralógica do agregado Pedreira por análise petrográfica.....	78
Tabela 8 - Composição mineralógica da pirita por análise petrográfica	80
Tabela 9 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado RAA aos 360 dias, obtidos por EDS.	90
Tabela 10 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado Pirita aos 90 dias, obtidos por EDS.	92
Tabela 11 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão das argamassas.....	94
Tabela 12 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à tração por compressão diametral das argamassas.	94
Tabela 13 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.....	124
Tabela 14 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à tração por compressão diametral dos corpos de prova de concreto.	125
Tabela 15 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.....	153
Tabela 16 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.....	153
Tabela 17 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.....	168
Tabela 18 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.....	168

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas

NBR – Norma Brasileira aprovada pela Associação brasileira de normas técnicas

ASTM - AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS

CPII-F-32 - Cimento Portland tipo II com fíler e Resistência Característica de 32

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

C-H – Hidróxido de cálcio

DRX - Difração de raios X.

EDS - Composição química elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva

FRX - Fluorescência de raios X

HPIC - Cromatografia iônica de alta eficiência

ISA - Ataque por sulfatos de origem interna

ICDD - International Centre for Diffraction Data

MPa – Megapascaus

NBR - Norma brasileira

NM - Norma Mercosul

pH - Potencial Hidrogeniônico

RAA - Reação álcali agregado

RAC - Reação álcali carbonato

RAS - Reação álcali sílica ou silicato

SE - Elétrons secundários (secondary electrons)

FEG SEM – Microscopia eletrônica de varredura (scanning electron microscope)

TG - Termogravimetria

UHE – Usina hidroelétrica

UR – Umidade relativa

µm - Micrometro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos específicos	22
1.2	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	23
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	25
1.4	PUBLICAÇÕES RESULTANTES.....	25
1.5	TRANSFERÊNCIA TECNOLÓGICA	26
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	27
2.1.1	Fundamentos da Reação Álcali-Agregado	29
2.1.2	Reação Álcali-Carbonato.....	31
2.1.3	Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato.....	32
2.1.4	Mecanismo de expansão do gel álcali-sílica	42
2.1.5	Fatores influentes na RAA	46
2.2	ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM INTERNA	50
2.2.1	Fundamentos do ataque interno por sulfatos	52
2.2.1.1	Oxidação da pirita	53
2.2.1.2	Ataque por sulfatos devido à oxidação da pirita.....	54
2.2.1.3	Reações entre os íons sulfatos e compostos de cimento hidratado... ..	57
2.2.2	Fatores influentes do ataque por sulfatos.....	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1	VARIÁVEIS DE ESTUDO.....	64
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	65
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	66
3.4	ENSAIOS DE VARIAÇÃO DIMENSIONAL LINEAR EM BARRAS DE ARGAMASSA.....	68
3.5	MONITORAMENTO DO ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM INTERNA E REAÇÃO ÁLCALI AGREGADO EM CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS DE ARGAMASSA.....	70

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	73
4.2	ANÁLISE DAS BARRAS E CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA EM CURA TOTALMENTE IMERSA EM ÁGUA A 40°C.....	82
4.2.1	Considerações sobre as análises feitas acerca da cura totalmente submersa em água mantida a 40°C	113
4.3	ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA EM CURA PARCIALMENTE IMERSA EM ÁGUA A 40°C	115
4.3.1	Considerações sobre as análises feitas acerca da cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C	141
4.4	ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA EM CURA AMBIENTE NATURAL	143
4.4.1	Considerações sobre as análises feitas acerca da cura ambiente	165
4.5	ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA EM CURA DE SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO MANTIDO EM TEMPERATURA AMBIENTE	166
4.5.1	Considerações sobre as análises feitas acerca da cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio.	184
4.6	CONSIDERAÇÕES GERAIS	185
5	CONCLUSÕES	190
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	192
	REFERÊNCIAS.....	193
	APÊNDICE DE ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	207

1. INTRODUÇÃO

Devido as características do concreto, durante muito tempo acreditou-se que este, na maioria dos casos, não necessitava de reparos devido a sua durabilidade frente às exigências que lhe eram impostas, conduzindo para uma maior vida útil. Contudo, com os avanços técnicos e experimentais acerca dos materiais cimentícios, observou-se que o concreto apresenta vulnerabilidade aos processos de deterioração no decorrer da sua utilização, com a agressividade ambiental e tempo de ocorrência das reações em função do meio em que este está inserido (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Essas deteriorações do material podem ser oriundas de diversos fatores intrínsecos e extrínsecos a este, podendo ser classificados em físicos e químicos, a fim de definir os fenômenos de deterioração dos produtos cimentícios, agindo de forma isolada ou combinada (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Quando da utilização prática da estrutura de concreto ou argamassa, os fenômenos de degradação tendem a ocorrer conjuntamente. Os principais agentes de deterioração físicos são: i) desgaste superficial devido à abrasão, erosão ou cavitação e ii) fissuração ocasionada pelos gradientes de temperatura e umidade, carregamento estrutural e exposição a extremos de temperatura tais como o congelamento e o fogo. Os agentes de deterioração químicos são: i) hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura e, ii) trocas iônicas entre fluídos agressivos e a pasta de cimento com conseqüente reações causadoras de produtos expansíveis, tais como expansão por sulfato (ISA), reação álcali-agregado (RAA) e corrosão da armadura no concreto (HELENE e MATOS, 1992; PEREIRA, 2015).

A reação álcali-agregado pela presença de fases reativas nos agregados, e o ataque por sulfatos de origem interna (*Internal Sulfate Attack* - ISA) pela presença de sulfetos também nos agregados, apresentam-se como agentes patológicos agressivos à durabilidade de estruturas de matriz cimentícia, sendo difícil o diagnóstico no princípio das manifestações pois estas podem levar anos para serem percebidas macroscopicamente pela presença de exsudações de fases criadas e fissuração das peças (FORADADA, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2015).

O ataque por sulfatos de origem interna devido a presença de sulfetos minerais no concreto ocorre pela reação química entre estes sulfetos, oxigênio, água e os compostos de hidratação do cimento. Estas reações podem originar compostos expansivos dentro da matriz cimentícia, como íons férricos, etringita e gipsita, que acarretam em tensões sobressalentes dentro da estrutura, fissuras, deslocamentos e redução da resistência mecânica (WERITZ et al., 2009; ÇULLU et al., 2014; PEREIRA, 2015).

A reação álcali-agregado (RAA) é um mecanismo de degradação entre constituintes mineralógicos dos agregados com hidróxidos alcalinos liberados na hidratação do cimento que estejam dissolvidos na solução dos poros do concreto. O produto da reação é a formação de uma substância viscosa na forma de gel com características expansivas. Por ser higroscópico, atrai moléculas de água, as quais migram através da pasta de cimento podendo gerar expansões no interior do material. Os principais sintomas verificados são a presença de mancha e exsudação do gel na superfície do concreto, deslocamento de peças estruturais e fissuras desordenadas na superfície do concreto na forma de mapa (FURNAS, 1997).

As Figuras Figura 1a e Figura 1b apresentam os efeitos da RAA na Barragem UHE Furnas. Nesta obra existem diversas manifestações patológicas oriundas da RAA e seus efeitos abrangem toda a estrutura.

Figura 1 - Exemplos de fissuração em mapa causadas pela reação álcali- agregado com exsudação de gel.



(HASPARYK, 2005)

A RAA ocorre em estruturas de concreto, podendo desencadear problemas tanto em nível estrutural como operacional. Dependendo das condições em que a estrutura está exposta, esta reação deletéria gera expansões intensas que podem ser observadas em diferentes idades,

dependendo do grau de reatividade do agregado. Existe confirmação da existência da RAA logo após o início da construção de algumas obras, porém, outros casos clássicos, apontam geralmente as manifestações patológica em alguns anos (HASPARYK, 2005; SNYDER e LEW, 2013).

Esta reação tem ocasionado a degradação de diversas estruturas, tais como barragens, fundações de pontes, usinas de geração de energia e estruturas marinhas (MEHTA e MONTEIRO, 2008; SNYDER e LEW, 2013). Foradada (2005), relata no meio técnico mais de 140 casos de barragens afetadas pela RAA. Nas estruturas em que se encontram instalados equipamentos hidrodinâmicos e elétricos, como comportas, geradores e turbinas, os problemas causados pela RAA passam a ter uma maior dimensão e os custos decorrentes da manutenção e reparo são, na maioria das vezes, bastante elevados. Atualmente o fenômeno passou também a ser diagnosticado em fundações de edificações no Brasil, desafiando a engenharia nacional (GOMES et al., 2008).

Tanto a RAA como o ISA podem ser precursores de outras manifestações patológicas, visto que geram fissuras que se tornam pontos para a entrada de umidade, oxigênio e outros agentes agressivos para o interior das estruturas. Como característica para os mecanismos citados, verifica-se que o agregado é o ponto convergente para ambos, podendo em alguns casos o mesmo mineral conter sulfetos e apresentar reatividade álcali-agregado, conforme relatado por Pereira (2015). Sob esta perspectiva, o estudo conjugado das reações álcali-agregado e de ataque interno por sulfatos são um desafio para o estudo de ciência dos materiais e de engenharia civil uma vez que ambas as reações ainda apresentam lacunas significativas de conhecimento acerca dos mecanismos de degradação e por praticamente inexistência de métodos de reparo que atuem de forma definitiva sobre o material.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi investigar, sob a perspectiva microestrutural e de estrutura de poros, a alteração na capacidade de absorção

de água de compostos de matriz cimentícia sujeitos simultaneamente às reações álcali-agregado (RAA) e ataque interno por sulfatos (ISA).

1.1.2 Objetivos específicos

O programa Experimental proposto avaliou o comportamento de argamassas dosadas com quatro agregados diferentes, sendo: referência, agregado com a presença de sulfeto mineral pirita (FeS_2) em sua composição, agregado potencialmente reativo à RAA e um último onde há a combinação de reatividade no agregado e a presença de pirita. Esta variação de agregados contempla a premissa de análises isoladas e combinadas da RAA e ISA.

As condições de exposição foram: i) ambiente; ii) totalmente e iii) parcialmente submersos em água a 40°C e, iv) totalmente imersos em solução de hidróxido de sódio (NaOH) mantida em temperatura ambiente. Fazendo uma analogia com uma barragem, a forma de cura ambiente se caracteriza pela jusante totalmente exposta da barragem, sujeita aos efeitos de sazonalidade ambiental de umidade e temperatura variável. As curas totalmente e parcialmente imersas em água se caracterizariam pela montante da barragem, nas áreas totalmente imersas por água e pela zona de transição entre a lâmina de água e atmosfera, caracterizada por uma zona de molhagem e secagem contínua. A cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio seria uma condição de aceleração das reações álcali-agregado para casos específicos de cura em ambientes agressivos.

Assim, os objetivos específicos e metas a serem alcançadas foram:

- ✓ Acompanhamento das resistências à compressão e resistência à tração por compressão diametral de corpos cilíndricos de argamassa, visando a comparação com as variações microestruturais, absorções e porosidades;
- ✓ Monitoramento das alterações na capacidade de absorção e porosidade dos corpos de prova de argamassa ao longo do tempo, nas condições de exposição, visando o estudo da influência da formação de fases deletérias pelos agregados reativos e com a presença de sulfatos;
- ✓ Caracterização da microestrutura das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias após exposição das condições de ensaio. As idades de

28 e 90 dias são usualmente utilizadas em obras de barragens, sendo que a idade de 220 dias seria uma idade intermediária entre 90 e 360 dias.

- ✓ Determinação da expansão acelerada de barras de argamassa com os agregados propostos conforme NBR 15577: 2008 para avaliação de potencial de reatividade álcali agregado e ataque por sulfato, visando a caracterização do potencial reativo de cada agregado quanto a condição de saturação alcalina e temperatura controlada de 80 °C;
- ✓ Avaliação da expansão de barras de argamassa confeccionadas com os quatro agregados propostos, em condições de cura ambiente e imersão total e parcial em água, visando a avaliação das variações dimensionais em recorrência da formação de fases inerentes a RAA e ISA e comparando com as análises mecânicas, químicas e microestruturais;

1.2 Justificativa e contribuição científica

Os concretos e argamassas são materiais amplamente utilizados em obras de variadas finalidades. Quando da utilização de materiais cimentícios, espera-se que estes resistam as diversas solicitações e ações deletérias, atribuindo durabilidade e qualidade ao produto final. Neste cenário, existem mecanismos patológicos que podem degradar os materiais cimentícios, como os ataques internos e externos por sulfatos, e reações entre álcalis e agregados reativos. Esses mecanismos podem manifestar-se de forma individual ou conjugada, sendo ainda desconhecidos alguns dos seus efeitos na microestrutura dos compósitos cimentícios e os efeitos sobre a cinética das reações.

O grande número de trabalhos, nacionais e internacionais, sendo realizados acerca da RAA, assim como a realização de eventos para esse fim, demonstra a importância deste tema no meio científico. Mesmo sendo o tema de inúmeros estudos, a RAA ainda gera dúvidas sobre seu comportamento químico, devido à complexidade dos mecanismos físico-químicos da reação e à diversidade na composição química do gel resultante da reação.

Dentre as manifestações patológicas que acometem os produtos cimentícios, o ataque por sulfatos de origem interna é uma das mais agressivas,

gerando grandes prejuízos econômicos. Mesmo não sendo a manifestação patológica mais comum em obras hidráulicas, o ataque por sulfatos tem sido evidenciado em várias construções deste tipo ao redor todo o mundo (FORADADA, 2005). Pelo porte das obras de barragens e hidroelétricas e impactos gerados em caso de colapso destas obras, o estudo do ataque por sulfatos de origem interna é de extrema importância. Vários autores estudam o tema, a fim de aprofundar a compreensão sobre as reações físico-químicas oriundas do ataque por sulfatos, assim como buscar medidas de controle e mitigação do processo. Ressalta-se o significativo número de trabalhos gerados no Canadá, Espanha e Brasil, sendo estes núcleos responsáveis pela maioria das publicações sobre o tema.

Os agregados utilizados para a confecção de concretos e argamassas podem apresentar reatividade aos álcalis e ainda estarem contaminados com minerais deletérios como os sulfetos. Para o caso de obras hidráulicas, pelo porte deste tipo de construção, a demanda de agregados é elevada, existindo, em muitos casos, a dificuldade de seleção e obtenção de agregados com especificações específicas, devido as diferentes características geológicas das jazidas, e a distância destas dos grandes centros consumidores, o que inviabiliza o transporte até o local do empreendimento (GOMIDES, 2009).

Apesar dos diversos estudos realizados acerca da reação álcali-agregado e do ataque por sulfatos de origem interna, ainda existem várias dúvidas sobre os temas, demonstrando a necessidade de pesquisas nestas áreas. Sabe-se da importância da seleção de materiais para a prevenção destas manifestações patológicas, mas os estudos apresentam lacunas sobre como proceder quando das manifestações já iniciadas nas estruturas. Os efeitos destas manifestações patológicas sobre a absorção de concretos e argamassas ainda não estão totalmente contemplados, sendo necessários estudos mais aprofundados, conforme apontado por Pereira (2015).

As pesquisas sobre estas formas patológicas com foco na engenharia e ciência de materiais contribuem para o surgimento de novas técnicas de estudo e tratamento, assim como novas medidas preventivas. Este trabalho visa o monitoramento e ensaios sobre argamassas expostas a condição de envelhecimento natural, totalmente e parcialmente imersas em água, assim

como totalmente imersas em solução de hidróxido de sódio, fazendo correlações entre o comportamento real de materiais cimentícios e os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, para elucidar as dúvidas acerca das mudanças de absorção e porosidade em argamassas de cimento Portland, oriundas das ações isoladas e conjuntas da RAA e ISA.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos, sendo o primeiro uma introdução à temática, apresentação de objetivos, justificativas e contribuição científica.

No segundo capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica sobre a reação álcali-agregado e ataque interno por sulfatos produzindo-se um levantamento do estado da arte sobre o tema.

No terceiro capítulo constam os materiais e os métodos utilizados bem como o planejamento experimental e as variáveis de análise. O programa experimental foi dividido em quatro etapas: (i) caracterização dos agregados; (ii) ensaios acelerados e envelhecimento natural em prismas de argamassa; (iii) investigação do comportamento, em ambiente natural, de corpos de prova de concretos com pirita; (iv) análise da absorção e porosidade.

No quarto capítulo foram apresentados os resultados e as discussões acerca do tema e no quinto capítulo finalizou-se o trabalho com as principais conclusões obtidas com a execução do planejamento experimental.

1.4 Publicações resultantes

PEREIRA, Elias; PEREIRA, Eduardo; PIANARO, A. Sidnei; PORTELLA, F. Kleber; BRAGANÇA, Mariana O. G. P.; OLIVEIRA, Isabela C. Avaliação das mudanças físicas e mecânicas em argamassas de cimento Portland sujeitas simultaneamente ao ataque interno por sulfatos e reação álcali agregado. 59º Congresso Brasileiro do Concreto. Bento Gonçalves, 2017.

1.5 Transferência tecnológica

Este trabalho proporcionou durante o desenvolvimento o apoio à formação do aluno de graduação Marcelo Miranda Farias por meio de iniciação científica (PIBIC/ CNPq), com apresentação de trabalho em encontro:

FARIAS, Marcelo, Miranda; PEREIRA, Elias; PEREIRA, Eduardo. Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfatos (ISA) na absorção de compósitos de matriz cimentícia. XXVI Encontro anula de Iniciação Científica. Ponta Grossa, 2017.

Este trabalho proporcionou durante o desenvolvimento o apoio à formação dos alunos de graduação Flavio Sansana e Rafael Dotti por meio da participação da banca de trabalho de conclusão de curso com o trabalho intitulado como “Ensaio de expansão acelerados em argamassa sujeita ao ataque interno por sulfatos devido a presença de pirita.”

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Lopes (2004), o concreto é um material compósito resultante da mistura de cimento, agregados, água e, eventualmente, adições minerais e aditivos químicos. O cimento é um aglomerante hidráulico que se apresenta sob a forma de um pó mineral, constituído de cinco fases: silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_3S), silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A), ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_3\text{O}_3$ ou C_4AF) e sulfato de cálcio (CaSO_4). A presença da água no sistema provoca a dissolução parcial dessas cinco fases e a precipitação dos hidratados que irão fornecer as propriedades mecânicas ao concreto. Os agregados constituem o esqueleto do concreto e podem ser de origem aluvionar, sedimentar ou eruptiva, sendo constituídos frequentemente de sílica. A coexistência dessas diferentes fases no concreto produz um material contendo uma rede de poros interconectada, nas quais estão contidas uma solução intersticial alcalina.

Na maioria das situações as quais os materiais de base cimentícia estão expostos, a alcalinidade gerada na estrutura interna do material, constitui uma condição de estabilidade do compósito. Mecanismos de degradação como os oriundos de alterações no pH da solução intersticial do concreto, como a corrosão da armadura em concreto armado, são minimizados pela alcalinidade no interior do material, favorecendo a formação da película passivante sobre o aço, conforme relatado por diversos autores (HELENE, 1992; MEHTA, MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016). Ocorre, que especificamente no caso da RAA, a alta alcalinidade do material é um dos fatores necessários para o desencadeamento das reações expansivas. Sendo assim, a presença de álcalis como Na, K e Ca são condições naturais do material em uma situação de estabilidade, permitindo um ambiente favorável ao surgimento das reações álcali-agregado (HASPARY, 2005).

2.1 Reação Álcali-Agregado

A reação álcali-agregado tem sido foco de vários estudos atualmente, existindo relatos desta em diversos países como EUA, Espanha, Argentina, Canadá, Brasil, entre outros. O princípio do estudo da RAA se deu com Stanton

(1940), onde foram feitas análises sobre a deterioração provocada pela RAA na barragem de Parker Dam - EUA, construída entre 1934 e 1938, onde foi constatada a reatividade de certas fases dos agregados com os álcalis do cimento. As indústrias de cimento, para defesa de seu material, passaram a estudar os minerais reativos presentes nos agregados. Assim foi identificado que a RAA além de provocar fissuras nas estruturas gerava eflorescências esbranquiçadas semelhantes às observadas nas estruturas afetadas (STANTON, 1940, apud MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Um panorama mundial indica que na Holanda, foram descobertos 35 casos, apenas entre os anos de 1990 e 1995. No Japão, os primeiros casos registrados de RAA são de 1982, sendo que estudos mais recentes apontam 47 casos em diferentes tipos de estruturas. No Reino Unido, um programa de investigação encontrou cerca de 200 estruturas afetadas por RAA, construídas entre 1931 e 1975. No Texas, em 1998, uma inspeção em 69 pontes em concreto protendido revelou problemas de RAA e ataque por sulfatos em 56 obras. Também são citados mais de 100 casos de obras com RAA documentados na Argentina (FIGUEIRÔA e ANDRADE, 2007).

Foradada (2005) fez um levantamento mundial de casos de barragens que apresentaram algum tipo de mecanismo expansivo. Na Espanha ele elencou três barragens com processo de RAA, entre elas a de Portodemouros, barragem de Salas, e a barragem de San Esteban. A barragem de Portodemouros apresentou fissuras e deslocamentos das peças de concreto. A barragem de Salas apresentou fissuras e deslizamentos de blocos de concreto, e a barragem de San Esteban apresentou vazamentos e deformações nas peças de concreto.

No Brasil o problema da reação só foi conhecido a partir da década de 60, com os estudos de Gitahy e Ruiz (1963), atuando em parceria com Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT) e com as Centrais Elétricas de Urubupungá S.A, para construção da barragem de Jupia, entre os estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul, constataram, na composição dos agregados para os concretos da barragem, a presença de minerais reativos com os álcalis do cimento (PRISZKULNIK, 2005).

Houve um aumento considerável de estruturas afetadas pelo fenômeno expansivo nas obras brasileiras. Até os anos 90 eram comprovados os casos de

RAA nas barragens de Peti em 1964; Moxotó em 1978; e Billings-Pedra em 1992. Esses casos registrados passaram para mais de trinta, após os casos de blocos de fundação em diversos edifícios na Região Metropolitana do Recife, estado de Pernambuco (PRISZKULNIK, 2005).

É importante salientar a importância da análise desta reação, visto que sua ocorrência é relativamente comum em obras estruturais, e o número de casos de RAA deve ser muito maior do que o catalogado, já que muitas vezes a análise desta manifestação patológica é omitida quando da escolha do agregado e devido ao tempo necessário para surgirem os primeiros sintomas do ataque novos casos somente serão identificados nos próximos anos.

2.1.1 Fundamentos da Reação Álcali-Agregado

A reação álcali-agregado é um mecanismo de degradação originado pela interação entre os álcalis e íons hidroxilas da pasta de cimento hidratado dissolvidos nos poros do concreto com minerais presentes na constituição de alguns agregados. Esta reação apresenta como produto a formação de um gel viscoso sílico-alcálico e higroscópico (exceto para as reações do tipo álcali-carbonato), que tende a atrair moléculas de água gerando elevadas expansões em seu entorno, o que pode comprometer a estabilidade das estruturas de concreto (RAJABIPOUR, 2015). Os principais sintomas da RAA são a presença de manchas esbranquiçadas, exsudação do gel e formação de fissuras em formato de mapa na superfície do concreto. Em casos avançados da reação, o concreto tende a perder resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Nas Figura 2a e Figura 2b está demonstrado a presença de gel exsudado da reação presente em um poro de argamassa, assim como a região de interface entre agregado e argamassa onde ocorre a reação. Na Figura 3a e Figura 3b está representada a ocorrência de RAA em estruturas de uma barragem, onde ocorreram as reações expansivas do gel e por consequência a fissuração de toda a peça.

Figura 2 - Detalhe do gel característico da RAA em poro presente na matriz cimentícia próximo a interface do agregado e pasta.



(MIZUMOTO, 2009)

Figura 3 - Fissuração e exsudação de gel em estruturas de barragem afetada pela RAA.



(AKASAKI et al., 2003)

É possível observar na Figura 2b a presença de gel esbranquiçado típico da reação sendo exsudado pelas fissuras geradas pelo avanço da reação. É importante salientar que a resistência da peça fica prejudicada, reduzindo sua capacidade portante e por consequência gerando risco de colapso da construção. Devido ao fato de a água ser um dos fatores determinantes da existência da RAA, as obras hidráulicas são as mais suscetíveis a esse tipo de problema. Em barragens, os problemas mais comumente observados são a abertura de juntas, movimentações diferenciais, perda de estanqueidade e problemas operacionais (LOPES, 2004; HASPARYK, 2005; FORADADA, 2005).

Conforme citado anteriormente, existem dois tipos de reação álcali-agregado, sendo as reações do tipo álcali-silica ou álcali-silicato (RAS) e as reações álcali-carbonato (RAC). Como os nomes sugerem, estes tipos de reação diferem pelos constituintes que as envolvem, sendo fases silicosas ou carbonato nos agregados, pelos mecanismos de ataque químico dos agregados, e pelos diferentes produtos formados (THOMAS et al., 2013).

2.1.2 Reação Álcali-Carbonato

A reação álcali-carbonato é oriunda da expansão dos agregados carbonáticos, pela interação com os álcalis do cimento, originando fases cristalinas como o carbonato de cálcio e carbonato alcalino assim como a brucita ($Mg(OH)_2$) (PAULON, 1999; BEYENE et al., 2013; GRATTAN e CHANB, 2017).

Este ataque dos álcalis sobre os agregados carbonáticos é denominado de desdolomitização, e se desenvolve conforme a reação química descrita pela Equação 1 (VALDUGA, 2004; HASPARYK, 2005; COUTO, 2008; BEYENE et al., 2013; GRATTAN e CHANB, 2017). O processo de reação é exemplificado pela Figura 4, onde os cristais formados acarretam na expansão do seu entorno, com a conseqüente fissuração de toda a peça.

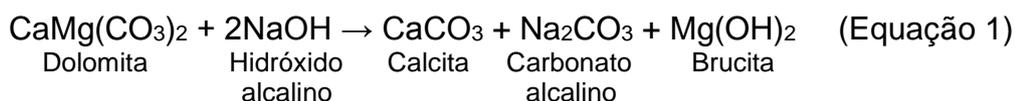
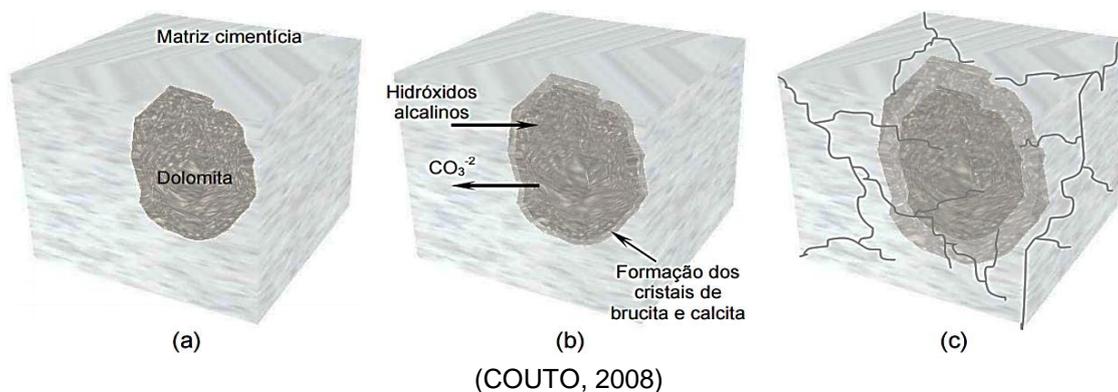


Figura 4 - Etapas da reação álcali-carbonato.



Esta reação irá ocorrer até que a dolomita do agregado seja totalmente consumida ou até que os álcalis presentes na matriz sejam anexados por outros processos químicos. O carbonato alcalino oriundo da reação inicial pode reagir com as fases hidratadas do cimento, liberando assim álcalis para a matriz, dando continuidade ao processo de deterioração dos agregados carbonáticos. Pode ocorrer simultaneamente dentro da estrutura, a reação entre hidróxido de cálcio hidratado (portlandita) e carbonato alcalino, tendo como produto a calcita, que age como fonte de hidróxidos alcalinos, dando seqüência à reação até a

utilização total da dolomita presente no agregado (GOMIDES, 2009; HASPARYK, 2005; KATAYAMA et al. 2016).

2.1.3 Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato

A reação álcali-sílica ocorre entre a sílica reativa dos agregados (SiO_2) e os íons hidroxila (OH^-), íons Na^+ e K^+ , na presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio) oriundo da hidratação do cimento, formando um gel expansivo, sendo esta a reação mais conhecida e frequente relatada na bibliografia (CHATTERJI, 1979; GLASSER e KATAOKA, 1981; VALDUGA, 2004, HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015; KIM, et al., 2015).

Os álcalis do cimento, os álcalis do ambiente, e os álcalis presentes nas adições representam os álcalis presentes nos concretos e argamassas (VALDUGA, 2004; MIZUMOTO, 2009). Os álcalis ainda podem ser oriundos de fontes externas, como soluções de cloreto de sódio e sulfato de sódio, produtos químicos para limpeza e industriais, além daqueles presentes nas adições e nos agregados, como por exemplo nos feldspatos alcalinos, como os potássicos (KAlSi_3O_8) e os sódicos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (HASPARYK, 2005; MIZUMOTO, 2009).

Mesmo que sejam usados cimentos com baixa concentração de álcalis a RAS ainda pode ocorrer, como relatam alguns autores (BÉRUBÉ et al., 2002; BÉRUBÉ, 2003; DUCHESNE et al., 2013), onde os álcalis foram liberados para a solução de poros do concreto por agregados graníticos, propiciando assim a continuação da RAS e degradação das peças.

Os álcalis do cimento geralmente são oriundos da calcinação dos compostos silicosos e das argilas utilizadas para a produção do clínquer, sendo que estes se encontram ligados aos sulfatos, silicatos e aluminatos (ULM, 2000; HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015). Pelas altas temperaturas empregadas nos fornos de fabricação de clínquer, os íons K^+ e Na^+ passam por um processo de vaporização, onde grande parte condensa-se na superfície do clínquer sendo que uma menor fração permanece no interior das partículas. Estes álcalis ainda podem estar ligados a hidroxilas (NaOH e KOH), apresentando fácil solubilidade em água (ULM et al., 2000; RAJABIPOUR, 2015).

Se existirem frações de sulfatos no forno, os álcalis tendem a formar sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de sódio e potássio ($(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$) e sulfato

de cálcio e potássio ($K_2Ca_2(SO_4)_3$). Se a quantidade de sulfato não for suficiente para ligar todos os álcalis, o restante é distribuído entre C_3A , C_2S e, em menor proporção, em C_3S e C_4AF (JAWED, 1997).

Segundo Lopes (2004), os álcalis do cimento não são totalmente utilizados para as reações de hidratação do mesmo, estando presentes na solução de poros após a cura dos produtos cimentícios. Com a presença de álcalis solúveis nos poros, existe concomitantemente um aumento na proporção de hidróxidos nestes locais, assim como uma elevação do pH da solução de 12 para valores entre 13 e 14. Esse fenômeno também pode ser observado quando o agregado libera álcalis para a solução de poros da matriz cimentícia, como apresentado por Shafaatian (2012), onde agregados de vidro contendo soda liberaram quantidades significativas de sódio (Na) para os poros do concreto, mantendo o pH do sistema elevado por longos períodos de tempo.

Os minerais reativos mais comuns no Brasil são a opala ou sílica amorfa, calcedônia (variedade de quartzo fibroso ou criptocristalino), quartzo com ângulos de extinção ondulantes¹, cristobalita e tridimita (formas cristalizadas metaestáveis de sílica), vidros naturais ou vulcânicos (depósitos piroclásticos ou rochas vulcânicas) e feldspatos alcalinos (VALDUGA, 2004; HASPARYK, 2005).

Segundo Ideker et al., (2010), mesmo que o agregado não apresente fases silicosas reativas, a liberação de álcalis de sua estrutura pode influenciar os testes de expansão em prismas de argamassa. Bérubé et al., (2012) apresentaram um estudo de caso em que a proporção de álcalis extraídos do concreto de uma barragem, excederam a proporção inserida junto ao cimento em cerca de $1,0 \text{ Kg/m}^3$ de concreto, sendo atribuído tal fator pela liberação de álcalis dos agregados.

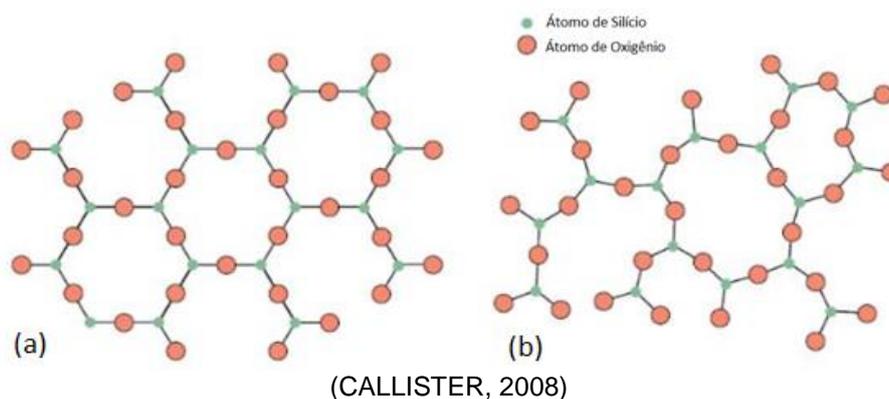
O tamanho dos grãos, textura das rochas e presença de quartzo com ângulo de extinção ondulado são fatores preponderantes para a reatividade dos agregados (GOGTE, 1973; AMO e PÉREZ, 2001; PONCE et al. 2006; PEREIRA, 2015; ŠŤASTNÁ, et al., 2015). A absorção da rocha, oriunda da sua porosidade,

¹ Deformação da estrutura dos cristais de quartzo quando submetido a tensões tectônicas, a qual potencializa a reatividade dos minerais. A NBR 15577-3 (2008) cita a extinção ondulante como um dos principais aspectos a serem observados quanto a reatividade dos agregados (TIECHER, 2006).

é fator importante para a sua expansão, podendo os minerais isolados serem expansivos (NEVILLE, 2016).

A sílica pode estar presente na fase amorfa (forma mais desordenada e reativa), na fase microcristalina, e por fim na fase cristalizada metaestável (cristobalita e tridimita) (VALDUGA, 2004; PONCE et al., 2006). Os silicatos amorfos ou com baixíssima cristalinidade permitem a penetração dos íons OH^- , Na^+ e K^+ no interior da rede cristalina intensificando as reações, ao contrário dos silicatos cristalinos que têm estrutura ordenada, o que dificulta a entrada de íons em sua estrutura (PRISZKULNIK, 2005, HASPARYK, 2005, PONCE, 2006; RAJABIPOUR, 2015). A Figura 5 representa as diferenças estruturais entre sílica cristalina e amorfa.

Figura 5 – Esquemas bidimensionais da estrutura de sílica cristalina (a) e sílica amorfa (b).



Na literatura, são apresentados basicamente dois modelos para a reação álcali-agregado, sendo os modelos topoquímico e de dissolução-precipitação. Segundo o modelo topoquímico, a reação ocorre na superfície do agregado em pontos específicos (STANTON, 1940; POWERS e STEINOUR, 1955; GLASE e KATAOKA, 1981, ANTUNES, 2010; HASPARYK, 2005; MEHTA, MONTEIRO, 2008). Já o modelo de dissolução-precipitação baseado no Princípio de Chatelier, postula que as reações ocorrem em uma solução intersticial na matriz cimentícia após os constituintes estarem em forma iônica (MEHTA, MONTEIRO, 2008; ANTUNES, 2010). Mesmo apresentando diferenças, os dois mecanismos se assemelham, sendo a existência de um gel expansivo nos poros da matriz cimentícia comum entre ambos.

O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formado na hidratação do cimento, é a principal fonte de íons hidroxila para a RAS (HOU, et al., 2004; ANTUNES, 2010;

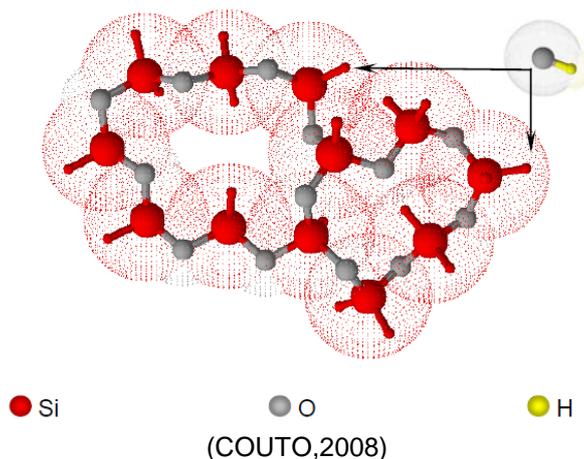
KIM et al., 2015). O hidróxido de cálcio é solúvel em água, sendo facilmente transportado pelos poros do concreto quando existe percolação de fluídos (MARAGHECHI, 2016). Água com baixas concentrações de sais tende a ter maior poder de dissolução dos cristais de hidróxido de cálcio (THOMAS, 2013; KIM et al., 2015;).

Os álcalis ainda podem estar presentes no cimento Portland em forma de hidroxilas (NaOH e KOH), participando das reações de hidratação do cimento, formando compostos de pouca solubilidade como a etringita e C-S-H, liberando os íons hidroxila (OH^-) para a solução de poros do concreto. Estes hidróxidos são solúveis, sendo que a sua dissolução libera para a solução de poros do concreto íons hidroxila (OH^-) e álcalis K^+ e Na^+ , essenciais para o desenvolvimento da reação (TAYLOR, 1997; NEVILLE, 2016).

Vários autores abordam as interações químicas referentes ao ataque dos álcalis aos agregados pétreos utilizados em concretos e argamassas, sendo estes: Glasser (1979), Glasser e Kataoka (1981), Paulon (1981), Hobbs (1988), Furnas (1997), Kurtis et al., (2003), Chatterji (2005), Hasparyk (2005), Garcia et al. (2006), Antunes (2010) e Rajabipour (2015). Segundo os autores, em um primeiro momento, a reação se desencadeia de forma topoquímica, onde a superfície dos agregados reativos é atacada pelos íons hidroxila (OH^-), os quais são responsáveis pela elevação do pH da solução de poros da matriz cimentícia, podendo haver a entrada destes íons assim como álcalis para o interior do agregado, culminando na formação de ligações silanol ($\text{Si} - \text{OH}$), como expresso na Equação 2 e Figura 6.



Figura 6 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelo pH elevado.



Primeiramente o grupo silanol (Si - OH), presente na superfície da sílica reativa, é atacado pelos íons hidroxilas (OH⁻), por meio de uma reação ácido-base, onde a sílica adquire um caráter ácido (SiO⁻) e a solução dos poros, básico, a qual culmina na liberação de água, como apresentado na Equação 3. Os álcalis Na⁺ e K⁺ participam nesta etapa apenas para balanceamento das cargas negativas, sendo, posteriormente, incorporados ao gel, como apresentado na Equação 4. Visto a solubilidade dos hidróxidos ligados aos álcalis, os íons hidroxila (OH⁻) podem entrar na solução dos poros da matriz cimentícia. A Figura 7 apresenta este estágio inicial da reação.

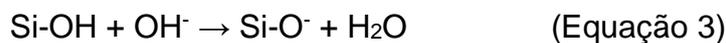
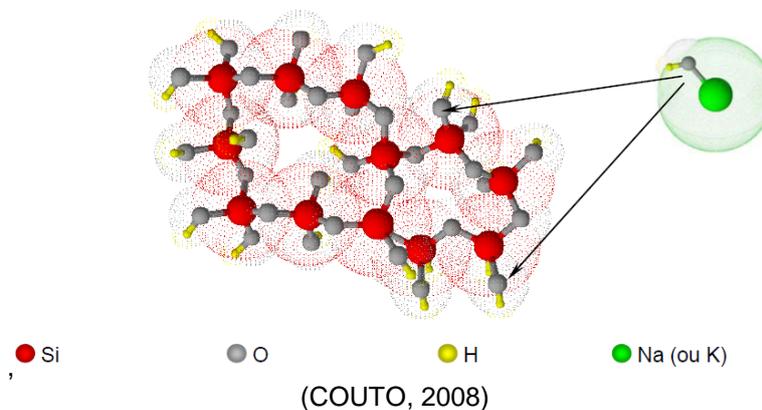


Figura 7 - Ataque das hidroxilas ao grupo silanol, assim como o balanceamento das cargas negativas pelos álcalis.



Posteriormente, ocorre o ataque dos íons hidroxila (OH^-), que estão sempre sendo renovados nas reações, sobre as ligações mais internas da sílica, os grupos siloxano (Si-O-Si), que têm suas ligações quebradas formando pares SiO^- dissociados, conforme Equações 5 e 6, promovendo a dissolução dos silicatos, deixando em solução monômeros de silicatos (H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) solúveis como apresenta a Equação 7. Desta forma, em um ambiente com alto pH, ocorre a formação de ácido ortosilícico (H_2SiO_4), que é a forma estabilizada e solúvel do silício. Na sequência ocorre a adsorção de água e dos íons alcalinos (Na^+ , K^+), os quais são atraídos para contrabalancear as cargas negativas, formando-se um gel, conforme apresentado na Equação 8. A Figura 8 e Figura 9 representam este processo.

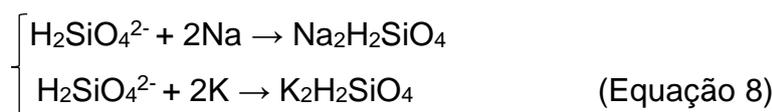
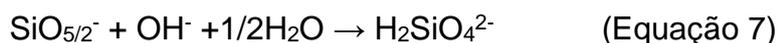


Figura 8 - Ruptura das ligações do grupo siloxano pelos íons hidroxilas.

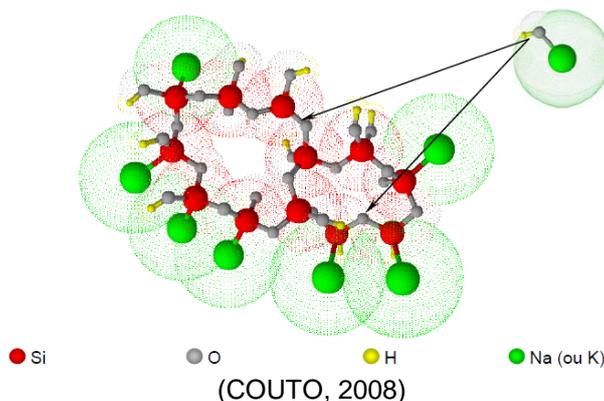
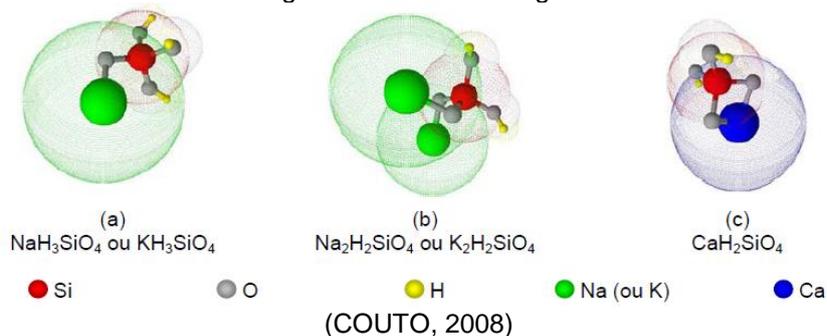


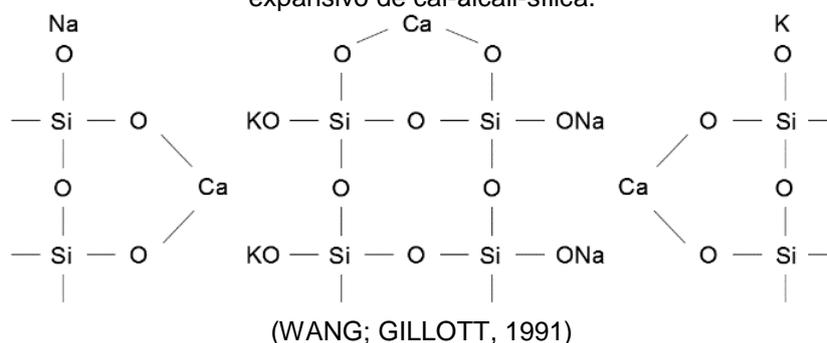
Figura 9 - Estrutura do gel.



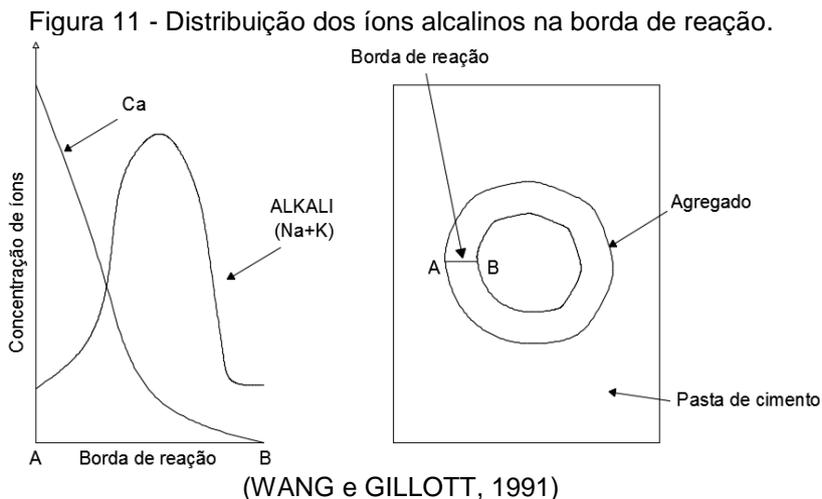
Devido a dupla camada positiva dos íons de cálcio (Ca^{++}), juntamente com a sua capacidade de adsorver várias moléculas de água, estes tendem a aproximar-se da superfície do gel, juntamente com uma fase contendo C-S-H, a qual é menos solúvel em soluções alcalinas comparada aos géis de sódio e potássio. O gel tende a acumular água, expandindo-se, o que acarreta na abertura de sua membrana, facilitando a entrada de íons de cálcio, antes na face externa. Esses íons cálcio substituem os álcalis Na^+ e K^+ , visto que a ligação Ca - O possui muito mais força, fazendo com que a reação alcalina possa continuar e aumentar de proporção visto a disponibilidade de produtos expansivos (ANTUNES, 2010). A Equação 9 e a Figura 10 representam este processo.



Figura 10 - Troca de íons alcalinos por íons cálcio e consequente formação de um gel não expansivo de cal-álcali-sílica.



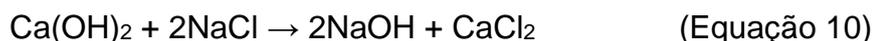
Wang e Gillott (1991) demonstram o padrão da borda de reação na superfície do agregado pelas concentrações de íons alcalinos como exposto na Figura 11. A concentração de íons cálcio deve ser alta na parte externa da borda e deve decrescer em direção ao interior devido a sua baixa taxa de difusão.



Embora concentrações de cálcio sejam necessárias para a reação, o seu excesso produz C-S-H, mais duro que a sílica gel e não reativo. O C-S-H ocorre na superfície do gel de álcali-sílica e impede a difusão dos íons adicionais de cálcio (POWERS e STEINOUR, 1955; MARAGHECHI, 2014).

A dissolução da sílica só pode cessar se a taxa de cristalização de C-S-H em sua superfície for maior que a de sua dissolução, caso contrário, a dissolução continua e os íons Na^+ e K^+ podem penetrar no agregado, levando ao desenvolvimento do gel de álcali-sílica. Se existir uma concentração pequena de Ca^{++} próxima a face do agregado, situação mais comum, a dissolução da sílica irá continuar visto que não se formará C-S-H nesta região (POWERS e STEINOUR, 1955; MARAGHECHI, 2014).

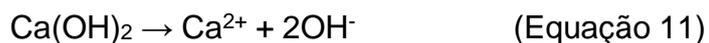
Segundo Peterson et al., (2000), os íons Ca^{2+} tem forte influência sobre a difusão dos géis álcali-sílica na matriz de poros do concreto, onde se a sua concentração for pequena tais géis tendem a percolar pela matriz livremente. Quando do equilíbrio da solução intersticial com os cristais de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), os autores dão um exemplo dessa interação, onde a portlandita pode liberar íons hidroxila que dão início as reações com os agregados, conforme apresentado na Equação 10.



Os monômeros de sílica obtidos pelo ataque alcalino do agregado tendem a se acumular na superfície deste, formando um gel intermediário. Este gel é mais solúvel na forma metaestável e não deletério para a matriz, devido à sua baixa viscosidade e fácil percolação. A carga negativa dos monômeros e do

gel atraem os cátions alcalinos próximos da solução, fazendo com que esta torne-se localmente saturada de íons de silicato monoméricos e cátions. O estado de saturação local cria um gradiente de difusão entre esta área e os locais com menor concentração de íons. Dessa forma, os íons silicato aniônicos e os íons alcalinos catiônicos tendem a se difundir através da superfície da sílica (POWERS e STEINOUR, 1995; RAJABIPOUR, 2015).

Os monômeros formados na superfície do agregado formam uma camada impenetrável aos cátions de cálcio. O gel prejudicial não pode se formar nesta superfície se o cálcio não penetrar no gel solúvel, tendo o cálcio o papel de determinação do local aonde o gel irá se formar. O cálcio se encontra nos cristais de portlandita, Ca(OH)_2 , os quais são abundantes na matriz cimentícia (DRON e BRIVOT, 1992; PETERSON et al., 2000; JOOSS, 2001; LOPES, 2004; RAJABIPOUR, 2015). A reação de dissolução está descrita na Equação 11:



A saturação da solução pelos íons cálcio se dá rapidamente quando esta é altamente alcalina, sendo que estes tendem a migrar pela solução de poros do concreto para zonas com menor proporção destes íons. Assim os cátions alcalinos e os íons de cálcio são todos transportados na solução de suas respectivas fontes saturadas para locais de baixa concentração (DRON e BRIVOT, 1992; PETERSON et al., 2000; LOPES, 2004; RAJABIPOUR, 2015).

Se a solução dos poros local for rica em cátions alcalinos e ânions hidroxila, o composto insolúvel C-K-S-H ou C-Na-S-H se precipitará quando os silicatos encontrarem o cálcio. Este composto atrai muitos dos íons locais devido a sua insolubilidade e, efetivamente, reduz as concentrações locais de íons cálcio e silicato, mantendo assim o gradiente de difusão para esses íons. O composto coagula rapidamente tornando-se um gel viscoso. Embora a formação do gel tenda a ocorrer próxima às fontes de sílica, o local exato onde esta formação ocorrerá, dependerá da presença e localização do cálcio (DRON e BRIVOT, 1993; PETERSON et al., 2000; RAJABIPOUR, 2015).

Este gel insolúvel pode atuar como uma membrana semipermeável limitando, mas não eliminando a difusão de íons para o seu interior, como exposto em Dron e Brivot (1993). Os produtos da reação são sólidos na ausência

de água, tornando-se fluido à medida em que esta é adicionada. Pelo ataque alcalino, as moléculas são liberadas na solução em monômeros de silicato (SiO_4H_4 , $\text{SiO}_4\text{H}^{3-}$, $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$), sendo que a forma exata do monômero depende do pH do entorno (POWERS et al., 1955; DRON e BRIVOT, 1992; DRON e BRIVOT, 1993).

Normalmente existe a exsudação do gel na superfície do concreto, o qual é composto basicamente de sílica e álcalis. O gel formado pela reação possui estrutura interna isotrópica, podendo se tornar algumas vezes anisotrópica, devido à cristalização parcial ou à presença de pequenas inclusões (GLASSER, 1992; POOLE, 1992; PAULON, 1999; HASPARYK, 2005; GOMES et al., 2013)

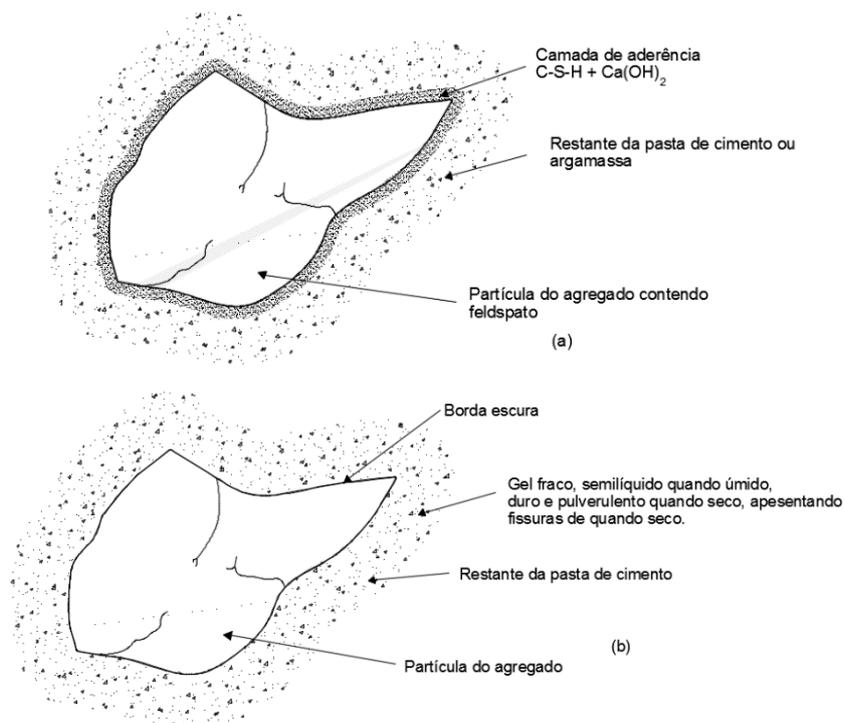
A reação álcali-silicato assemelha-se à reação álcali-sílica, porém se desenvolve mais lentamente devido à maior disseminação dos minerais reativos no retículo cristalino, os silicatos com baixa cristalinidade em geral promovem a reação álcali-sílica e os de melhor cristalização desencadeiam a reação álcali-silicato (COUTO, 2008; TIECHER, 2010). Os silicatos reativos mais comuns são o quartzo tensionado por processos tectônicos e os minerais da classe dos filossilicatos presentes em ardósias, filitos, xistos, gnaisses, granulitos, quartzitos, dentre outros (VALDUGA, 2002; NBR 15577-1, 2008).

No início da cura da argamassa com a presença de silicatos é formada uma camada de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio (C-H) na interfase entre pasta de cimento e agregado. Com o passar do tempo e com a incidência de umidade o C-H reage com os feldspatos presentes nos agregados (VAN AARDT e VISSER, 1977; HOU et al., 2004).

Os íons cálcio tem ligação mais forte em relação aos álcalis presentes na estrutura do agregado, sendo que a penetração de óxido de cálcio no agregado contendo silicatos alcalinos, acarreta na liberação de álcalis sob forma de KOH, NaOH e/ou silicatos de potássio e sódio na forma de gel. A dissolução dos silicatos de cálcio em silicatos de potássio e sódio, formam um gel rico em Ca, Na, K e Si ao redor e até internamente ao agregado. Este gel é solúvel em água, podendo expandir ou retrair e gerar fissuras no agregado e pasta (VAN AARDT VISSER, 1977; DROLET, 2017a; DROLET, 2017b). A Figura 12a representa o agregado antes desta reação, onde existe a presença de C-S-H e portlandita na interface entre pasta e agregado. A Figura 12b representa o

momento após a efetivação da troca de íons cálcio pelos álcalis da estrutura do agregado, devido a dissolução da portlandita da interface entre agregado e pasta. Este processo se assemelha a reação álcali sílica, apenas diferenciando pela pré-existência de álcalis na estrutura do agregado.

Figura 12 - Características do agregado antes (a) e depois da reação (b).



(VAN AARDT; VISSER, 1977)

2.1.4 Mecanismo de expansão do gel álcali-sílica

Atualmente, existem duas teorias que são as mais aceitas para a expansão das estruturas de concreto e argamassas oriundas da reação álcali-agregado, as quais são a teoria da adsorção e a teoria da dupla camada elétrica, sendo que ainda não existe um consenso dos pesquisadores acerca destes mecanismos. A primeira a ser abordada é a teoria denominada adsorção, onde as expansões estão vinculadas ao aumento volumétrico do gel quando saturado e trocas iônicas entre álcalis e íons cálcio (DIAMOND, 1975; HOBBS, 1988).

A existência de Ca(OH)₂ livre é de suma importância para a ocorrência da RAA em concretos e argamassas (CHATTERJI, 1979; HOU, 2004; KIM et al., 2014a; KIM et al., 2015b; KIM et al., 2015). Para a produção de gel expansivo o Ca(OH)₂ mantém o pH alcalino e faz com que sejam liberados íons Ca⁺⁺ que podem ser substituídos por Na⁺ e K⁺ (WANG e GILLOTT, 1991; HOU, 2004; KIM

et al., 2014a; KIM et al., 2015b; KIM et al., 2015; RAJABIPOUR, 2015). O pH é controlado tanto pelo Ca(OH)_2 , C-S-H e a fase aquosa, e somente é alterado quando da utilização total de portlandita (Ca(OH)_2) pela reação e não apenas pela sua redução.

O gel formado na reação é rico em Na^+ e K^+ e pobre em Ca^{++} , além de ser relativamente fluido e ter a capacidade de se dispersar por entre os poros da pasta de cimento. Entretanto, quando os álcalis do gel são trocados por íons Ca^{++} , é gerado um gel mais viscoso e com menor capacidade de se dissipar. Então, o inchamento desse gel leva a maiores tensões, acarretando a ruptura da estrutura (THOMAS et al., 1991; HOU, 2004; KIM et al., 2014a; KIM et al., 2015b; KIM et al., 2015; RAJABIPOUR, 2015).

A formação do gel pode ocorrer dentro do agregado pela trans-solução, onde as hidroxilas atacam os agregados permitindo entrada da solução alcalina pela quebra da estrutura da sílica. Desta forma o gel cresce dentro do agregado promovendo a sua expansão, e possíveis fissuras em seu entorno. (PETERSON et al., 2000; RAJABIPOUR, 2015).

O gel é formado na interface entre agregado e pasta, com a formação de tensões internas no agregado, culminando no aparecimento de microfissuras. Após o gel se tornar mais fluido pela absorção de água, este penetra nestas microfissuras, introduzindo mais tensão e aumentando o seu tamanho. A formação destas fissuras depende da composição, concentração e taxa de crescimento do gel (HOBBS, 1988; KIM et al., 2014a; KIM et al., 2015b; RAJABIPOUR, 2015).

Segundo Andrade (1997), a pasta de cimento desempenha uma função de membrana osmótica, permitindo a entrada de água da solução para o gel, mas não a sua saída. Então, como o gel é capaz de atrair moléculas aquosas, possui tendência a aumentar de volume, exercendo pressões hidráulicas. A membrana permite a difusão de álcalis e hidroxilas, em contrapartida impede a passagem de certos produtos de reações de silicatos, formando um gradiente de pressão através da membrana induzindo a expansão do gel.

Glasser (1992) afirma que o termo físico-químico apropriado que governa as propriedades de inchamento e contração do gel é a embebição e não osmose. A embebição não envolve uma membrana semipermeável, sem a

necessidade de separar a solução dos poros do lado de fora e a do gel, já que o próprio gel é insolúvel, formando a barreira entre o interior do gel e a solução. Adicionalmente, o líquido da solução dos poros é solúvel no gel e seu potencial químico é diminuído por essa dissolução. O fato de o gel produzido na reação álcali-sílica ser um polieletrólítico consistindo de silicatos carregados negativamente e álcalis e cátions de cálcio, aumentam ainda mais o processo de embebição, uma vez que a hidratação do gel carregado negativamente também diminui a energia livre do líquido.

O desencadeamento da reação começará apenas quando a solução estiver suficientemente alcalina, ou seja, quando a concentração de hidroxilas na solução dos poros do concreto for capaz de manter a reação ativa (DECHINI, 1998; KIM et al., 2014a; KIM et al., 2015b; KIM et al., 2015)

As cargas negativas quando contrabalanceadas pelos íons de cargas positivas, formam uma dupla camada elétrica na superfície dos grãos individuais. Segundo o autor, o potencial elétrico negativo dá preferência à migração de íons bivalentes (Ca^{++}) o que explicaria, em alguns casos, a presença do cálcio nos produtos de reação (CHATTERJI, 2005; RAJABIPOUR, 2015).

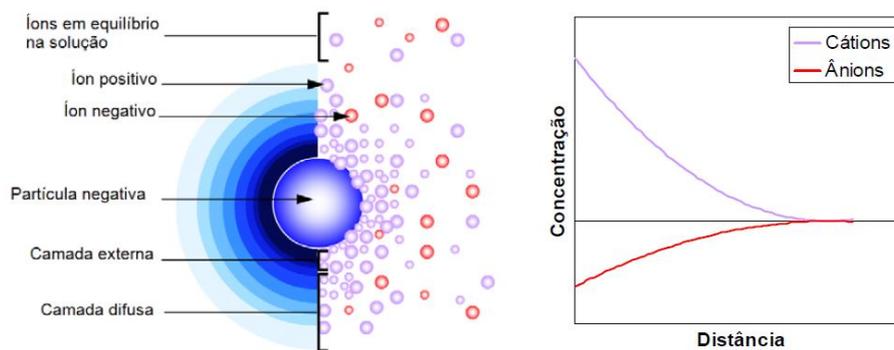
Sims e Poole (2003) reforçam que o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) seria um dos fatores críticos para a ocorrência da RAA e que explicaria a eficácia de algumas adições minerais (sílica ativa, escória de alto-forno, cinzas volantes, etc.) como mitigadores da expansão, justamente por utilizarem o hidróxido de cálcio em suas reações químicas.

A segunda teoria se trata da formação de uma dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Gouy-Chapman, onde o contato de uma fase sólida com uma líquida eletrifica a superfície destas culminando na modificação de suas propriedades (PREZZI et al., 1997; HASPARYK, 1999).

Prezzi et al. (1997) atribui a expansão do gel ao inchamento causado por forças repulsivas de uma dupla camada elétrica, formada por íons oxigênio e alcalinos, uma vez que estes não possuem capacidade de formar ligações fortes com aqueles. A reação dessa dupla camada pode ser expressa pela Equação 12 e pela Figura 13.



Figura 13- Distribuição dos íons adjacentes na superfície do sólido, segundo o conceito da dupla camada difusa.



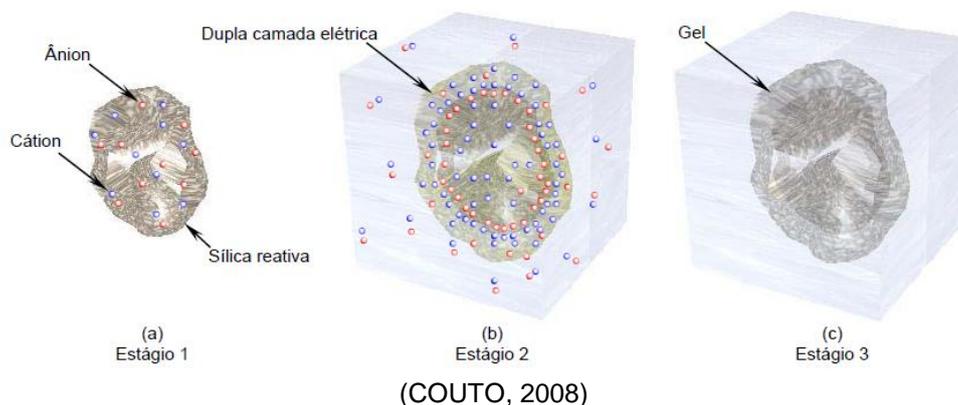
(COUTO, 2008)

Existe também a relação das valências dos álcalis à maior ou menor capacidade de expansão dos produtos. Para uma mesma concentração, álcalis monovalentes, como o Na^+ e o K^+ , produzem uma dupla camada mais espessa e com maiores forças de repulsão na presença de água que álcalis bivalentes como o Ca^{++} (PREZZI et al., 1997).

Couto (2008), apresenta a teoria simplificada desenvolvida por Prezzi et al. (1997), sendo que a expansão do gel ocorre seguindo os seguintes passos:

- Estágio 1 (Figura 14 (a)): Não há contato da sílica reativa presente no agregado com a solução alcalina presente nos poros do concreto (íons Na^+ , K^+ e Ca^{++});
- Estágio 2 (Figura 14 (b)): Após o contato, a superfície da sílica é altamente carregada negativamente, sendo a alcalinidade dos poros responsável pela despolimerização da sílica e formação de uma dupla camada difusa em suas proximidades. A sílica é constantemente dissolvida, desde que haja continuidade da solução dos poros para que os íons fiquem difusos nas áreas afetadas;
- Estágio 3 (Figura 14 (c)): Como resultado deste processo, as concentrações dos íons e o volume da dupla camada das áreas afetadas aumentam com o tempo. As partículas vão se aproximando uma das outras até que as forças de Van der Waals superem as forças de repulsão formando o gel, que é expansivo e deletério apenas em contato com a água. Porém, se algum fluxo de água ocorrer das regiões não afetadas para as afetadas, a probabilidade de dano é grande (COUTO, 2008).

Figura 14 - Mecanismo de expansão da Teoria da Dupla Camada Elétrica.



A área de superfície de reação é fator preponderante para o aumento da água adsorvida, sendo que quanto maior está área maior serão as forças de repulsão entre as camadas, gerando assim expansões mais intensas. Os íons Na^+ e K^+ , devido ao seu caráter monovalente, tendem a formar uma maior espessura de dupla camada iônica assim como uma repulsão mais acentuada se comparada aos íons Ca^{++} , sendo que géis ricos em sódio e potássio tendem a apresentar maiores expansões em relação a géis ricos em cálcio (PREZZI, 1997; OLIVEIRA et al., 2000).

2.1.5 Fatores influentes na RAA

Para que a RAA ocorra é indispensável que haja concentrações de hidróxidos alcalinos suficientes na solução dos poros do concreto para reagir com o agregado, agregados reativos, e umidade suficiente. Na ausência de qualquer um desses três fatores, a reação não ocorrerá. Além destes, devido à complexidade física e química das reações, alguns fatores podem catalisar a reação álcali-agregado, sendo o teor de álcalis do cimento, contaminação da água de amassamento, as condições do meio, como temperatura e umidade, tensões de compressão (influências externas) e a idade do concreto (ANDRADE, 1997; HASPARYK, 1999; VALDUGA, 2002; PRISZKULNIK, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008; MIZUMOTO, 2009; RAJABIPOUR, 2015).

De acordo com Mehta e Monterio (2008), o teor de álcalis presente no cimento representado através da porcentagem equivalente de óxido de sódio pode ser calculado de acordo com a Equação 13:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}(\%) = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \quad (\text{Equação 13})$$

O teor de Na_2O está entre 0,2 a 1,5 % m (concentração molar), sendo que o pH atingido nas soluções dos poros do concreto fica na faixa de 12,5 a 13,5 caracterizando um pH elevado e uma solução fortemente básica. Tais soluções alcalinas podem desestabilizar e provocar reações com agregados silicosos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Com a intenção de se evitar a reação entre os álcalis do cimento e os agregados reativos, o equivalente alcalino nos cimentos foi limitado em 0,60% (ASTM C 150, 2005).

Os valores limites dos álcalis do concreto estão relacionados com a intensidade da ação preventiva, classificada em função do tipo de estrutura e das condições de exposição. De acordo com a NBR 15577-1 (2008) que recomenda limitar o teor de álcalis do concreto, considerando-se uma intensidade de ação preventiva mínima, a valores menores que $3,0 \text{ kg/m}^3$ de concreto, expresso em equivalente alcalino, bem como limitar o teor de álcalis do concreto a valores menores que $2,4 \text{ kg/m}^3$ de concreto, considerando-se uma intensidade de ação preventiva moderada.

As rochas silicosas com estruturas amorfas e desordenadas são as principais fontes de minerais reativos, como a opala, mas ressalta-se que as sílicas cristalinas polimorfas como a cristobalita e a tridimita também possuem potencial reativo, sendo que os agregados contendo sílica tem potencial para participar da reação álcali-sílica (KURTIS, 2003).

Quando a quantidade de agregado reativo é consideravelmente maior que a proporção de álcalis a reação tende a não ser nociva ao concreto, visto que existirão vários pontos de reação dispersos e com pequena magnitude. As expansões somente são produzidas quando existe uma pequena quantidade de substâncias reativas no agregado, já que, devido à maior quantidade disponível de álcalis em relação à quantidade de agregado, se produzem novas combinações (HASPARYK, 2005).

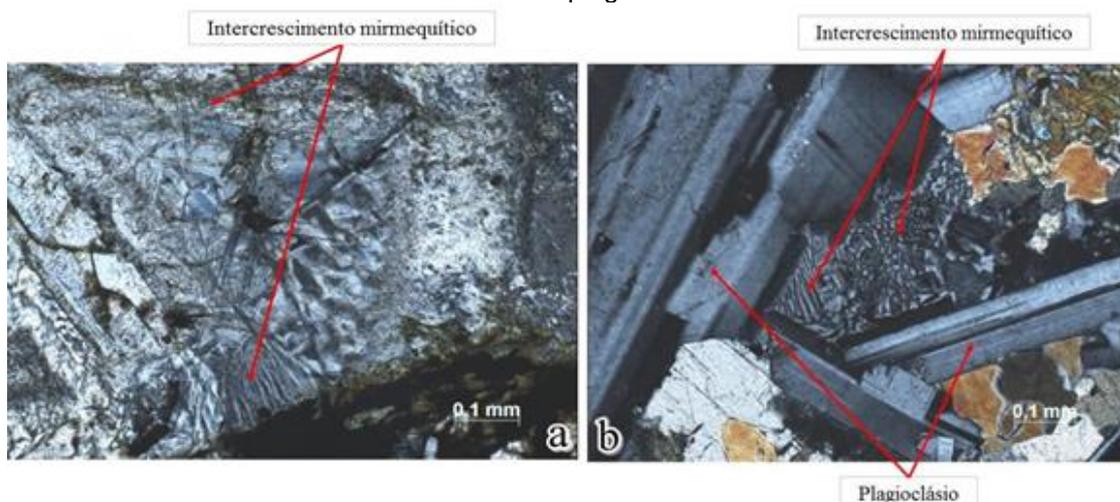
Quando o teor de agregados reativos é aumentado, a expansão se eleva até um máximo, posteriormente decrescendo com o aumento desse teor. Além disso, o tempo até a fissuração decresce com o aumento do teor de agregados

reativos, entretanto, sob teores elevados, não são observadas expansões ou fissurações, como citado anteriormente (KURTIS, 2003).

A granulometria dos agregados, natureza das rocha e tipo de agregado e as fases mineralógicas presentes, influem na reação no sentido que a área específica dos agregados finos aumenta a absorção de álcalis e facilita a formação de gel inicial da RAA (HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015).

A análise petrográfica das rochas conforme a ABNT NBR 7389-2 (2009) fornece além dos minerais presentes, o potencial reativo do agregado. Pereira (2015) demonstra nas Figura 15a e Figura 15b por meio de análise petrográfica agregados potencialmente reativos, sendo a reatividade atribuída à presença de intercrescimento mirmequítico.

Figura 15 - Lâmina petrográfica: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio.

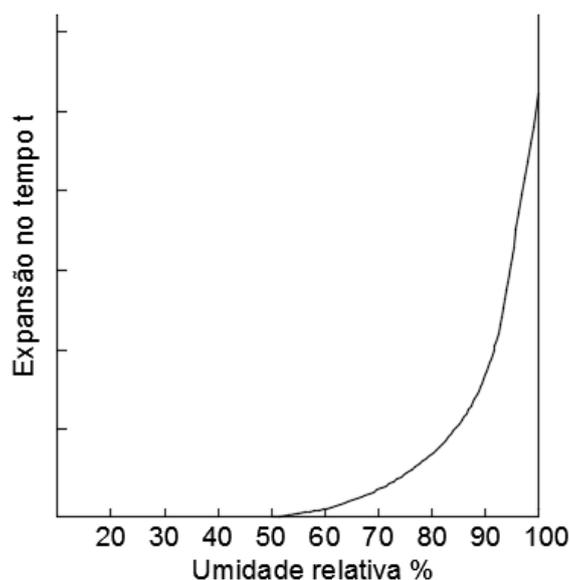


(PEREIRA, 2015)

A presença da água é um requisito indispensável para a ocorrência da reação álcali-agregado, servindo tanto no transporte de álcalis e hidroxilas como no inchamento do gel higroscópico, além de ter grande facilidade de movimentação pela matriz dos concretos e argamassas, devido ao tamanho de suas moléculas. Uma vez que para esse gel de silicato hidratado tenha expansões, é necessário a presença de água, a falta desta ou de umidade limitará a reação mesmo com o emprego de cimentos com alto teor de álcalis e agregados reativos (POOLE, 1992; STEFFENS, 2003; HASPARYK, 2005; POYET, 2006; PAN et al., 2012).

Poole (1992) demonstra, conforme Figura 16, que a expansão devido à reação álcali-sílica varia diretamente com a umidade relativa (UR) do concreto. Abaixo de 70% UR, a reação expansiva é praticamente desprezada, porém, acima de 80% UR, os efeitos são visivelmente perceptíveis.

Figura 16- Efeito da umidade relativa na expansão do concreto devido à reação álcali-sílica.



(POOLE, 1992)

Ciclos de molhagem e secagem podem promover o acúmulo de álcalis em determinadas regiões do concreto, sendo intensificada a reação nestes locais. Nestes casos de molhagem e secagem, quando o nível de umidade fica abaixo do necessário para o desenvolvimento da reação entre álcalis e agregados, as expansões dos géis já formados ficam estagnadas, sendo retomadas com o aumento da umidade em condições adequadas para a reação (FURNAS, 1997; HASPARYK, 2005; MIZUMOTO, 2009).

A permeabilidade dos produtos de matriz cimentícia é um fator preponderante para a migração dos produtos formados pelas RAA, sendo relacionada ao tamanho e volume dos poros existentes, além da sua interconexão. A permeabilidade depende de vários fatores, como a proporção de finos no concreto e fator água cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

A reação álcali-agregado é favorecida por temperaturas elevadas, onde o incremento na temperatura acelera as reações químicas de formação do gel, já que estas são sensíveis ao calor, sendo a temperatura um catalizador da RAA

(VALDUGA, 2004; MARAGHECHI, 2014). A viscosidade do gel formado diminui com o aumento da temperatura, sendo este um facilitador para a penetração do gel para zonas não saturadas (HASPARYK, 2005).

Larive (1997) estudou a influência de diferentes temperaturas na reação álcali-sílica e concluiu que apenas a cinética da reação álcali-sílica foi alterada pela temperatura, não havendo influência significativa na intensidade das expansões. Maraghechi (2014) através do uso de vidro em argamassas mostra que a taxa de dissolução está altamente relacionada ao pH e à temperatura do sistema, sendo que está apresentou maior taxa de dissolução em um pH de 14 e a 60 °C.

2.2 Ataque por sulfatos de origem interna

O ataque por sulfatos de origem interna (ISA) em estruturas de concreto tem sido amplamente estudado pelo meio científico, existindo relatos de obras afetadas em vários países de climas distintos, como Brasil, Espanha e Canadá. Geralmente, a origem do ataque é externa, muitas vezes ocorrendo em ambientes urbanos e industriais, como em estações de tratamento de esgoto, indústrias químicas e até mesmo agrícolas (DE BELIE et al., 2004; CHANG et al., 2005; PADILLA et al., 2010; YUAN et al., 2013). Existe a possibilidade de os agregados estarem contaminados com sulfetos deletérios, sendo que em concentrações significativas, estes produtos tornam a reação ainda mais deletéria, visto que o agente patológico já está inserido no interior dos compósitos cimentícios (BRUNETAUD et al., 2012).

Geralmente, quando do ataque por sulfatos em estruturas de concreto, são estudados fatores externos de deterioração, como a difusão e penetração dos sulfatos nas peças já consolidadas. Quando os sulfatos já foram introduzidos no momento da confecção dos produtos cimentícios, estes tendem a acelerar a reação visto que a porosidade das peças já não é uma barreira para a entrada destes produtos. Isso ficou evidenciado em fundações de concreto de casas e edifícios comerciais na área de Trois-Rivières (Quebec, Canadá), onde o ataque ocorreu entre 3 a 5 anos após a implantação das edificações (RODRIGUES, et al. 2012).

Um dos trabalhos experimentais precursores do estudo de agregados contaminados por sulfatos foi realizado na Suécia na década de 1950, pelo “Swedish Committee on Aggregates” (HAGERMAN, 1960). Neste estudo verificou-se que em apenas oito meses os concretos contendo pirita apresentaram sintomas clássicos da deterioração por sulfatos.

Na década de 1970, principalmente nas cidades inglesas de Cornwall e Devon, algumas residências e edificações comerciais construídas entre 1900 e 1950, apresentaram fissuras típicas do ISA, sendo que muitas precisaram ser demolidas antes mesmo de 50 anos de utilização (LUGG e PROBERT, 1996).

Na Espanha também foram relatados casos de utilização de agregados contaminados por sulfatos, extraídos da pedreira Mont Palau próxima a Barcelona. Neste caso existia um alto teor de pirrotita (FeS) nos agregados. Tal contaminação gerou fissuras em todas as estruturas, tornado estas inseguras pela possibilidade de colapso (CHINCHÓN et al., 1995). Ainda na Espanha foram diagnosticados quatro casos de barragens acometidas pelo ataque interno por sulfatos, sendo estas as barragens de Fonsagrada, Graus, Tavascàn e Torán. Em Fonsagrada os primeiros sinais de ataque por sulfatos surgiram em menos de 20 anos, sendo que atualmente esta barragem encontra-se desativada (FORADADA, 2005).

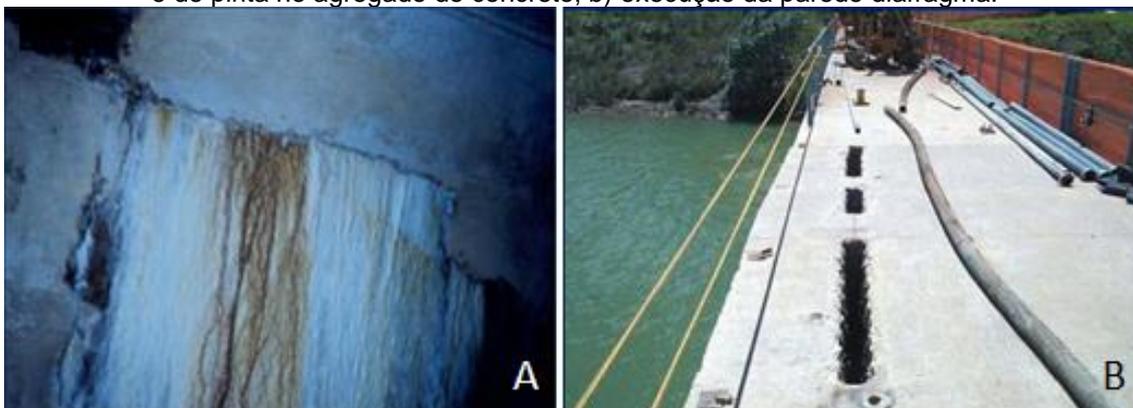
Na Austrália foram verificados os efeitos nocivos do ataque interno por sulfatos na barragem de Corin, onde foi constatada uma alteração no pH da água para próximo de 5, tendo ocorrido isso pela presença de 1% de pirita no enrocamento da barragem. Foi constatado a ocorrência da mesma manifestação patológica nas fundações de uma ponte construída em 1968 na cidade de Gloucestershire, também na Austrália. A presença de pirita no solo do local desencadeou a reação de formação de taumasita ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$) (GOMIDES, 2009).

Foi verificada na Austrália a influência de bactérias do tipo *Chromatium* e *Chorobium* sobre a oxidação da pirita em uma barragem, onde tais bactérias intensificaram a oxidação dos sulfatos presentes no concreto da barragem (AGUADO et al., 1996).

Os registros da ação deletéria de ataque por sulfatos na barragem do Rio Descoberto, próxima à cidade de Brasília-DF, é uns dos registros mais

antigos do Brasil. Após a sua construção em 1974 iniciou-se vazamentos na jusante da barragem, devido a oxidação da pirita presente nos agregados como apresentado na Figura 17 (KIFURRI, 2003; GOMIDES, 2009).

Figura 17- Aspectos da Barragem Rio Descoberto: a) fissura devido à presença de água ácida e de pirita no agregado do concreto, b) execução da parede diafragma.



(ELC, 2003 apud BATISTA, 2013)

Duarte (2011) relata que na usina hidrelétrica de Irapé, no Vale do Jequitinhonha, Minas Gerais, uma grande dificuldade enfrentada na implantação do empreendimento foi a presença de sulfetos na área de implantação da usina.

A literatura não apresenta muitos trabalhos acerca do ataque por sulfatos de origem interna, principalmente no Brasil, podendo este fato ser atribuído a dificuldade de diagnóstico desta reação e até mesmo a confusão de diagnósticos com outras formas patológicas, como a RAA. O tempo para o início das manifestações também pode dificultar os seus estudos, visto que podem levar vários anos para o surgimento de sintomas que comprovem a reação.

2.2.1 Fundamentos do ataque interno por sulfatos

Na natureza há uma enorme variedade litológica de minerais contendo sulfetos em sua composição, como exemplo a pirita, pirrotita, marcassita, calcopirita, arsenopirita, esfalerita, galena, entre outros (GOMIDES, 2009). Em grandes obras, como barragens, onde a localização da jazida de agregados afeta diretamente o custo de implantação do empreendimento devido ao grande volume necessário. Por consequência, em alguns casos, a confecção de concretos e argamassas sem a inserção de agregados contendo sulfetos é difícil, principalmente quando outra fonte de material se mostra inviável

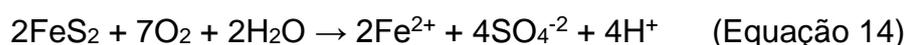
financeiramente (CASANOVA et al., 1996; LUGG e PROBERT, 1996; GOMIDES, 2009;).

A presença dos sulfetos minerais em agregados representa um risco para as estruturas de concreto, uma vez que este mineral, quando em condições específicas tende a oxidar-se liberando íons sulfato na microestrutura do compósito cimentício. Estes íons em contato com o cimento hidratado tendem a formar cristais de etringita e gipsita adicionais, promovendo tensões internas no concreto, podendo, em situações extremas, levar o material ao colapso.

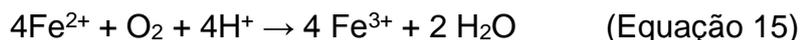
2.2.1.1 Oxidação da pirita

A pirita é o sulfato de ferro mais comum do planeta, sendo encontrado em diversas regiões, em rochas ígneas e metamórficas ou junto a outros sulfatos (JANZEN et al., 2000; THOMAS et al., 2001; KLEIN e DUTROW, 2012). A pirita apresenta em sua constituição cerca de 46,6% de ferro e 53,4% de enxofre, podendo ainda conter frações de Ni, Co, Au e Cu. A coloração deste mineral é amarelada, apresentando estrutura isométrica com a forma cúbica sendo a mais comum (GOMIDES, 2009).

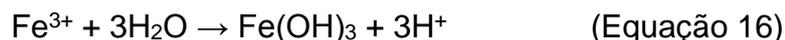
As reações de oxidação da pirita estão discutidas em diversos trabalhos (PYE e MILLER, 1990; CASANOVA et al., 1996; ALMEIDA, 1999; IGARASHI e OYAMA, 1999; HASPARYK et al., 2003; CALDEIRA, 2005; ROISENBERG et al., 2008; GOMIDES, 2009; OLIVEIRA, 2011; CHINCHÓN-PAYÁ et al., 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013; MA, LIN, 2013; PEREIRA, 2015). Gomides (2009) ressalta a complexidade desta reação e o estudo dos fatores influentes, como a umidade, temperatura, presença de bactérias, pH do sistema, entre outros. Quando da existência de água e oxigênio em contato com a pirita, esta oxida-se produzindo sulfato ferroso (Fe^{2+} e SO_4^{2-}) e liberando íons H^+ , diminuindo o pH de seu entorno, conforme a Figura 14:



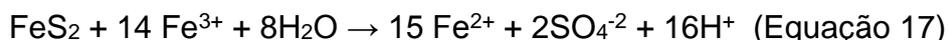
O processo conseguinte é a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} que é um estado de menor energia, portanto, mais estável no ambiente, conforme a Equação 15:



O Fe^{3+} hidrolisa a partir da sua formação (Equação 16), formando um produto pouco solúvel em meios com pH menor que 3,5, o hidróxido de ferro. Além disto, os sais de sulfato ferroso formados nesta etapa tendem a precipitar sobre as superfícies.



A pirita também pode ser oxidada pelos íons férricos que controlam a taxa de oxidação da reação, diferentemente das reações anteriores (Equação 14 e Equação 15), onde o O_2 atua como agente oxidante. Após o processo de oxidação da pirita pelo O_2 , que libera íon ferroso, um ciclo de reação é estabelecido, no qual o íon férrico produzido (Equação 15) é subsequentemente reduzido pela pirita, gerando Fe^{2+} e acidez, conforme Equação 17:



A partir da oxidação da pirita, os compósitos à base de cimento tornam-se suscetíveis ao ataque por sulfatos, sendo a velocidade e intensidade da reação dependente de inúmeros fatores, os quais serão abordados a seguir, assim como as reações deletérias aos produtos cimentícios a partir da oxidação dos sulfetos presentes nos agregados.

2.2.1.2 Ataque por sulfatos devido à oxidação da pirita

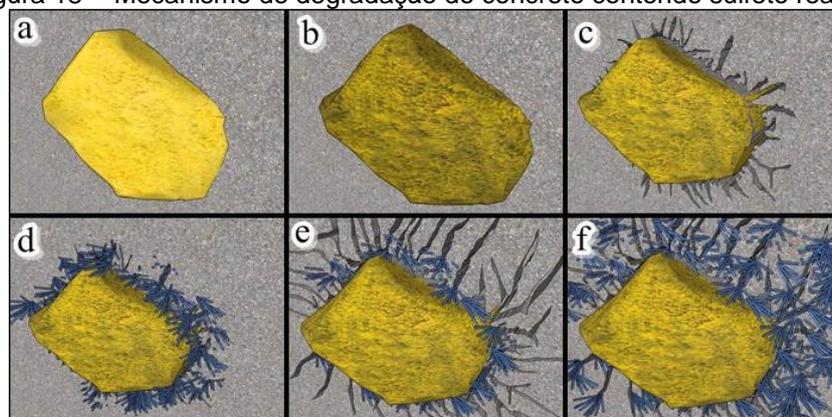
A degradação do concreto por consequência da presença de sulfetos em seu interior pode ocorrer pela formação de fases expansivas oriundas da oxidação destes minerais. Sendo possível distinguir dois mecanismos distintos de expansão, onde o primeiro mecanismo refere-se ao processo de oxidação dos sulfetos sendo gerado hidróxidos de ferro como a goetita e outros compostos expansivos, e o segundo são as reações inerentes ao ataque interno por sulfatos propriamente dito (GOMIDES, 2009).

A oxidação dos sulfetos pode liberar íons agressivos, como os íons sulfato (SO_4^{2-}), que reagem com a pasta de cimento, dando origem a produtos

expansivos como a etringita e a gipsita (CASANOVA et al., 1996). Para Pereira (2015), a oxidação dos sulfatos internos ao concreto apresenta as mesmas peculiaridades que os externos, diferindo apenas pelos sulfatos estarem inseridos no momento da confecção de argamassas e concretos.

Pereira (2015) exemplifica o mecanismo de degradação do concreto através da expansão devido ao ataque por sulfatos de origem interna, segundo a Figura 18. O sulfeto presente nos agregados oxida-se liberando e os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (Figura 18a) além de sulfatos (Figura 18b). Isso gera um ligeiro aumento de volume pela formação de óxidos e hidróxidos de ferro (Figura 18c). Os compostos da pasta de cimento reagem com o sulfato dos poros do concreto formando etringita e gipsita (Figura 18d), gerando um grande aumento de volume e por consequência a fissuração do concreto (Figura 18e). As fissuras tendem a ser preenchidas com novos compostos expansivos dando sequência a reação, culminando na total degradação do concreto (Figura 18f).

Figura 18 - Mecanismo de degradação do concreto contendo sulfeto reativo.



(PEREIRA, 2015)

Na oxidação do sulfeto, além da formação dos íons sulfato (SO_4^{2-}) são formados óxidos Fe^{2+} e Fe^{3+} que apresentam volume superior aos compostos de origem, resultando em uma tensão interna inicial no concreto. Esta expansão é procedida pelos produtos formados que são gerados pela interação entre os íons sulfatos oriundos das reações de oxidação do mineral e disponibilizados nos poros do concreto, com o hidróxido de cálcio livre e com os aluminatos da pasta de cimento hidratado e os produtos da hidratação do cimento, entre eles a etringita, gipsita e a taumasita (HASPARYK et al. 2003; ARAUJO, 2008; BOSCH,

2009; LIMA, 2009; FAQUINELI, 2010; OLIVEIRA, 2011; MOURA, 2012; CHINCHÓN-PAYÁ et al., 2012; NEVILLE, 2016;).

Os produtos das reações entre íons sulfato e a pasta de cimento cristalizam-se e passam a apresentar volume maior do que os elementos que lhe deram origem, provocando um aumento de volume (FORADADA, 2005; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; OLIVEIRA, 2011). Casanova et al. (1996) e Bosch (2009) demonstram que a variação de volume dos compósitos cimentícios atacados por sulfatos acontece em duas etapas. Em um primeiro momento é gerado um aumento no volume na ordem de $3,05 \text{ cm}^3$ a $6,04 \text{ cm}^3$ por mol de sulfeto devido à formação do hidróxido de ferro, sendo considerado pequeno, mas relevante visto que 70 a 80% do volume de concreto é composto por agregados. Em um segundo momento ocorreria um aumento do volume de cerca de $172 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto ($\approx 143\%$) pela formação de etringita e gipsita, sendo este muito superior a primeira forma de expansão.

Se os poros do concreto forem suficientes para que os produtos da reação de ataque por sulfatos sejam alocados em seus interiores, ocorrerá a colmatação dos poros e não serão observadas expansões nas peças, podendo até mesmo ocorrer um incremento na resistência a compressão dos materiais. Essa característica pode ser verificada pelos ensaios de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria (SOBRAL, 1990; PEREIRA, 2015).

Se os poros não forem suficientes, o concreto se degrada pela formação de produtos com maior volume molecular ou com menor coesão, tornando o material propício ao surgimento de fissuras. A cristalização e precipitação dos sais de sulfetos gera tensões internas no concreto e conseqüentemente fissuras, além destes cristais reterem umidade e causarem o inchamento das peças (PRISZKULNIK, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Tal comportamento pode causar além da fissuração, também a redução da resistência mecânica do concreto, além de formarem caminhos que intensificam as reações e favorecer o avanço de outras manifestações patológicas concomitantemente (PEREIRA, 2015).

O ataque por sulfatos gera fissuras em mapa no concreto, assim como manchas na superfície do concreto de cor marrom, fruto da oxidação dos sulfatos

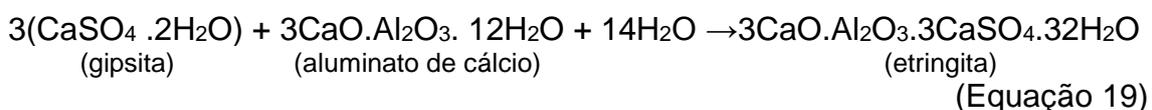
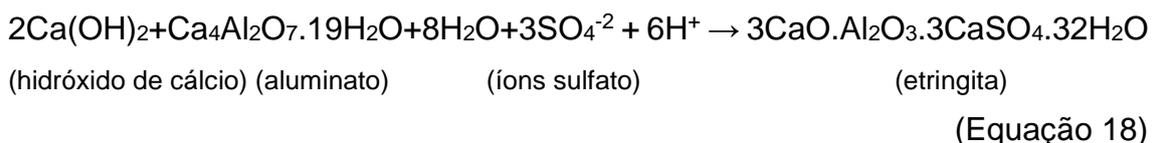
e formação de hidróxido de ferro, além de eflorescências esbranquiçadas oriundas das fases formadas pelo processo. O concreto ainda apresenta uma diminuição de pH, sendo que em casos extremos pode ser observada uma diminuição da resistência, intumescimento e deslocamento. (CASANOVA et al., 1996; HASPARYK et al., 2003; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009; PEREIRA, 2015).

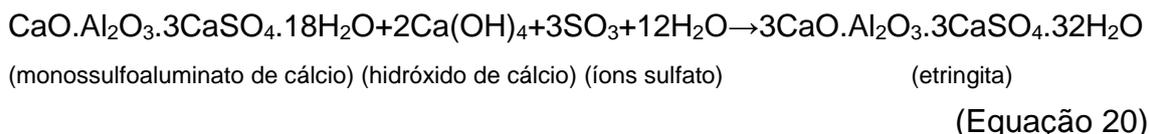
2.2.1.3 Reações entre os íons sulfatos e compostos de cimento hidratado

São observadas três reações inerentes ao ataque por sulfatos em concretos e argamassas, resultado da interação entre os íons sulfato e a pasta de cimento hidratada. A primeira é referente a formação de etringita ($\text{CaO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$) pela reação entre aluminatos hidratados de cálcio com monosulfatos hidratados. Outra reação é a da formação de gipsita ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) pela interação entre sulfatos e hidróxido de cálcio livre, podendo ainda reagir com o C-S-H originado na hidratação do cimento. Por fim a reação de formação da taumasita ($\text{CaCO}_3.\text{CaSiO}_3.\text{CaSO}_4.15\text{H}_2\text{O}$) pela combinação da gipsita e do carbonato de cálcio com o C-S-H (CASANOVA et al., 1996; MEHTA e MONTEIRO, 2008; LIMA, 2009; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

A formação de etringita depende dos íons sulfatos (SO_4^{2-}) liberados a partir da oxidação dos sulfetos, e da concentração de íons Ca^{2+} , OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, provenientes do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminato originadas durante a hidratação da pasta de cimento (FU et al., 1995; AYORA et al., 1998; MEHTA e MONTEIRO 2008; SOTIRIADIS, 2013).

As reações químicas que podem representar a formação da etringita são apresentadas pelas Equações 18 (Equação 18, 19 e 20 (AYORA et al., 1998; MONTENY et al., 2000; COLLEPARDI, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2008)





O formato dos cristais de etringita podem variar segundo o pH do sistema e espaço disponível para a sua cristalização. A formação de cristais de etringita é favorecida em ambiente cujo pH varia entre 10,5 e 11,5. Quando em alta concentração de íons hidroxila os seus cristais são aciculados e variam de 1 µm a 2 µm de comprimento e 0,1 µm a 0,2 µm de largura, sendo consideradas altamente prejudiciais ao concreto visto sua capacidade expansiva. Quando a etringita é formada em meio com baixa concentração de íons hidroxila, esta apresenta cristais alongados e delgados com comprimento variando entre 10 µm e 100 µm e com vários micrometros de espessura, sendo incapaz de causar expansão e podendo aumentar a resistência do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A expansão do concreto causado pela etringita se dá pelo crescimento dos cristais e pela pressão causada pela absorção de íons misturados a uma grande quantidade de moléculas de água por esses pequenos cristais. Os cristais formados próximos a partículas podem gerar grandes expansões, ao contrário dos cristais formados nas proximidades ou dentro de poros, que podem gerar uma menor expansão ou até mesmo nenhuma (PEREIRA, 2015).

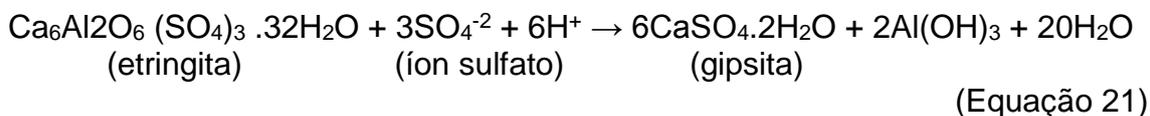
A formação de etringita nas interfaces entre pasta de cimento e agregados assim como dentro de poros confirmam a hipótese de formação dos cristais por íons sulfatos oriundos da oxidação de sulfetos como a pirita (HASPARYK et al., 2003). Sotiriadis (2013) salienta que, enquanto houve uma concentração elevada de íons Ca^{2+} , OH^- e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ disponíveis, provenientes principalmente do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminatos, produzidas durante a hidratação da pasta de cimento, a formação dos cristais de etringita era o efeito dominante devido ao ataque por sulfatos.

A gipsita é facilmente encontrada em fissuras e vazios próximos a superfície assim como na interface entre agregado e pasta de cimento, demonstrando a vulnerabilidade dos produtos cimentícios frente a este ataque químico, acarretando em fissuras e diminuição do módulo de elasticidade, perda de adesão e de resistência, lascamento e expansão, o que explicaria a

diminuição de resistência à tração dos concretos (MONTENY et al., 2000; WERITZ et al., 2009).

A gipsita é formada em ambientes onde a concentração de íons sulfato é alta, promovendo a expansão do concreto. fazendo com que perca a sua coesão. A formação da gipsita depende da concentração de íons sulfato e da presença de hidróxidos de cálcio $[Ca(OH)_2]$ nos poros do produto cimentício, sendo que a partir do momento da extinção ou diminuição do hidróxido os silicatos de cálcio são atacados pelos sulfatos liberando Ca^{2+} , continuando a formação da gipsita (SOTIRIADIS, 2013).

A gipsita também pode ser gerada através da decomposição dos cristais de etringita já formados, sendo que para isso é importante que ocorra uma diminuição dos hidróxidos de cálcio e de íons aluminato juntamente com um aumento nos íons sulfato, assim como tendo um pH abaixo de 11,5 ou 12,0 (AYORA et al., 1998). A reação química que demonstra a decomposição da etringita para formação de gipsita está exposta a seguir pela Equação 21 (AYORA et al., 1998).



Os cristais de gipsita sofrem dissolução quando da ocorrência de percolação de fluídos pelos poros dos materiais cimentícios, demonstrando que perdas de massa podem ser resultado da lixiviação destes produtos. Desta forma, a presença em grande quantidade de gipsita em concretos e argamassas pode diminuir a sua rigidez e resistência à compressão (AYORA et al., 1998).

A cristalização da gipsita é uma das causas de expansão de produtos cimentícios, principalmente em áreas mais superficiais das peças (MEHTA e MONTEIRO, 2008), sendo que a transformação do hidróxido de cálcio em gipsita pode ter acréscimos de até 124% em volume (NEVILLE, 2016).

A morfologia dos cristais de taumasita é semelhante aos de etringita, sendo necessários difratogramas de raios X (DRX) para a sua distinção (ZHOU et al., 2006). Para a formação da taumasita, o $Ca(OH)_2$ é consumido assim como o C-S-H é atacado liberando SiO_2 , fazendo com que o concreto tenha um

decréscimo em sua resistência e se transforme em um produto pastoso e sem coesão (CRAMMOND, 2003; SANTHANAM et al.,2003; ZHOU et al., 2006; WERITZ et al., 2009; SOTIRIADIS, 2013). Este ataque promove um aumento inicial da resistência devida a densificação estrutural, com uma posterior perda de coesão e progressiva perda de rigidez (SOTIRIADIS, 2013).

A taumasita é formada em ambientes com alta umidade e temperatura entre 5°C a 15°C, além da disposição de íons carbonatos (CO_2 ou CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) (CRAMMOND, 2003; SANTHANAM et al. 2003, HOBBS e TAYLOR, 2000). Entretanto Diamond (1997) aponta em seus estudos a formação de taumasita em ambientes com temperaturas acima de 15°C, demonstrando que não se trata de uma regra a sua formação em baixas temperaturas.

2.2.2 Fatores influentes do ataque por sulfatos

O ataque por sulfatos é um processo complexo e ainda não se tem todo o conhecimento acerca de suas reações, assim como sobre os fatores que afetam o seu desenvolvimento. A literatura aponta que os fatores que interferem na reação de oxidação dos sulfatos foram descobertos em estudos direcionados, sendo estes a concentração de oxigênio, umidade do meio, superfície específica e teor de ferro dos sulfetos, existência de bactérias, temperatura, morfologia das partículas e pH do sistema.

É essencial a presença de oxigênio e umidade no sistema para que o processo de oxidação dos sulfetos ocorra, formando sulfatos e hidróxidos de ferro (KNIPE et al.,1995; ARAUJO, 2008; GOMIDES, 2009; LIMA, 2009; DUARTE, 2011; OLIVEIRA, 2011).

O efeito de oxigênio na velocidade de oxidação está determinado pela concentração e a forma de interagir (como soluto na solução ou como gás atmosférico). Quando o oxigênio está dissolvido (em solução) a oxidação é mais energética, a qual se torna evidente pelas características da absorção na superfície da pirita (CALDEIRA, 2005). Segundo Moura (2012), este processo é acompanhado de uma diminuição do pH do sistema. Pereira (2015) verificou que nas áreas superficiais de corpos de prova expostos a condições naturais, os

efeitos de oxidação foram mais evidentes, sendo isto atribuído a disponibilidade de oxigênio associada aos ciclos de molhagem e secagem.

Outros fatores podem afetar a velocidade de oxidação além da umidade e presença de oxigênio. Em alguns casos, mesmo em ambientes com pouca umidade, os sulfatos podem oxidar-se rapidamente, ou até mesmo não apresentar oxidação. Isso pode ocorrer pela influência da superfície específica dos sulfatos (LUGG e PROBERT, 1996). Segundo Casanova et al. (1996) e Gomides (2009), a superfície específica dos sulfatos é o principal fator para o aumento da velocidade da oxidação dos minerais.

Quanto maior a proporção de ferro nos sulfetos, maior será a velocidade de oxidação, sendo mais nociva a utilização do agregado em compósitos de matriz cimentícia (AGUADO et al., 1996). Em ambientes cujo pH for inferior a 4, o íon ferro será o principal responsável por desencadear as reações de oxidação do mineral sulfetado (BELZILE et al., 2004). Ressalta-se que, conforme apontado por Pereira (2015), ao redor do agregado no interior do concreto, pode-se criar um microclima com pH ácido devido aos processos de oxidação do sulfeto mineral, sem que isto ocorra em regiões mais distantes do agregado presente na matriz cimentícia. Nestas regiões o íon ferro pode ser o composto responsável pelo prosseguimento das reações de oxidação do mineral.

A presença de algumas espécies de bactérias, mais especificamente as da classe *Ferrobacillus* e *Thiobacillus*, podem agir de forma catalisadora sobre a reação de oxidação dos sulfatos (PYE et al., 1990; CZEREWKO et al., 2003; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009; DUARTE, 2011), promovendo um aumento de até 106 vezes na velocidade de oxidação do Fe^{2+} (TAYLOR et al., 1984).

Bérard (1970) afirma que as bactérias apenas acelerariam as reações químicas, visto que mesmo estas sendo eliminadas, o processo de oxidação dos sulfetos não seria interrompido. Nos minerais instáveis, como a pirita, não é necessária a presença de bactérias para que a reação ocorra de forma acelerada.

Não é comum a oxidação dos sulfetos por bactérias visto que estas agem em ambientes com pH extremamente baixo, entre 1 e 3. Em alguns casos, como em obras de tratamento de esgoto, o ambiente favorece a proliferação de bactérias anaeróbias, como os bastonetes de enxofre, que podem degradar os

cristais da hidratação do cimento como o hidróxido de cálcio (TORRES et al., 2013).

A temperatura afeta a velocidade de oxidação dos sulfetos, sendo que seu aumento intensifica a reação (ARAUJO, 2008; MOURA, 2012). Como relatado por Belzile et. al. (2004) em barragens o efeito da temperatura é variável, visto que existem grandes áreas expostas às intempéries, sendo a temperatura um dos fatores controladores do período de indução.

Em grandes estruturas, caso de barragens e pontes, a grande área exposta das estruturas, tende a expor o concreto a grandes variações térmicas, podendo criar um ambiente propício para a ação desta variável (OLIVEIRA, 2011; STEGER, 1982). Steger verificou um aumento da oxidação da pirrotita com o incremento de temperatura ambiente, a velocidade de reação se duplicou para um aumento de temperatura de 25 para 35 °C.

A morfologia dos sulfetos influencia o seu processo de oxidação, sendo importante que o tamanho destes minerais seja maior do que 20 μm . A pirita pode se apresentar na forma de um aglomerado de pequenas partículas esférica, denominada forma framboidal (Figura 19), onde pode se oxidar rapidamente, em dias ou semanas (PYE e MILLER, 1990).

Figura 19 - Micrografia de partícula de pirita framboidal em aglomerado.



(Czerewko et al., 2003)

O concreto de cimento Portland é alcalino, podendo ter a redução de seu pH por algumas manifestações patológicas, como a carbonatação. Produtos formados em um concreto preparado com agregados contendo sulfetos depende diretamente do pH do sistema, o qual pode ser governado pela concentração de íons deletérios (SO_4^{2-} e H^+) liberados ao longo do processo de oxidação desses

minerais. A oxidação dos agregados também pode tornar algumas regiões da superfície destes mais ácida pela liberação dos íons prejudiciais SO_4^{2-} e o H^+ (ARAUJO, 2008; GOMIDES, 2009). Casanova et al. (1996) afirma que no momento da oxidação dos agregados o seu entorno torna-se mais ácido pela liberação de íons de hidrogênio.

Os sulfatos se tornam instáveis quando o pH do sistema é superior a 10 (CASANOVA et al., 1997), sendo que em um pH $12,5 < \text{pH} < 13,7$ a oxidação dos sulfetos é bastante acelerada, como o oxigênio como o principal agente oxidante. Em um pH entre 10,5 e 11,5 o crescimento de cristais de etringita é acelerado, sendo que se estes estiverem em poros de baixa alcalinidade seriam decompostos em gipsita. A gipsita é o principal composto em um pH inferior a 10,5 (CASANOVA et al., 1996; SANTHANAM et al., 2001).

As reações de oxidação dos sulfetos em casos de pH ácido abaixo de 4 ocorrem pelos íons ferro (Fe^{3+}) (OLIVEIRA, 2011; BELZILE et al., 2004). A diferença entre oxidação em meios alcalinos ou ácidos é a hidrólise dos íons ferro com o aumento do pH, sendo a hematita o principal produto formado em meios alcalinos metaestáveis. É possível ainda a ocorrência de ferridrita (CALDEIRA, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental foi elaborado com o objetivo de investigar as alterações químicas, físicas e microestruturais em argamassas, quando do efeito da reação álcali agregado e do ataque interno por sulfatos de forma isolada ou combinada, com ênfase no estudo da absorção e porosidade deste material. Neste capítulo, são apresentadas as variáveis de estudo, a caracterização dos materiais utilizados, os ensaios e os métodos empregados para a obtenção dos resultados, visando atingir os objetivos.

3.1 Variáveis de estudo

As variáveis de estudo podem ser divididas em independentes, aquelas que não apresentam perturbações por qualquer outro fator, e variáveis dependentes ou variáveis de resposta, que apresentam variação em função das variáveis independentes, que na prática, são as leituras obtidas nos ensaios realizados. A seguir estão dispostas as variáveis do estudo:

Variáveis independentes:

- ✓ Composição mineralógica do agregado miúdo (4(quatro): agregado inerte (denominado Referência), agregado inerte com adição de 5% de pirita, em massa, em sua composição (denominado Pirita), agregado potencialmente reativo com quartzo deformado (denominado RAA) e um agregado potencialmente reativo aos álcalis e contendo pirita em sua composição concomitantemente (denominado Pedreira);
- ✓ Condições de exposição (4 (quatro): imerso em solução de água (40 ± 2 °C), parcialmente imerso em solução de água (40 ± 2 °C), exposição em ambiente externo (temperatura ambiente); e totalmente imerso em solução de hidróxido de sódio (80 ± 2 °C));
- ✓ Idades de controle (4 (quatro): 28, 90, 220 e 360 dias). As idades de 28 e 90 dias são usualmente utilizadas em obras de barragens, sendo que a idade de 220 dias seria uma idade intermediária entre 90 e 360 dias.

Variáveis dependentes:

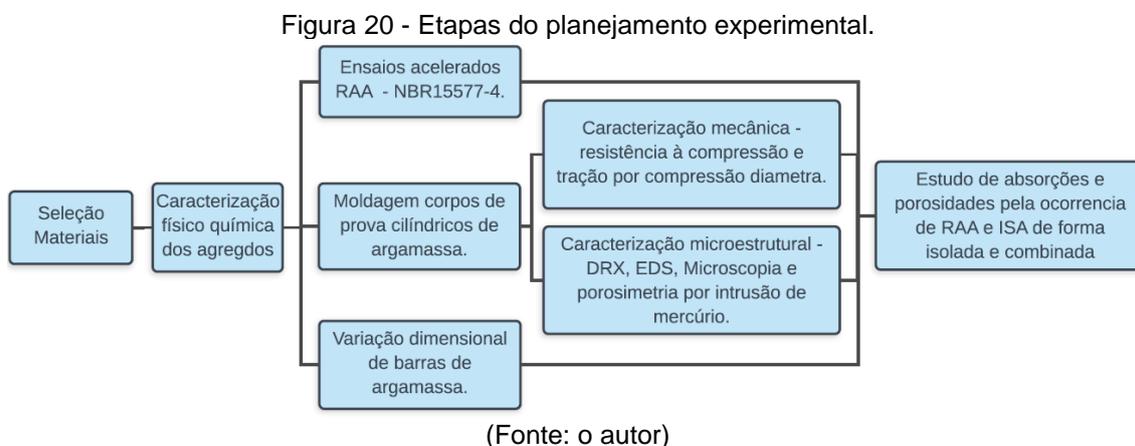
- ✓ Variação linear de barras de argamassa;
- ✓ Resistência à compressão;

- ✓ Resistência à tração
- ✓ Absorção por capilaridade e por imersão;
- ✓ Alterações microestruturais: cristalização e porosidade.

Durante, aproximadamente, 360 dias foram realizados ensaios periódicos de caracterização buscando monitorar as propriedades e as alterações nas argamassas.

3.2 Planejamento experimental

Para o estudo das alterações da capacidade de absorção de compostos de matriz cimentícia sujeitos ao ataque interno por sulfatos, devido a presença de pirita, e reação álcali agregado, devido a presença de quartzo deformado no agregado, desenvolveu-se o planejamento experimental que contempla as variáveis dependentes e independentes bem como a sequência de atividades a serem desenvolvidas. Na Figura 20 é apresentado um esquema do planejamento experimental.



Os mecanismos de ataque por sulfatos de origem interna pela contaminação por pirita e a reação álcali agregado ainda não são totalmente entendidos, segundo a literatura, permanecendo dúvidas sobre a influência quando estes atuam em conjunto, assim como sobre as modificações na absorção e porosidade de argamassas. Desta forma, o programa experimental foi dividido em quatro etapas: (i) caracterização da reatividade de agregados contendo a fase pirita, assim como o potencial reativo aos álcalis do cimento; (ii) ensaios em barras de argamassas segundo os quatro traços e quatro meios de

cura estabelecidos nas variáveis de estudo, assim como ensaios acelerados em barras de argamassa; (iii) investigação do comportamento de corpos de prova cilíndricos de argamassa segundo os quatro traços e quatro meios de cura estabelecidos nas variáveis de estudo; (iv) influência das reações álcali agregado e do ataque por sulfatos sobre a absorção, porosidade e diâmetro de poros em argamassas.

Na primeira etapa foi estabelecida a reatividade dos agregados aos álcalis do cimento pela NBR 15577-4 (ABNT, 2008). Na segunda etapa, houve o procedimento de moldagem de barras de argamassa conforme preconizado pela NBR 13583 (ABNT, 2014) e NBR 15577-1 (ABNT, 2008), visando avaliar o ataque por sulfatos de origem interna e reação álcali agregado.

Na terceira etapa foram analisados corpos de prova cilíndricos de argamassa, segundo as quatro formas de cura e quatro composições de agregados, para a avaliação das propriedades do material. Esta fase do trabalho foi planejada de forma a monitorar o desenvolvimento das propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas sujeitas ao ISA e RAA em argamassas. Na quarta, e última etapa, foram analisadas as influências das reações e seus produtos formados sobre a absorção, porosidade e diâmetro de poros das argamassas.

Para a moldagem das argamassas foi utilizado um traço único para todas as análises, de 1 (uma) parte de cimento para 3,2 partes de agregado miúdo. A relação água/cimento foi de 0,60. As condições de mistura foram procedidas conforme NBR 7215 (ABNT, 1996).

3.3 Caracterização dos materiais

Como agregado miúdo utilizou-se quatro areias distintas, sendo uma areia quartzosa natural do rio Tibagi extraída na cidade de Ponta Grossa (chamado de “Referência”), esta mesma areia com adição de 5% de pirita (chamado de “Pirita”), uma areia proveniente da região de Telêmaco Borba e Ortigueira contendo sulfeto de ferro (pirita) em sua composição e potencialmente reativa aos álcalis do cimento (chamado de “Pedreira”) e, por fim, uma areia de britagem da região de Curitiba com potencial reativo aos álcalis do cimento (chamada de “RAA”).

Os agregados miúdos foram caracterizados conforme a NBR 7211: (2009) e os ensaios foram para determinar a distribuição granulométrica (NBR NM 248: 2003)), massa específica e massa específica aparente (NBR NM 52: 2009), determinação da absorção de água (NBR NM 30: 2001), massa unitária e volume de vazios (NBR NM 45: 2006), determinação do material fino que passa através da peneira de 75 μm (material pulverulento), por lavagem (NBR NM 46: 2003). A caracterização dos agregados miúdos foi, ainda, executada por meio do FRX e DRX, sendo que as amostras foram obtidas moendo-se os agregados com um soquete metálico com posterior peneiramento em peneira de malha 0,075 mm.

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland CII-F 32, sendo que os resultados de sua caracterização físico-química foram fornecidos pelo fabricante.

A pirita utilizada para a adição na areia foi proveniente da região de Figueira e Ortigueira – PR, sendo um resíduo proveniente do processo de beneficiamento de carvão mineral. O material original possuía granulometria entre 9,5 e 19 mm sendo então beneficiado em britador de mandíbula para a obtenção do material passante na peneira de 2,4 mm, ou com granulometria similar à da areia. Depois do beneficiamento, a pirita foi acondicionada em câmara seca ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e de UR = $(20 \pm 5\%)$) para minimizar o efeito da oxidação superficial do agregado. A pirita foi analisada por FRX e DRX, seguindo os mesmos procedimentos citados para o agregado miúdo.

A água utilizada para as concretagens foi proveniente da rede pública de abastecimento, fornecida pela empresa Sanepar.

Procedeu-se a análise petrográfica dos agregados utilizados na pesquisa, seguindo os procedimentos da NBR 7389 (ABNT, 2009). Nas análises foram obtidas as caracterizações mesoscópicas das rochas complementadas pela análise microscópica por seção delgada por luz transmitida. Para a aquisição das imagens utilizou-se um microscópio petrográfico Carl Zeiss, modelo AXIO imager.A2m e um sistema de captura e de tratamento de imagem AxioVision.

3.4 Ensaio de variação dimensional linear em barras de argamassa

A reatividade álcali-agregado foi determinada seguindo as recomendações da NBR 15577-4 (ABNT, 2008) acerca da moldagem, sendo modificado o traço. O traço escolhido foi mantido para todas as argamassas moldadas na pesquisa, sendo 1 (uma) parte de cimento para 3,2 partes de agregado miúdo, e relação água/cimento foi de 0,60.

Para a avaliação do ataque por sulfatos e reação álcali-agregado em barras de argamassa, foi utilizada a metodologia proposta pela NBR 13583 (ABNT, 2014), sendo moldadas barras nas mesmas condições do ensaio acelerado, e mantidas nas condições de cura ambiente, parcialmente e totalmente imersas em água a 40 °C durante 360 dias de análise, sendo as suas variações dimensionais registradas semanalmente. Esta etapa teve como finalidade avaliar a expansão gerada pelos ISA e RAA de forma isolada e combinada. Busca-se desta forma também discutir as condições de exposição que tendem a afetar de maneira mais significativa cada uma das reações.

Foram moldadas 4 barras de argamassa para cada traço e forma de cura diferente, totalizando 64 barras de argamassa, conforme a Tabela 1. As misturas foram executadas em argamassadeira elétrica atendendo as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996). A moldagem procedida em duas camadas de altura aproximadamente iguais e o adensamento foi feito com soquete metálico. Para o rasamento da superfície utilizou-se régua metálica. As condições do ambiente para estes procedimentos foram de $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ e $UR > 50\%$.

A cura das barras foi feita em 2 etapas (NBR 13583): i) 2 dias em temperatura ambiente e ii) 12 dias em água saturada com cal, conforme recomendação normativa. Depois de finalizada a cura, foram realizadas as primeiras leituras do comprimento das barras, as quais foram estabelecidas como referência para as demais análises. O pórtilho comparador para a medida de variação de comprimento das barras de argamassa foi composto por um relógio comparador digital com resolução de 0,001 mm, que foi calibrado com uma barra padrão de aço, como na Figura 21a. Na Tabela 1, estão apresentadas as configurações dos ensaios em barras de argamassa, com a interação entre agregados e formas de cura distintas.

Tabela 1- Configurações de ensaio de expansão em barras de argamassa de cimento Portland CII-F 32.

Cura	Cura natural (T= ambiente)	Totalmente imerso em água (T= 40 ±2°C)	Parcialmente imerso em água (T= 40 ±2°C)	Totalmente imerso em NaOH (T= 80 ±2°C)
Agregado				
Referência	4 barras	4 barras	4 barras	4 barras
Pedreira	4 barras	4 barras	4 barras	4 barras
RAA	4 barras	4 barras	4 barras	4 barras
Pirita	4 barras	4 barras	4 barras	4 barras

Buscando-se minimizar o efeito de variação de temperatura do ambiente externo e das condições aceleradas, as barras de argamassa ficaram expostas ao ambiente laboratorial ((22 ± 2) °C e de UR >50%), durante 1 h, a fim de estabilizar suas temperaturas, antes da execução das leituras. Os valores de expansão de cada barra de argamassa em cada idade foram resultados da média de três leituras por barra, como na Figura 21b.

Figura 21 - Pórtico elógio comparador para as leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa.



(Fonte: o autor)

Depois da leitura inicial, os corpos de prova de argamassa foram submetidos às condições de ensaio apresentadas na Tabela 1. As leituras foram executadas semanalmente até completar 360 dias para as formas de cura natural e imersos em água, e 30 dias de exposição para o ensaio acelerado com hidróxido de sódio (NaOH).

Para o monitoramento do envelhecimento natural das barras de argamassa, a cura ocorreu em ambiente atmosférico natural, conforme a Figura 22, por 360 dias, ao invés de suas imersões em solução aquosa. A opção pela exposição em ambiente externo foi definida buscando-se contemplar uma quantidade maior de variáveis influentes no processo de degradação do material.

Figura 22 - Barras de argamassas em envelhecimento natural expostas em ambiente externo.



(Fonte: o autor)

3.5 Monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna e reação álcali agregado em corpos de prova cilíndricos de argamassa

Para a avaliação do ataque por sulfatos e reação álcali agregado em argamassa, estes foram moldados em corpos de prova cilíndricos com cinco centímetros de diâmetro e dez centímetros de altura. Foram moldados 1040 corpos cilíndricos de argamassa para a execução de todos os ensaios propostos, obedecendo as normativas e visando o tratamento estatístico adequado.

As misturas foram executadas em argamassadeira atendendo as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996). A moldagem foi procedida em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais e o adensamento foi feito com soque metálico, sendo empregados 30 golpes por camada. Para o rasamento da superfície utilizou-se régua metálica, cobrindo-se os moldes já preenchidos com placas de vidro para evitar a perda água excessiva para o ambiente. As condições do ambiente para estes procedimentos foram de $T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $UR > 50\%$.

A cura dos corpos de prova foi feita em 2 etapas (NBR 13583): i) 2 dias em temperatura ambiente e ii) 12 dias em água saturada com cal, conforme recomendação normativa. Na Tabela 2, estão apresentadas as configurações dos ensaios em corpos de prova cilíndricos de argamassa, com a interação entre

agregados e formas de cura distintas. A caracterização das propriedades físicas do concreto foi avaliada nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias.

Tabela 2- Configuração da moldagem de corpos de prova cilíndricos de argamassa de cimento Portland CII-F 32.

Cura	Cura natural (T= ambiente)	Totalmente imerso em água (T= 40 ±2°C)	Parcialmente imerso em água (T= 40 ±2°C)	Totalmente imerso em NaOH (T= ambiente)
Agregados				
Referência	65 CPs	65 CPs	65 CPs	65 CPs
Pedreira	65 CPs	65 CPs	65 CPs	65 CPs
RAA	65 CPs	65 CPs	65 CPs	65 CPs
Pirita	65 CPs	65 CPs	65 CPs	65 CPs

Para a caracterização das propriedades físicas das argamassas foram executados os ensaios de compressão axial (NBR 5739: 2007), tração por compressão diametral (NBR 7222: 2011), absorção por imersão (NBR 9778: 2005), absorção por capilaridade (NBR 9779: 1995), e porosimetria por intrusão de mercúrio.

Foram ensaiados 5 corpos de prova por metodologia em cada idade de monitoramento. Para os ensaios de resistência à compressão e tração, utilizou-se uma prensa marca SOLOCAP, Modelo CI de 100 toneladas força de capacidade, com controle de velocidade de aplicação de carga.

Depois dos procedimentos de ensaio, as amostras de argamassa foram selecionadas e preparadas para a caracterização físico-química. Após a ruptura por compressão, os corpos de prova foram pulverizados, e as amostras passantes na peneira 200 (0,075 mm) foram separadas e utilizadas para as análises de DRX.

Os ensaios de DRX foram procedidos em difratômetro PANalytical EMPYREAN em pastilhas de pó prensados, com o objetivo de avaliar as fases minerais presentes nas amostras. O preparo das amostras para a obtenção dos difratogramas foi realizado pela prensagem manual no próprio porta-amostra. A mensuração foi realizada entre 5° e 75° em varredura angular 2θ, com passo de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1 s. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e uma fenda divergente de 1°. As fases químicas minerais foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

A porosidade das amostras foi determinada em porosímetro por intrusão de mercúrio Micromeritics AutoPore IV 9500. As imagens em microscopia foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Maxn 50 (EDS), com metalização superficial das amostras em ouro. As amostras para ambos os testes foram preparadas pela redução de amostras dos corpos de prova de argamassa com serra de precisão. Para as análises em FEG as faces analisadas são as de superfície de ruptura.

Para a análise estatística dos dados de resistências mecânicas foi utilizado o Teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. O software utilizado foi o ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) desenvolvido pelo Professor Francisco Silva da Universidade Federal de Campina Grande.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais

Para a pesquisa o cimento Portland escolhido foi o CII-F 32, sendo que a sua caracterização físico-química está disposta na Tabela 3 - Caracterização física química do cimento CII-F-32 (ITAMBÉ, 2016). Pode-se afirmar pelos resultados obtidos que o cimento se encontra dentro das especificações técnicas, conforme NBR 11578 (ABNT, 1997), que trata das especificações de cimentos compostos, como o CII-F.

Tabela 3 - Caracterização física química do cimento CII-F-32 (ITAMBÉ, 2016).

Ensaio Químico											
Perda ao fogo %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	CaO Livre %	Equiv. Alcal %	Resíduo Insolúvel %		
4,89	4,22	18,62	2,62	61,00	3,93	2,74	0,62	0,70	1,44		
Ensaio Físico											
Massa Especif. g/cm ³	Exp. Quente Mm	Início da pega h:min	Fim de pega h:min	Cons Normal %	Blaine cm ² /g	Retido na #200 %	Retido na #325 %	1 dia MPa	3 dias Mpa	7 dias MPa	28 dias MPa
3,08	0,21	04:17	05:01	26,8	3.248	1,95	12,63	13,0	27,2	33,6	41,0

Na Tabela 4 e Figura 23 são demonstrados respectivamente as suas curvas granulométricas e a caracterização física dos agregados miúdos. Todos os agregados possuíram diâmetro máximo característico de 2,4 mm e encontram-se dentro dos limites da zona utilizável, conforme especificações da NBR 7211 (ABNT, 2009). A Tabela 5 apresenta os ensaios de caracterização química dos agregados por fluorescência de raio X.

Figura 23 - Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos, conforme NBR 7211.

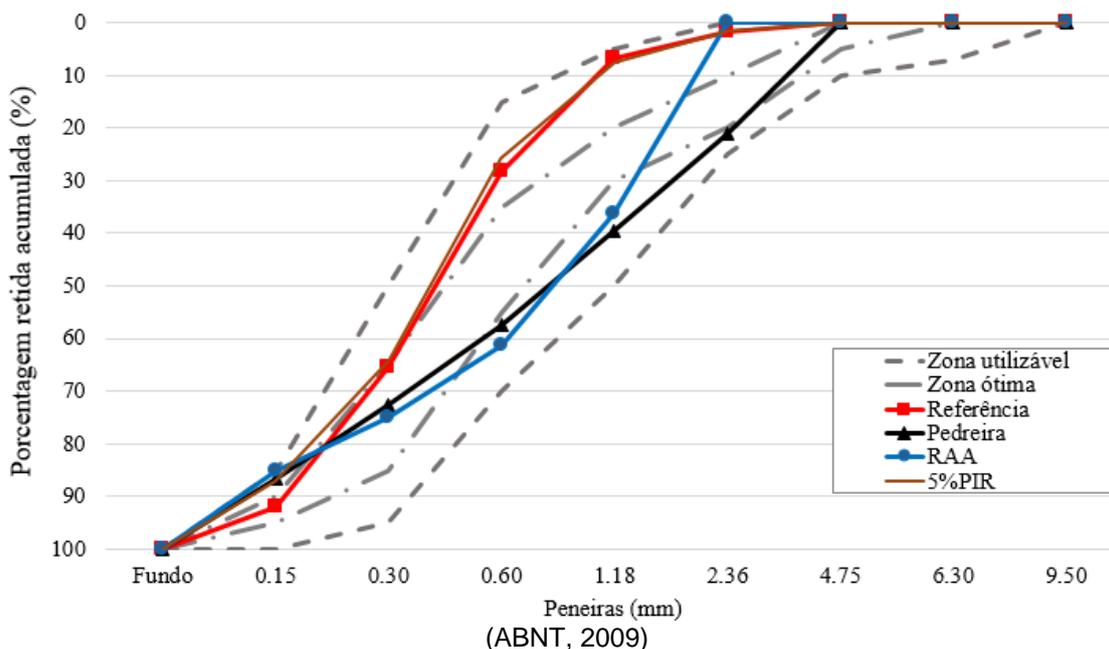


Tabela 4 - Caracterização física dos agregados

Propriedades	Referência	Pedreira	RAA	Ref + 5% Pirita	Pirita
Massa específica (g/cm ³)	2,63	1,73	2,61	2,63	2,43
Massa unitária (kg/m ³)	1,622	1,862	1,490	1,640	1,691
% de material pulverulento	3,62	17,78	14,10	3,70	47,9
Módulo de finura	2,94	3,77	3,58	2,86	3,58

Tabela 5 - Caracterização química dos agregados por fluorescências de raios X (%)

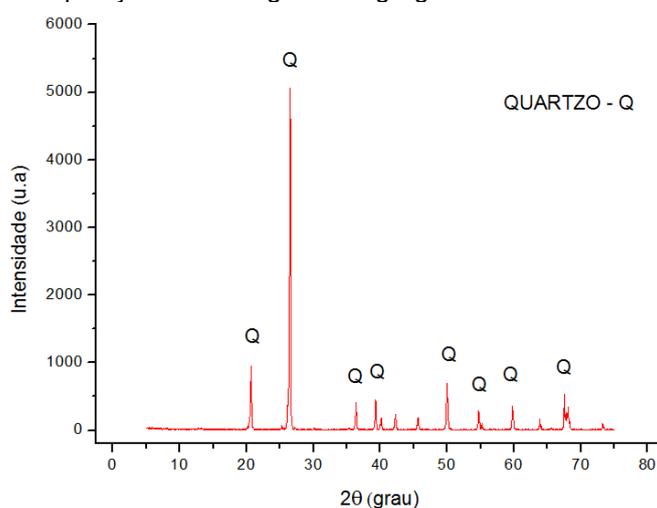
Agregado	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F
Referência	88,99	3,16	2,58	2,11	1,45	1,10	-	-	-	-	-	-
RAA	70,84	15,73	1,43	1,02	3,63	0,19	0,31	5,52	0,02	0,07	-	1,07
Pedreira	47,10	13,00	9,10	18,30	1,50	-	2,80	2,50	-	0,80	0,30	-
Pirita	1,50	0,60	1,40	20,40	<0,10	<0,10	-	0,10	<0,10	-	35,50	40,00

Os resultados da Tabela 5 demonstraram que o agregado de Referência é composto principalmente por cristais de quartzo, os quais podem apresentar reatividade reduzida aos álcalis totais das argamassas. O agregado RAA é composto principalmente por quartzo com parcelas reativas, apresentando ainda proporções de álcalis em sua constituição, característicos de feldspatos alcalinos, os quais agregam reatividade ao agregado. O agregado Pedreira apresenta frações de sulfetos em sua constituição, demonstrando a potencialidade da ocorrência do ISA, além da proporção predominante de quartzo com parcelas reativas. O agregado Pirita é composto pelo agregado Referência com a substituição de 5% em massa por pirita, sendo que foi possível

observar grande quantidade de sulfetos na pirita de adição, fator preponderante para a ocorrência do ISA.

Pela caracterização química e mineralógica do agregado Referência, executada por meio das técnicas de DRX (Figura 24) e de FRX (Tabela 5), foi possível observar que este apresenta, basicamente quartzo em sua composição. Os resultados de DRX indicam que o quartzo é cristalino, não sendo identificadas fases amorfas no mineral, verificado pela ausência de halo amorfo nos difratogramas.

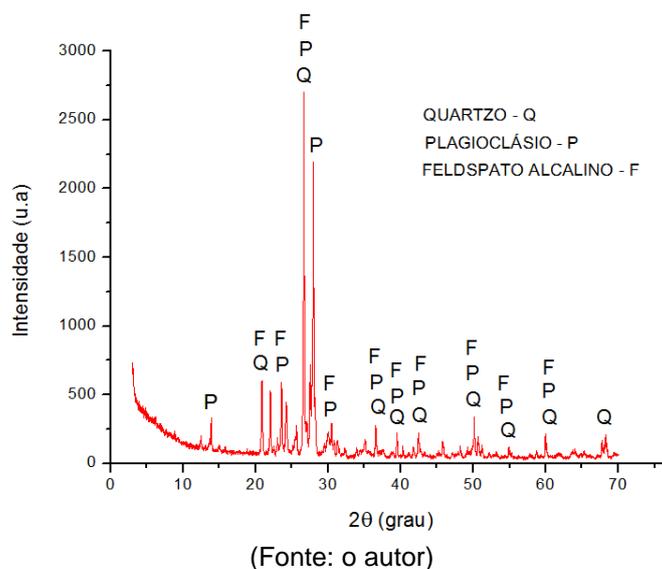
Figura 24 - Composição mineralógica do agregado Referência obtida por XRD.



(Fonte: o autor)

Foi procedida a caracterização química e mineralógica do agregado RAA, executada por meio das técnicas de DRX (Figura 25) e de FRX (Tabela 5), onde foi possível observar a predominância de quartzo, feldspato e plagioclásio alcalino.

Figura 25 - Composição mineralógica do agregado RAA obtidos por XRD.

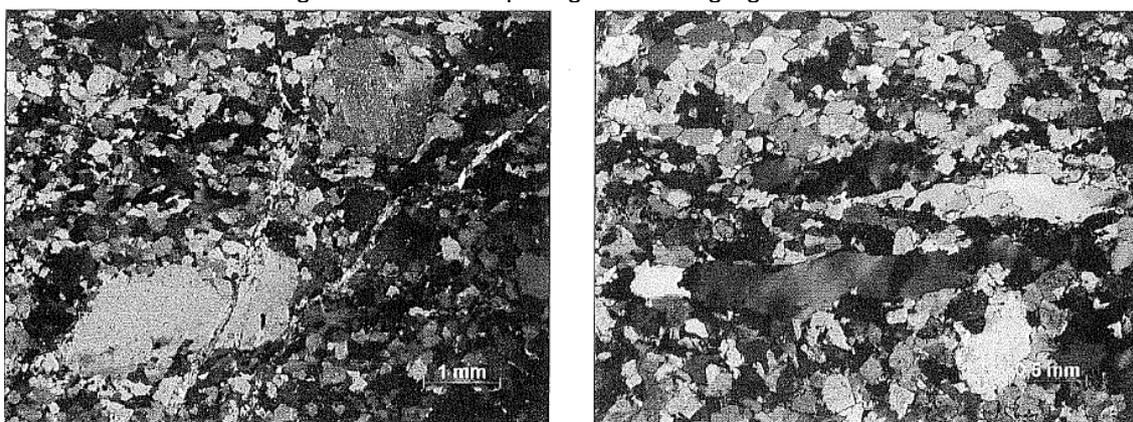


Os resultados de petrografia do agregado denominado RAA estão apresentados na Tabela 6 e Figura 26. O agregado é composto por uma rocha metamórfica de tipo milonito, ficando evidenciado que o agregado apresenta reatividade potencial devido a presença de quartzo com extinção ondulante.

Tabela 6 - Composição mineralógica do agregado RAA por análise petrográfica

	Mineral	%
Principal	Quartzo	40
	Feldspato alcalino	30
	Oligoclásio(Plagioclásio)	20 – 25
Subordinada	Clorita	5
	Minerais opacos	2 – 3
	Sericita	Traços
	Epidoto	Traços
	Titanita	Traços
	Carbonato	Traços
	Zircão	Traços
	Apatita	Traços
Deletérios	Total de quartzo com extinção ondulante	> 5

Figura 26 - Lâmina petrográfica de agregado RAA.



(Fonte: o autor)

A rocha da Figura 26 é formada por porfiroclastos milimétricos (< 2,0 mm) de feldspatos alcalinos e plagioclásios, envolvidos por uma matriz de granulação média, constituída por agregados de cristais de quartzo granulares a fitados, feldspatos alcalinos e plagioclásios anédricos, e finos níveis máficos ricos em clorita. A rocha possui textura porfiroclástica e foliação milonítica (Sn) marcante definida pela orientação preferencial dos agregados de quartzo fitados e dos finos cristais lamelares de clorita que contornam os porfiroclastos de feldspatos alcalinos e plagioclásios.

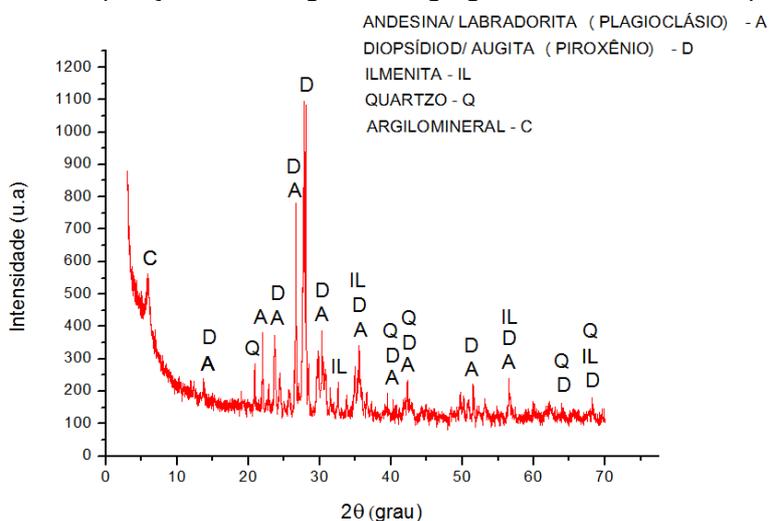
O oligoclásio (plagioclásio) e o feldspato alcalino estão na forma de porfiroclastos xenomórficos, fraturados, de granulação grossa, levemente rotacionados, com extinção ondulante fraca, e predominando na matriz como cristais xenomórficos, de granulação média. Os porfiroclastos e os cristais da matriz possuem alteração moderada com saussuritização dos plagioclásios e sericitização dos feldspatos alcalinos. Raras inclusões de mirmequita ocorrem nos portiroclastos de feldspato alcalino. O quartzo predomina na matriz em agregados de cristais xenomórficos, de granulação média a fina, fortemente estirados e fitados, com orientação preferencial, definindo a foliação milonítica. Possuem extinção ondulante intensa com formação de subgrãos.

A clorita está na forma de finas lamelas subidiomórficas, orientadas, dispostas em níveis preferenciais paralelos aos agregados de quartzo fitados. Os minerais opacos estão na forma de cristais subidiomórficos em seções quadradas a xenomórficos, de granulação média a fina, associados à clorita ou disseminados na matriz. Como minerais acessórios, há a presença de finos cristais de titanita, associados à clorita, zircão incluso em quartzo, epidoto e

apatita granulares, disseminados na matriz. O epidoto também ocorre associado à sericita como finos cristais formados por alteração dos feldspatos. O carbonato encontra-se como mineral de preenchimento de fraturas e microfaturas, geralmente oblíquas a foliação milonítica.

Foi procedida a caracterização química e mineralógica do agregado Pedreira, executada por meio das técnicas de DRX (Figura 27) e de FRX (Tabela 5), podendo ser observada grande quantidade de plagioclásio, piroxênio, ilmenita, quartzo e argilominerais, além de materiais amorfos caracterizados pelo halo amorfo nas angulações iniciais.

Figura 27- Composição mineralógica dos agregados Pedreira obtidos por XRD.



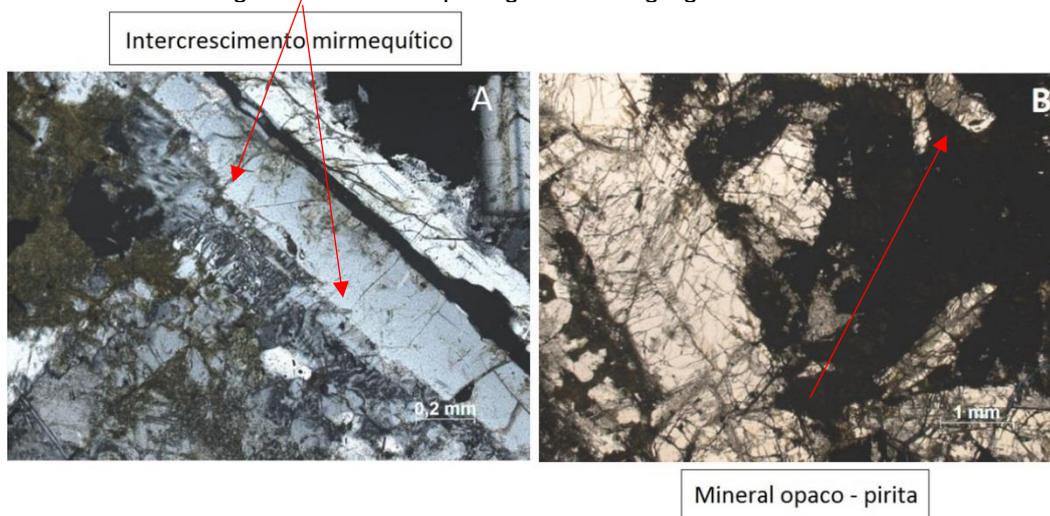
(Fonte: o autor)

A Tabela 7 e Figura 28, apresentam as análises petrográfica de uma amostra do agregado Pedreira com a presença de sulfeto de ferro caracterizados por minerais opacos, além da presença concomitante de intercrescimento mirmequíticos característico da reatividade aos álcalis do cimento.

Tabela 7 - Composição mineralógica do agregado Pedreira por análise petrográfica

	Mineral	%
Principal	Plagioclásio	50
	Minerais opacos	5
	Quartzo + Feldspatos	5
Subordinada	Apatita	Traços
	Clorita	< 1
	Carbonato	< 1
	Sericita	< 1
	Epidoto	< 1
Deletérios	Sulfeto de Ferro (mineral opaco)	1 – 5
	Total de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequíticos)	1 – 5

Figura 28 - Lâmina petrográfica de agregado Pedreira.

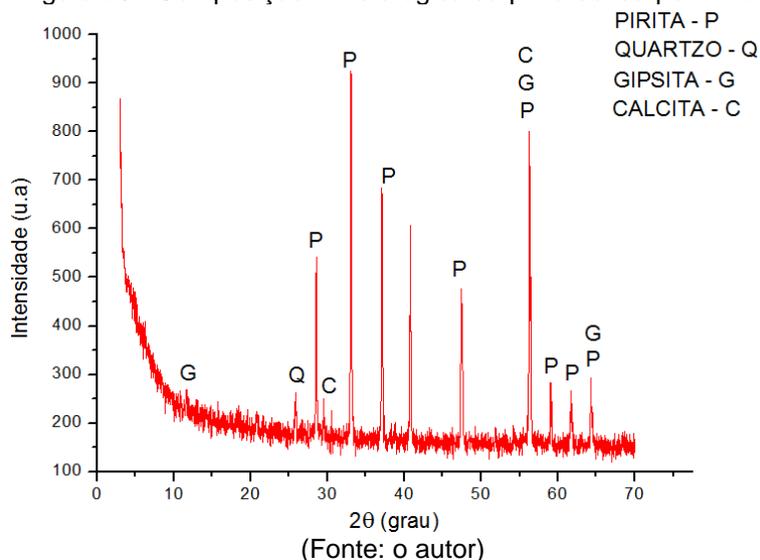


(Fonte: o autor)

A rocha da Figura 28 é constituída por cristais de plagioclásio subidiomórficos a idiomórficos prismáticos, de granulação grossa, fraturados e fortemente saussuritizados com formação de finos cristais de sericita, epidoto e carbonato. Pseudomorfos de piroxênio, de granulação média a grossa, encontram-se intensamente cloritizados e alterados para minerais opacos, envolvendo parcialmente os cristais de plagioclásio. Os minerais opacos (pirita) estão na forma de cristais subidiomórficos em seções quadradas, raramente prismáticos, de granulação fina, disseminados na matriz; e como cristais xenomórficos sobrecrescidos em pseudomorfos de piroxênio. O quartzo ocorre intercrescido com feldspatos, caracterizando textura mirmequítica no contato com os cristais de plagioclásio; e formando agregados de cristais xenomórficos, de granulação fina, intersticiais ao plagioclásio e piroxênio. A apatita está na forma de cristais subidiomórficos prismáticos, de granulação fina, inclusos em plagioclásio.

A análise das fases químicas da pirita, por DRX (Figura 29) e FRX (Tabela 5), indicou que o mineral é basicamente pirita (FeS_2), porém, com provável presença em pequenas quantidades de quartzo (SiO_2), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), e calcita (CaCO_3), sendo que a pirita apresenta 98% de pureza.

Figura 29 - Composição mineralógica da pirita obtida por XRD.

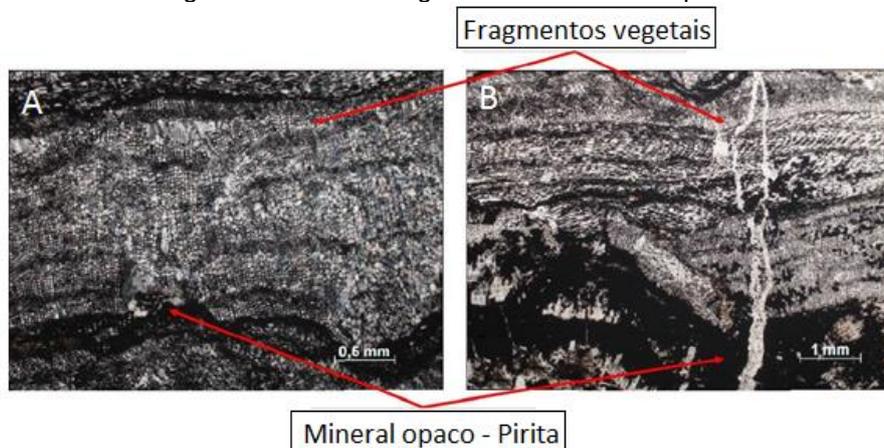


Os resultados de petrografia da Pirita estão apresentados na Tabela 8 e Figura 30. Como a pirita é um mineral opaco, as seções submetidas à luz transmitida forneceram as imagens escuras nos locais que se referem ao mineral. Desta forma, quando o material estudado é puro em pirita, é difícil obter imagens claras no ensaio de análise petrográfica.

Tabela 8 - Composição mineralógica da pirita por análise petrográfica

	Mineral	%
Principal	Fragmentos vegetais (macerais)	70
	Carbonato	20
	Minerais opacos	10
Subordinada	Hidróxido de ferro	< 1
Deletérios	Sulfeto de ferro	> 5

Figura 30 - Fotomicrografias de amostra da pirita.

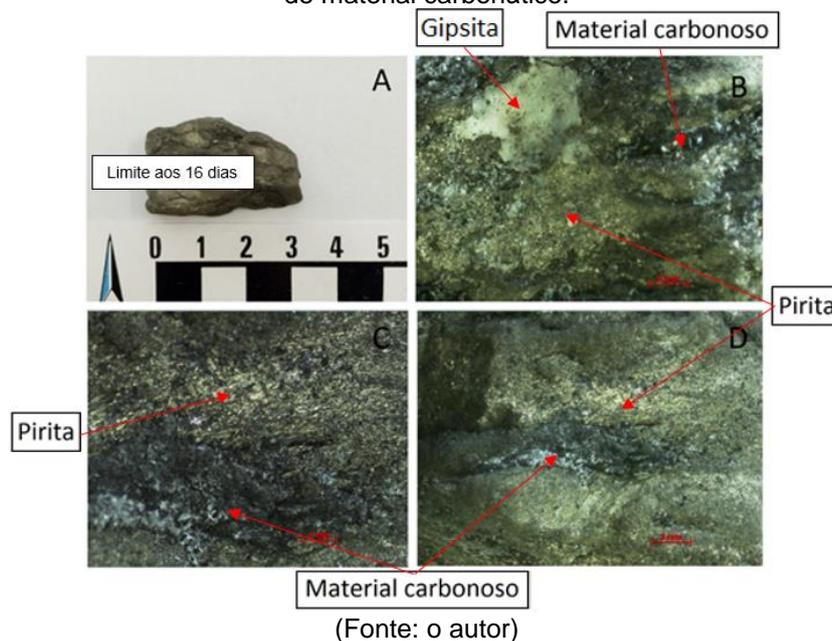


(Fonte: o autor)

A análise petrográfica indicou que o agregado é formado essencialmente por fragmentos vegetais com intercalação de finos teores de sulfeto. Os fragmentos vegetais ou macerais possuem granulação média a grossa e estrutura bem preservada, realçada por material opaco, com interior substituído por carbonato micrítico. Este carbonato também ocorre em agregados de cristais anédricos intersticiais aos macerais, com percolação de hidróxidos de ferro, e como mineral de preenchimento de fraturas. Os minerais opacos (sulfetos) ocorrem em ordens preferenciais ou concreções na forma de cristais anédricos, de granulação fina. O agregado foi classificado como potencialmente reativa devido à presença de sulfeto de ferro (pirita).

Na Figura 31, estão apresentadas as imagens em microscópio óptico da amostra de agregado. Na Figura 31(a) é apresentada uma partícula de agregado, sendo que é possível observar que este apresenta pouca proporção de cristais com forma cúbica aparente, característica da pirita, mas mesmo assim com proporção de cerca de 98% de fases de sulfetos minerais, sendo que a ausência de formação de cristais bem definidos ocorre em função dos agregados granulares da matriz carbonosa (carvão). Nas Figura 31 (b), Figura 31 (c), Figura 31 (d) é possível observar esta distribuição das fases de sulfetos e carbonosas, onde estas estão em coexistência sem a possibilidade de distinção precisa.

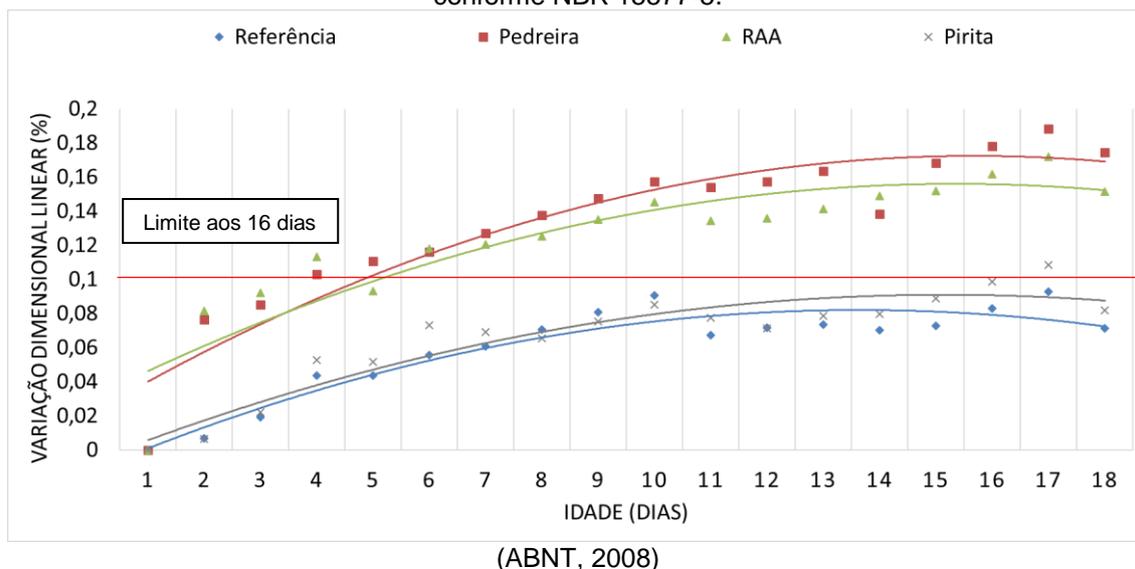
Figura 31 - Imagens em microscópio óptico das amostras de dissulfeto de ferro com presença de material carbonático.



(Fonte: o autor)

A Figura 32 apresenta os resultados de variação dimensional das barras de argamassa quanto submetidas ao ensaio acelerado da reação álcali-agregado pela NBR 15577-5 (ABNT, 2008).

Figura 32 - Expansão de barras de argamassa para avaliação da reatividade álcali-agregado conforme NBR 15577-5.



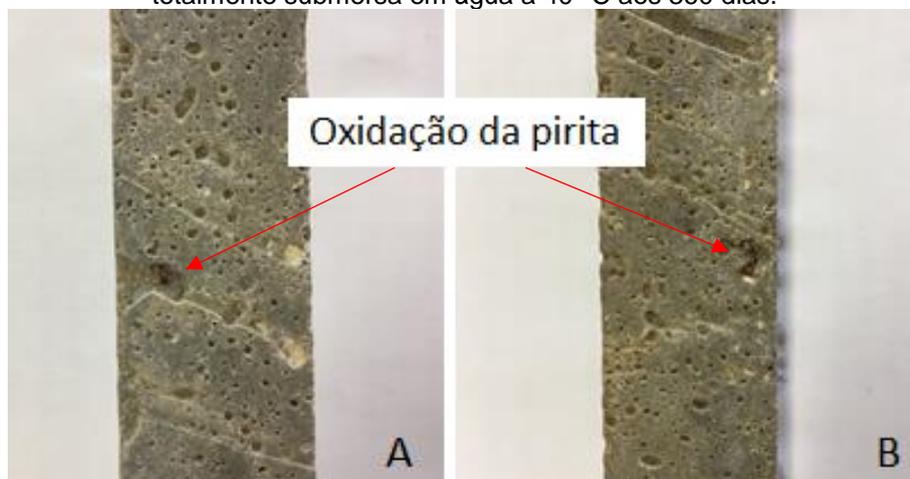
A Figura 32 demonstrou que as barras de argamassa compostas de agregados com a identificação de fases reativas como o Pedreira e RAA apresentaram expansões maiores que limite de 0,1% preconizado por norma já nos primeiros dias de ensaio, sendo que os agregados Referência e Pirita apresentaram expansões inferiores ao limite aos 16 dias. Estes comportamentos demonstraram que o ataque por sulfatos não interferiu nas expansões pelo ensaio acelerado de reatividade aos álcalis.

4.2 Análise das barras e corpos de prova de argamassa em cura totalmente imersa em água a 40°C

Foi procedida a aferição da variação dimensional de barras de argamassa para o estudo da influência das manifestações patológicas sobre a matriz das argamassas, sendo que não foi possível observar, visualmente, diferenças significativas na aparência das barras no decorrer das idades de controle, com exceção das argamassas com o agregado Pirita, que apresentaram pequenos pontos característicos da oxidação dos sulfetos presentes em sua constituição. Devido a imersão total em água, acredita-se que

os produtos de oxidação tenham sido dissolvidos e lixiviados, como apresentado na Figura 33.

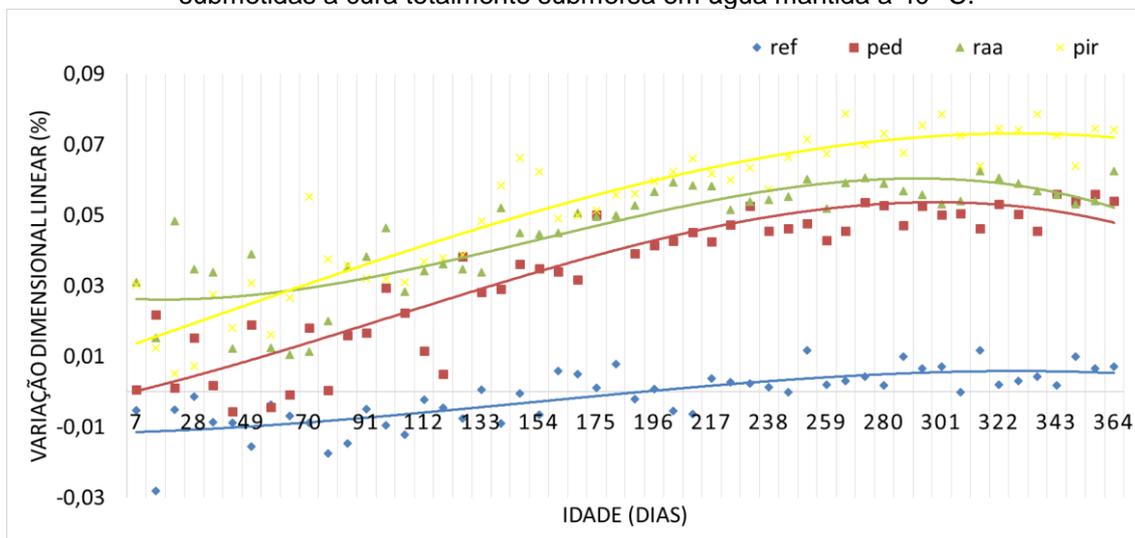
Figura 33 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura totalmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

Na Figura 34 estão apresentados os resultados de expansão relativa das barras de argamassa submetidas ao envelhecimento em condições de cura totalmente submersa em água mantida a 40 °C.

Figura 34 - Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes agregados, submetidas a cura totalmente submersa em água mantida a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Todas as barras apresentaram expansões inicialmente, com exceção das confeccionadas com agregado de Referência, as quais apresentaram retração em um primeiro momento, sendo que valores de variação linear

positivos foram observados apenas a partir do dia 161. Isso se deve basicamente a inexistência de agentes deletérios como sulfetos e fases reativas. As micrografias da Figura 35 corroboram com a afirmação de não reatividade assim como a inexistência de contaminantes, sendo que não podem ser observados cristais de sulfatos ou geis característicos da RAA em nenhuma das idades de controle. Ressalta-se que as expansões das barras de argamassa até a sua estabilização são basicamente devido a processos de cura.

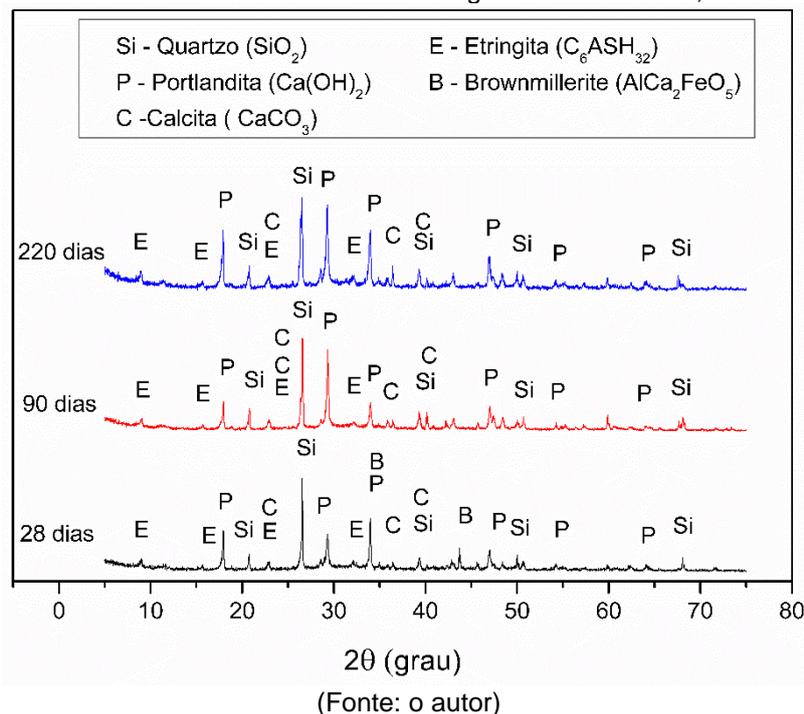
Figura 35 – Microscopia das argamassas com agregado Referência em cura imersa em água mantida a 40 °C nas idades de controle: (a) aos 28 dias e (b) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

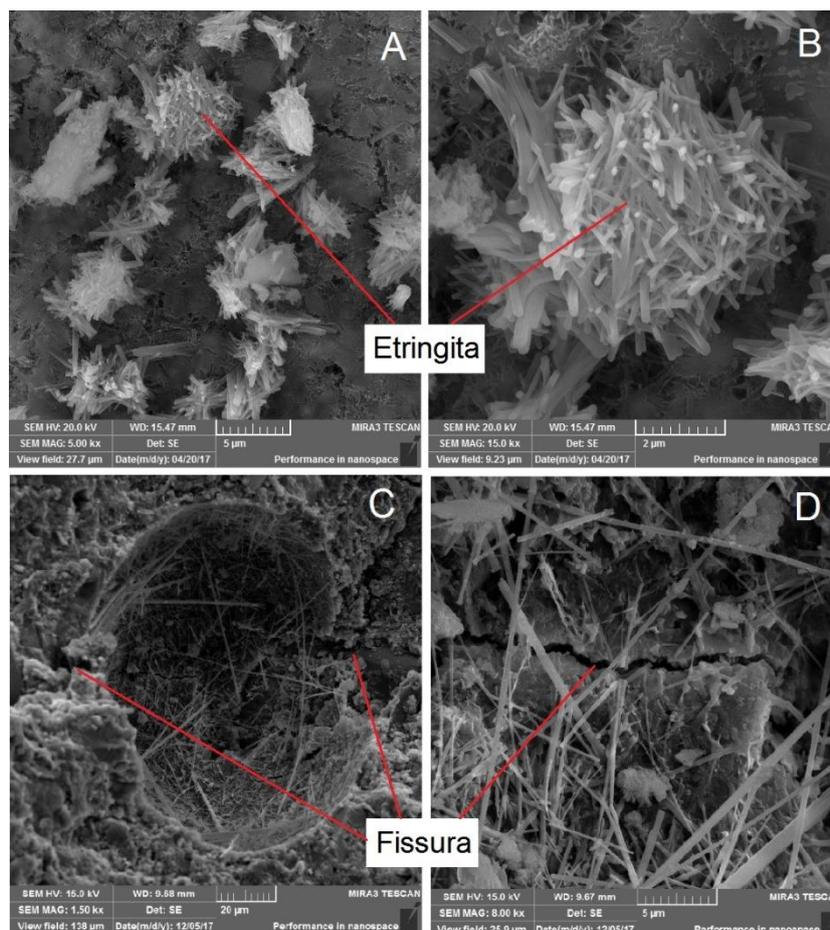
Na Figura 36 estão apresentados os difratogramas referentes a argamassa de referência, onde observou-se que não ocorreram alterações significativas entre as idades de controle. É importante salientar que todas as análises de DRX para todas as formas de cura e agregados distintos apresentaram etringita em todas as idades de controle, sendo este cristal natural do processo de hidratação das argamassas. Verificou-se também a presença de calcita, a qual é proveniente do fíler de adição do cimento além do processo de carbonatação, o quartzo que é proveniente do agregado, e a brownmillerite referente as fases C_4AF não hidratadas do cimento.

Figura 36 – Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.



As argamassas com agregado Pedreira apresentaram expansões inferiores aos agregados Pirita e RAA, fato que demonstrou a menor reatividade deste agregado frente aos álcalis da pasta de cimento, assim como uma menor proporção de sulfetos em sua composição, o que reduziu as expansões ocasionadas pela oxidação dos sulfetos além da menor formação de cristais expansivos. Embora o agregado Pedreira tenha apresentado expansões inferiores aos demais, foi nítida a influência dos sulfetos contaminantes pela formação de sais de sulfatos, como apresentado na Figura 37.

Figura 37 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 28 dias; (c) aos 360 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

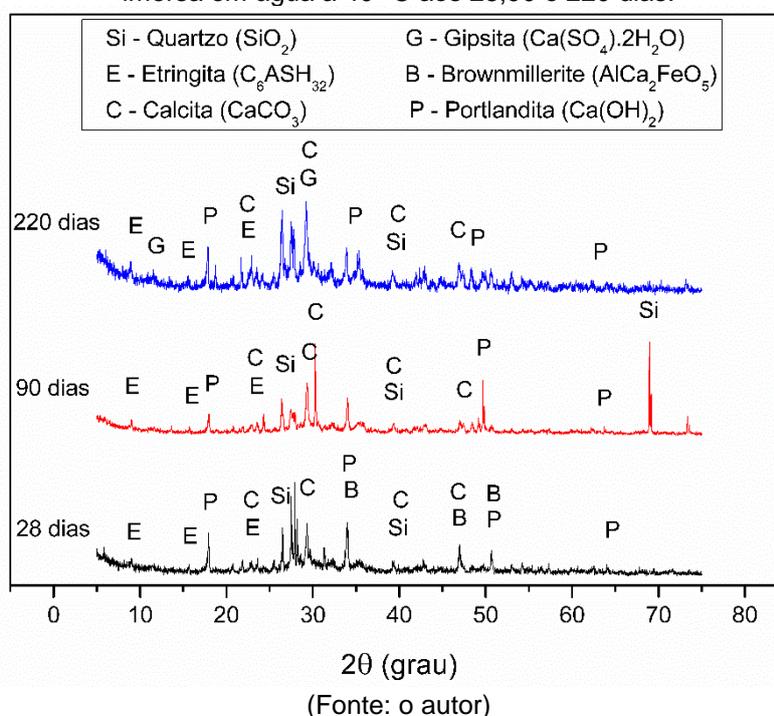
As Figura 37 (a) e (b) apresentam cristais de etringita formados aos 28 dias de idade por processos de hidratação do cimento além de reação entre os sulfatos oriundos dos sulfetos minerais oxidados. Em um primeiro momento, os sulfetos oxidam-se fazendo com que ocorra a produção de hidróxido de ferro e uma conseqüente variação do volume na ordem de $3,05 \text{ cm}^3$ e $6,04 \text{ cm}^3$ por mol de sulfeto, conforme indicado por Casanova et al. (1996). Na seqüência, os sulfatos liberados na solução de poros da argamassa podem ligar-se aos compostos aluminatos e cálcicos presentes na matriz cimentícia e formar cristais de etringita e gipsita, os quais exercem expansões de cerca de $172 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto (143%), sendo esta expansão mais significativa em relação a oxidação dos sulfetos (CASANOVA et al., 1996; ARAÚJO, 2008; BOSCH, 2009; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As Figura 37(c) e (d) referem-se aos 360 dias de cura, onde foi possível notar a formação de cristais de etringita dentro de poros e fissuras. A formação de cristais longos e delgados demonstrou a existência de sulfatos em quantidade

suficiente na solução de poros das argamassas, acarretando na expansão das barras, sendo que estes cristais apresentam proporções e formas maiores que as fissuras demonstradas.

As análises de DRX referentes aos corpos de prova com agregado Pedreira (Figura 38), demonstraram a ocorrência de gipsita aos 220 dias, fato que demonstra a ocorrência do ataque por sulfatos em um estágio avançado. No período observado, não foi possível identificar a formação de fases cristalinas e amorfas referentes ao gel álcali-sílica, visto que o halo amorfo se manteve inalterado.

Figura 38 - Difratogramas das argamassas com o agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.

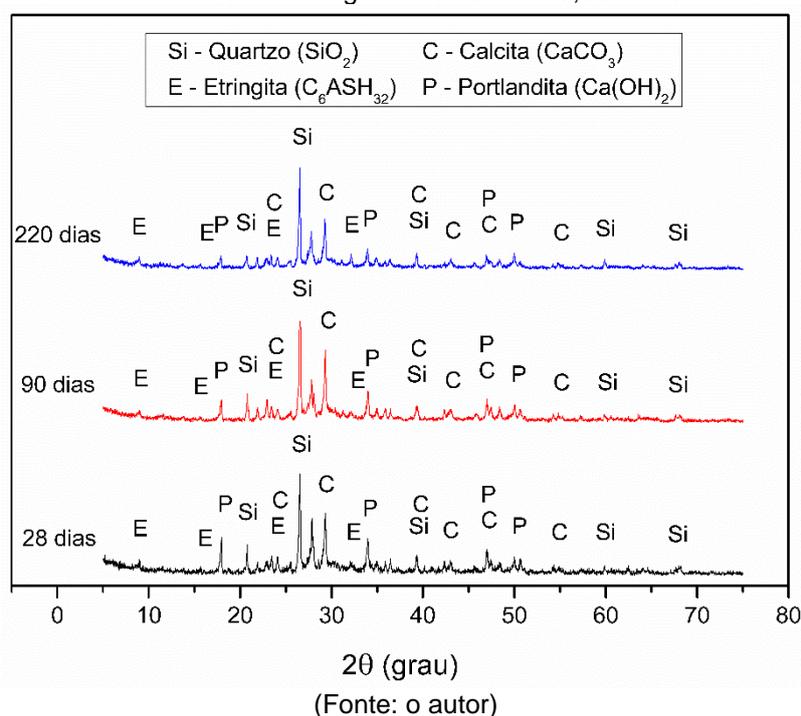


As argamassas com o agregado RAA apresentaram uma maior expansão inicial em relação as demais, com um posterior decréscimo e inflexão da curva de tendência aos 60 dias, retornando ao crescimento das expansões gradativamente. Esse comportamento inicial de expansão pode ser explicado pela parcela pulverulenta do material (14,10%) e seu módulo de finura de 3,58, com frações reativas de feldspatos alcalinos em sua composição, que aliados a elevada finura apresentam alta reatividade e capacidade de reação inicial frente aos álcalis do cimento e do próprio agregado, assim como a existência de dupla camada elétrica entre os compostos do gel. Kleina et al., (2017) identificou

comportamento similar de expansão de barras de concreto em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C, onde ocorreram expansões desde as primeiras idades e com pequenas variações entre medidas consecutivas.

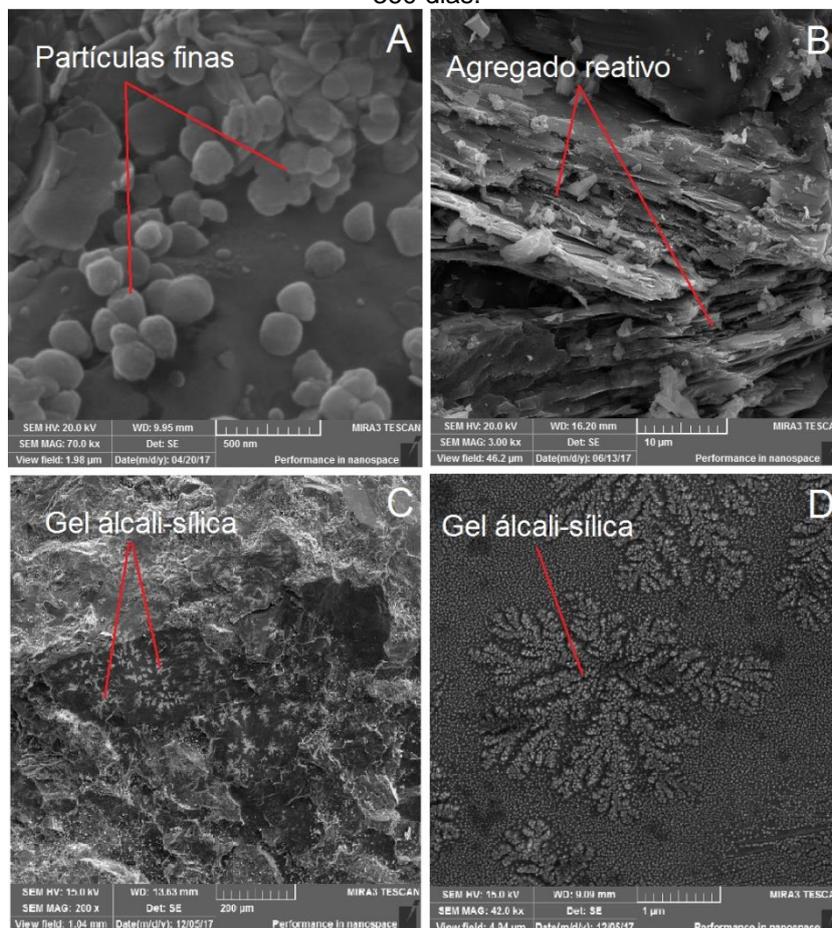
Nas análises de DRX das argamassas com agregado RAA (Figura 39), não foi possível ser observada a formação de cristais de gipsita, referentes ao ataque interno por sulfatos, assim como de fases cristalinas e amorfas referentes ao gel álcali-sílica, característico da reação álcali-agregado.

Figura 39 - Difratomogramas das argamassas confeccionados com o agregado RAA em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.



A Figura 40 apresenta a microestrutura das argamassas nas idades de controle de 28 e 360 dias.

Figura 40 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 28 dias; (c) aos 360 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

Na Figura 40 (a), são apresentadas pequenas partículas do agregado mencionado aos 28 dias de idade, as quais agregam maior área superficial ao agregado e consequentemente maior reatividade, visto que as reações álcali-agregado são caracterizadas por ocorrerem entre a face do agregado e álcalis presentes na solução de poros da matriz. Figura 40(b) apresenta uma partícula de agregado aos 28 dias, o qual está gretado e em decomposição devido a reatividade aos álcalis do cimento e de sua composição.

Figura 40(a) e (b) referem-se a idade de 360 dias, onde a primeira imagem apresenta uma noção geral da partícula de agregado podendo ser observada a formação intensa de manchas esbranquiçadas típicas do início da RAA em toda a superfície do agregado, e na imagem seguinte uma destas manchas está em destaque, demonstrando a formação de uma estrutura

ramificada de gel o qual teve sua composição química identificada por EDS como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado RAA aos 360 dias, obtidos por EDS.

Análise química, por EDS, em %			
Si	O	Na	K
68,96	29,69	1,22	0,13

Quando da ocorrência da RAA, é formado um gel na interface entre agregado e pasta, que em estágios avançados gera tensões de tração nestes pontos, culminando no aparecimento de microfissuras. Após o gel se tornar mais fluido pela absorção de água, este penetra nestas microfissuras, introduzindo mais tensão e acarretando na intensificação da fissuração. A formação destas fissuras depende da composição, concentração e taxa de crescimento do gel (HOBBS, 1988; KIM et al., 2014a; KIM et al., 2015b; RAJABIPOUR, 2015). A formação do gel pode ocorrer também dentro do agregado pela trans-solução, onde as hidroxilas atacam os agregados permitindo entrada da solução alcalina pela quebra da estrutura da sílica. Desta forma o gel cresce dentro do agregado promovendo a sua expansão, e possíveis fissuras em seu entorno. (PETERSON et al., 2000).

As expansões das argamassas ainda podem ocorrer pela formação de uma dupla camada elétrica, onde as cargas negativas quando contrabalanceadas pelos íons de cargas positivas, formam uma dupla camada elétrica na superfície dos grãos individuais. O potencial elétrico negativo dá preferência à migração de íons bivalentes (Ca^{++}) o que explicaria, em alguns casos, a presença do cálcio nos produtos de reação (PREZZI et al., 1997; HASPARYK, 1999; CHATTERJI, 2005).

As argamassas com agregado Pirita foram as que apresentaram as maiores expansões, sendo possível observar uma linearidade dos comportamentos. Pode-se atribuir isto a constante oxidação dos sulfetos adicionados na formulação dos agregados e formação de produtos expansivos como sulfatos cristalinos. A Figura 41 apresenta as análises de DRX das argamassas com agregado Pirita. Verificou-se o surgimento de cristais de gipsita a partir dos 90 dias, demonstrando que nesta idade o ataque interno por sulfatos já está ocorrendo, como também observado no ensaio de variação dimensional

das barras de argamassa e nas análises de microscopia. Na Figura 42 estão apresentadas análises de microscopia referentes aos corpos de prova com agregado Pirita.

Figura 41 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura totalmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.

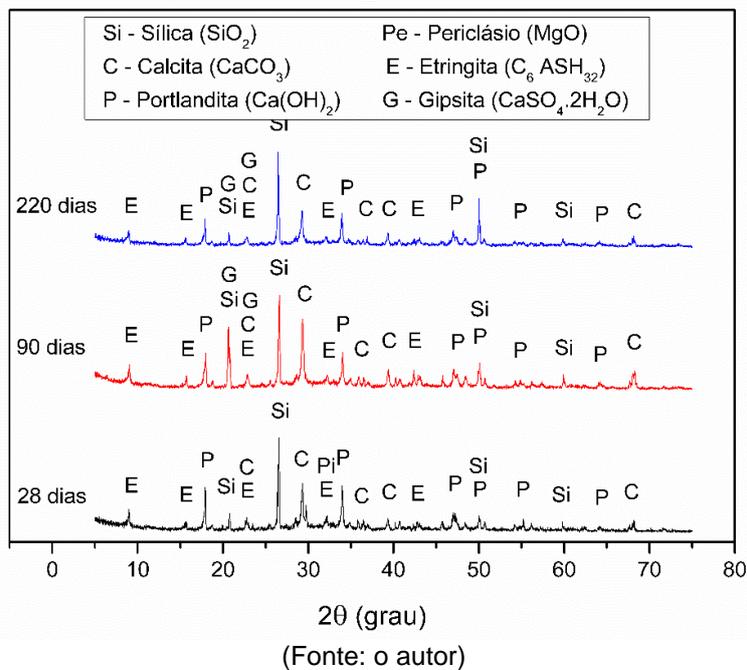
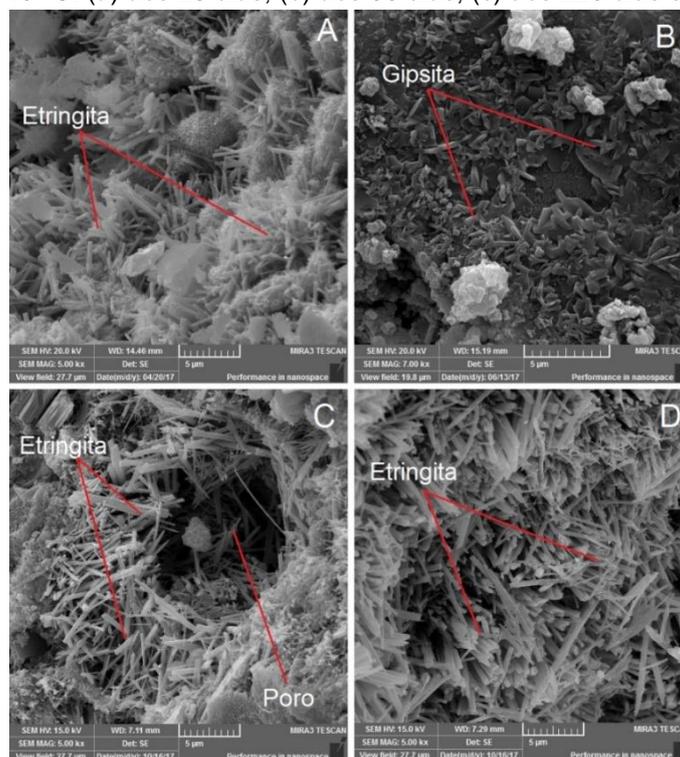


Figura 42 - Microscopia das argamassas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 42 (a) apresenta a formação de cristais de etringita na parede de um poro aos 28 dias de idade, demonstrando a grande concentração de sulfatos na solução de poros da argamassa oriundos da oxidação dos sulfetos minerais presentes na forma de pirita, sendo que a etringita foi o cristal de sulfato mais evidente nesta idade. A Figura 42 (b) demonstra que a gipsita foi observada aos 90 dias tanto em vazios da argamassa (poros e fissuras) quanto em regiões de interface entre agregados e pasta, confirmando os resultados obtidos pelas análises de DRX. Isto pode ocorrer pela existência de fases aluminatos nestes locais, sendo que estas apresentam maior estabilidade em relação aos cristais com cálcio em sua composição, como a portlandita, assim como a redução do pH. Com o envelhecimento das argamassas os cristais de gipsita podem ocorrer em maior quantidade comparado às idades iniciais quando a proporção de aluminatos é mais significativa e a formação de etringita é facilitada. A Tabela 10 apresenta a análise química por EDS dos cristais de gipsita aos 90 dias de idade.

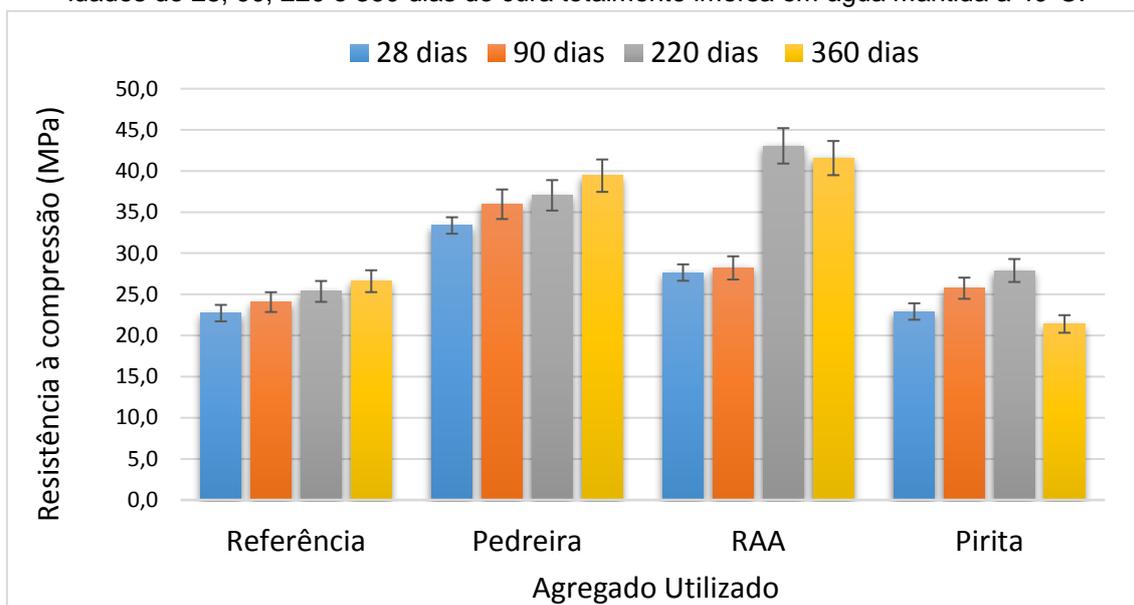
Tabela 10 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado Pirita aos 90 dias, obtidos por EDS.

Análise química, por EDS, em %				
Fe	S	O	Ca	Si
34,2	26,64	23,16	14,88	1,12

As Figura 42 (c) e (d) representam as idades de 220 e 360 dias, onde pode ser observada grande quantidade de cristais de etringita dentro de poros, demonstrando que as expansões apresentadas pelas barras de argamassa são oriundas da formação intensa destes cristais nestas idades. Oxidações em escala macroscópicas podem ser observadas na Figura 33, onde ocorreram pequenas inclusões na superfície das barras de argamassa.

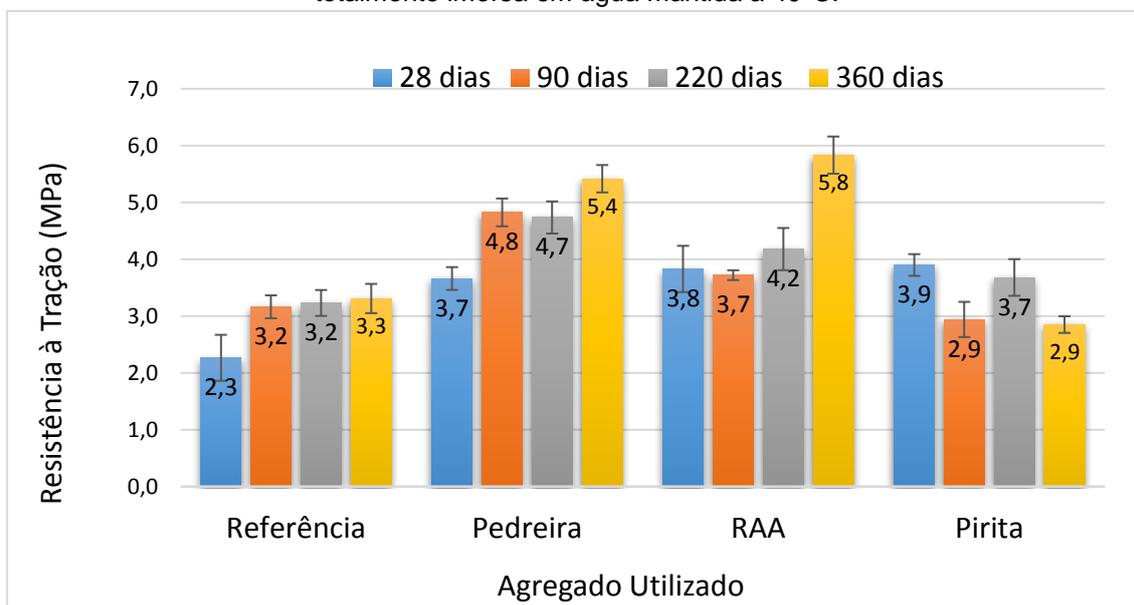
As Figura 43 e Figura 44 apresentam, respectivamente, os resultados de resistência à compressão e tração por compressão diametral das argamassas mantidas em cura totalmente imersa em água a 40 °C.

Figura 43 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40°C.



(Fonte: o autor)

Figura 44 - Resistência à tração das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40°C.



(Fonte: o autor)

A variação de resistências aos 28 dias entre as argamassas com diferentes agregados é devida principalmente as características físicas individuais de cada material, como porcentagem de materiais pulverulento e módulo de finura, que podem acarretar em maiores resistências devido ao melhor empacotamento de partículas e menor volume de vazios em argamassas

com maiores porcentagens de partículas finas, visto que todas as argamassas do estudo apresentam o mesmo traço e mesmo fator água cimento. Esse comportamento foi relatado por Silva et al. (2005 e 2006), onde a presença de agregados com granulometria fina e material pulverulento atribuíram menor índice de vazios em argamassas e um conseqüente aumento da resistência à compressão e tração. Deve se ressaltar ainda que a presença de maior teor de finos pode funcionar como ponto de nucleação para as partículas de cimento contribuindo com as resistências superiores. Os resultados de tratamento estatístico são apresentados nas Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão das argamassas.

Agregados	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Referência	A	A	A	B
Pedreira	A	AB	BC	C
RAA	A	A	BC	C
Pirita	A	AB	B	A

Tabela 12 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à tração por compressão diametral das argamassas.

Agregados	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Referência	A	BCD	CD	D
Pedreira	A	BC	C	D
RAA	A	A	A	B
Pirita	A	BC	A	C

As argamassas com o agregado de Referência (Figura 43) apresentaram apenas uma variação aos 360 dias. Os valores de resistências mecânicas estabilizaram a partir da idade de 90 dias, não havendo alterações estatisticamente representativas. O aumento da resistência à tração entre os 28 e 90 dias de cerca de 28,1% é devido ao processo de hidratação do cimento ainda ocorrer neste período como relatado por Mehta e Monteiro (2008).

O agregado Pedreira apresenta reatividade aos álcalis do cimento e um percentual de pirita (FeS_2) em sua composição como apresentado nas petrografias e DRX do próprio agregado, sendo que o aumento da resistência à compressão das argamassas pode ser atribuído a colmatação dos poros da argamassa com produtos da reação álcali-agregado e cristais de sulfatos. Estes produtos quando formados em fases iniciais tendem inicialmente a aumentar a

resistência a compressão dos compostos cimentícios, basicamente pelo processo físico de colmatação dos poros da matriz, como observado nos trabalhos de Weritz et al., (2009), Oliveira (2013), Yurtdas (2015), Pereira (2015), Capraro (2016) e Goto (2017). Acredita-se que este aumento gradativo de resistência a compressão (Figura 43) de cerca de 15,2% entre as idades de 28 e 360 dias seja uma ação conjunta entre o princípio da reação álcali-agregado e ataque por sulfatos, culminando na colmatação e refinamento dos poros existentes.

A Figura 44 demonstrou um aumento significativo da resistência à tração por compressão diametral de cerca de 22,9%, que pode ser atribuído a formação de cristais de sulfato e gel característico da RAA, os quais tamponam os poros e causam efeitos iniciais de aumento das resistências mecânicas como apresentado por Pereira (2015) e Yurtdas (2014). Entre as idades de 90 e 220 dias houve uma estabilização das resistências à tração, as quais puderam ser atribuídas a variável concentração de sulfetos minerais na composição dos agregados assim como uma reatividade moderada, o que faz com que as argamassas compostas com este agregado apresentem um maior tempo para que possam ser observadas mudanças em suas propriedades macroestruturais.

A resistência a tração do agregado Pedreira aos 360 dias (Figura 44) apresenta um aumento significativo em relação a resistência aos 220 dias (12,9%), assim como nos ensaios de compressão. Isto se deve à formação de cristais de sulfetos, como observado nas análises de DRX e microscopia, que agregam resistência à tração na microestrutura e mitigação do efeito de microfissuras assim como a colmatação de pequenos poros pela formação de produtos inerentes a reação álcali-agregado. Irassar (1990), comenta que as resistências à tração dos produtos de matriz cimentícia acometidos pelo ataque por sulfatos apresentam um aumento gradativo das resistências à tração até um limite, sendo que após este ponto as resistências apresentam queda gradativa.

O agregado RAA apresentou uma maior reatividade aos álcalis do cimento, como comprovado pelo ensaio acelerado em barras de argamassa, análise petrográfica e ensaios de DRX do próprio agregado, que apontam a existência de feldspatos alcalinos reativos e quartzo com extinção ondulante. O potencial de reatividade do agregado RAA é evidenciado nos ensaios de

resistência à compressão (Figura 43), que apontam valores elevados a partir dos 220 dias de idades. Nas primeiras idades não foram evidenciadas alterações na resistência, sendo que este fator poder ser explicado pelo tempo inicial necessário para que os álcalis reajam com os agregados e formem os produtos em forma de gel, visto a complexidade das reações químicas além da cinética mais lenta em relação, assim como apresentado por Yurtdas (2014). Entende-se que o incremento nas resistências a partir dos 220 dias de cerca de 34,7%, é oriundo do aumento da resistência local da zona de transição pela formação de fases referentes a RAA. Este incremento de resistência, em um primeiro momento, é característico desta manifestação patológica, sendo que a fase seguinte da reação é a geração de fissuras pela pressão física e de dupla camada eletrônica exercida pelo gel nos poros e na interface entre agregado e pasta, culminando na diminuição da resistência mecânica dos compósitos.

A resistência à tração das argamassas com o agregado RAA (Figura 44) não apresentou alteração significativa até os 220 dias, sendo possível atribuir este comportamento ao tempo necessário para que as alterações oriundas das reações entre álcalis e agregados reativos sejam percebidas em ensaios de tração. Aos 360 dias ocorreu um aumento significativo da resistência em relação a idade de 220 dias (27,5%), onde este incremento é atribuído ao processo de preenchimento de fissuras próximos a interface entre agregado e pasta, acarretando no ganho de resistência pela diminuição dos efeitos nocivos dos defeitos em sólidos, como apresentado por Callister (2008).

Em comparação entre a resistência à compressão e tração das argamassas com o agregado RAA, notou-se que as alterações foram observadas em idades distintas. Isto pode ser explicado pela influência dos produtos da reação álcali-agregado apresentarem em um primeiro momento a capacidade de colmatação de poros pelo gel álcali-sílica, mais fluído e sem a troca por íons cálcio ter ocorrido de maneira significativa, tornando o gel menos viscoso e mais denso. Essa variação pode ser verificada nos ensaios de tração, pela falta de compacidade deste gel, sendo que em ensaios de compressão este mesmo gel pode acarretar um aumento das resistências pelo fato de ocorrer o preenchimento de vazios e fissuras.

As argamassas com agregado Pirita apresentaram um incremento da resistência à compressão (Figura 43) aos 220 dias de 17,9%, sendo que a resistência a compressão aos 360 dias apresentou uma diminuição de 23,3%. Esse incremento de resistência inicial se deve a influência da proporção de pirita em substituição ao agregado natural, pela formação de cristais de etringita e gipsita pela oxidação dos sulfetos, fato observado nas análises de DRX e microscopia. A diminuição da resistência aos 360 dias ocorre pela formação destes cristais. Este comportamento inicial de ganho de resistência com uma posterior perda é observado em inúmeros trabalhos acerca do tema, como apresentado por Biczók (1972) e Ouyang et al. (2014) e Pereira (2015).

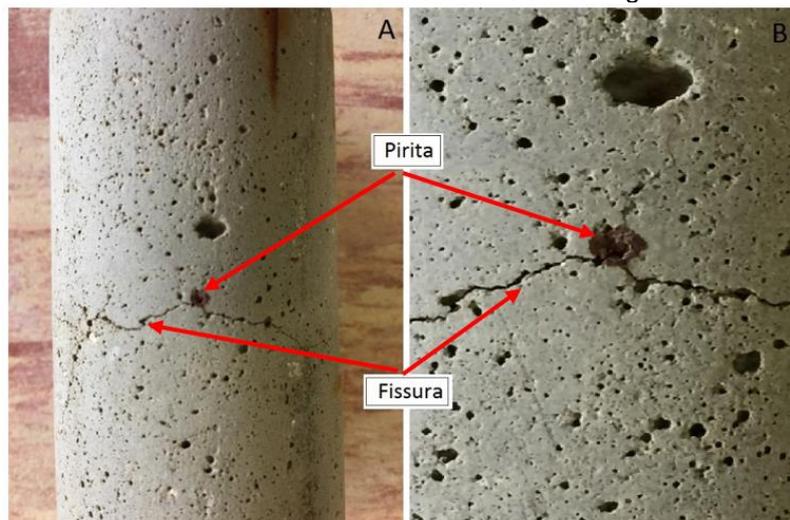
Como evidenciado na Figura 44, o agregado Pirita apresentou um comportamento distinto dos demais agregados quanto a resistência à tração por compressão diâmetral, sendo que entre as idades de 28 e 90 dias houve um decréscimo nos valores (25,6%), o qual pode ser atribuído a primeira etapa de oxidação do sulfetos presentes na constituição do agregado, onde está reação enfraquece a interface entre agregado e pasta de cimento, fazendo com que sejam geradas microfissuras além de pontos críticos para o aumento destas.

Entre as idades de 90 e 220 dias, ocorreu um aumento da resistência à tração (21,6%), sendo que este fator pode ser explicado novamente pela teoria de fratura, onde os cristais de sulfetos podem exercer um papel de mitigadores do efeito destas microfissuras pelo seu entrelaçamento, fazendo com que as fissuras não aumentem de proporção e fragilizem o material. A formação dos cristais de sulfatos pode ser observada nas análises de DRX, onde a gipsita já pode ser observada aos 90 dias, demonstrando a velocidade de inicialização das reações. Entre as idades de 220 e 360 dias a resistência à tração apresentou uma redução significativa de 21,6%, podendo atribuir novamente ao fato da microfissuração exercida pela oxidação dos sulfetos e posterior formação de cristais de sulfeto como etringita e gipsita, como apresentado na Figura 45.

Estas oscilações entre ganho e redução de resistência podem ser atribuídas aos efeitos de formação de fissuras e posterior preenchimento destas por novos produtos oriundos das reações entre os sulfatos e a pasta de cimento hidratada, conforme apontado por Irassar (1990) e Pereira (2015). Este comportamento pode ser explicado pela teoria de fratura apresentada por

Callister (2008), onde quando da existência de uma fissura pré existente este ponto se torna uma região de fragilidade, e quando o material é submetido a esforços de tração pode ter sua resistência diminuída devido a facilidade de propagação desta fissura, sendo que os produtos cimentício apresentam fratura frágil devido ao sua constituição. Este processo está demonstrado na Figura 45.

Figura 45 – Corpo de prova de argamassa com fissuração ocasionada pela oxidação da pirita em sua face aos 360 dias de cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C.



(Fonte: o autor)

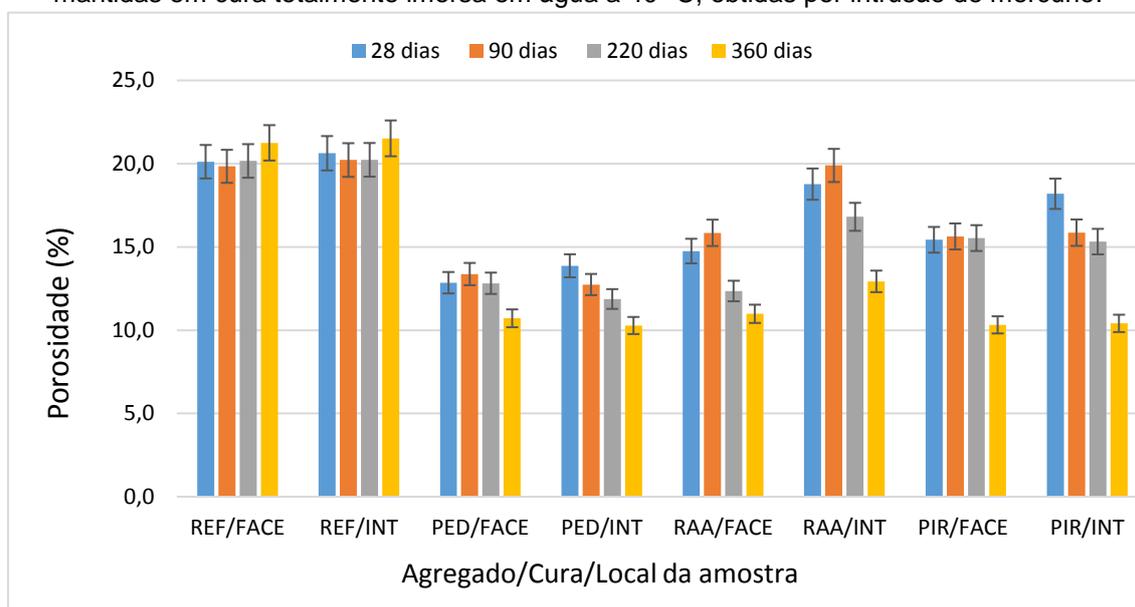
Quando da reação álcali-agregado e ataque interno por sulfatos, a porosidade e distribuição de poros foram fatores importantes para o desenvolvimento das reações, visto que quanto menor a porosidade maior é a capacidade de criação de tensões internas devido ao confinamento dos produtos formados por estas reações, além de menor capacidade de entrada de água e oxigênio no interior das argamassas. Os macroporos da matriz cimentícia, acima de 50 nm de diâmetro, tendem a aumentar a absorção e diminuir a resistência mecânica dos produtos de cimento Portland, sendo que os microporos, com diâmetro inferior a 50 nm, agregam resistência a agentes patológicos e apresentam baixa capacidade de percolação de fluídos, conforme indicado por Mehta e Monteiro (2008).

A incidência de umidade é fator primordial para a ocorrência da reação álcali-agregado, devido a sua capacidade de transporte de álcalis e hidroxilas pela matriz cimentícia, além de participar da formação do gel álcali-silica, gerando tensões hidráulicas internas nas estruturas (POOLE, 1992). A água também exerce importante fator quando do ataque por sulfatos, sendo que

auxilia na oxidação dos sulfetos minerais e na formação de cristais expansivos como a etringita, que apresenta grande quantidade de água em sua estrutura química (TAYLOR, 1984; GOMIDES, 2009).

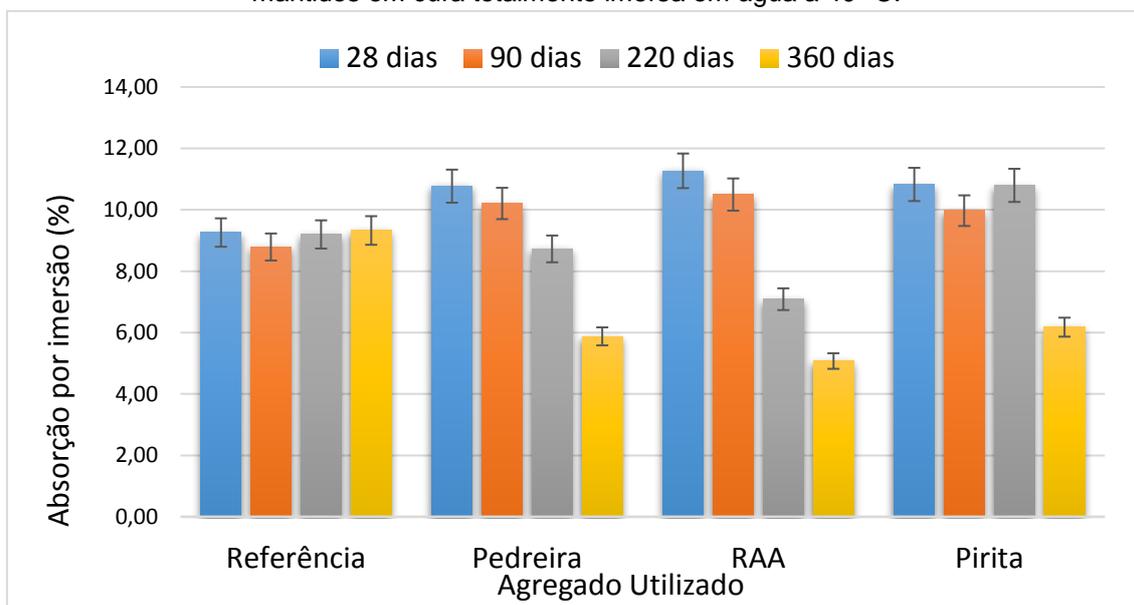
As Figura 46, Figura 47 e Figura 48 apresentam os resultados de porosidade e absorção dos corpos de prova cilíndricos confeccionados com os agregados mantidos em cura totalmente submersa em água mantida a 40 °C em estufa.

Figura 46 – Porosidade interna e superficial de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidas em cura totalmente imersa em água a 40 °C, obtidas por intrusão de mercúrio.



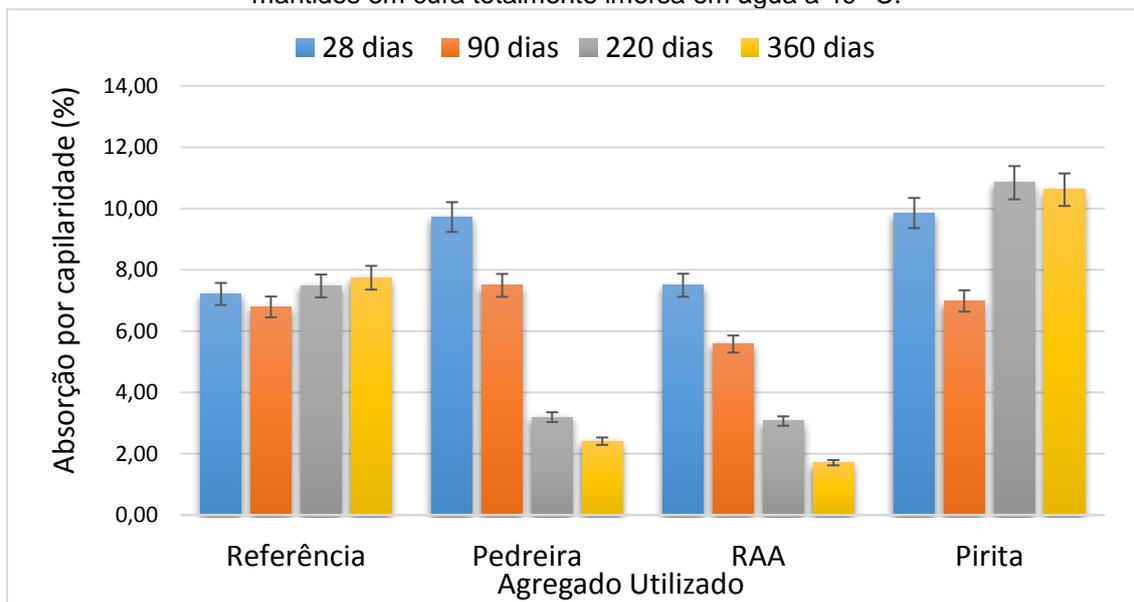
(Fonte: o autor)

Figura 47 – Absorção de água por imersão total de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Figura 48 - Absorção de água por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.

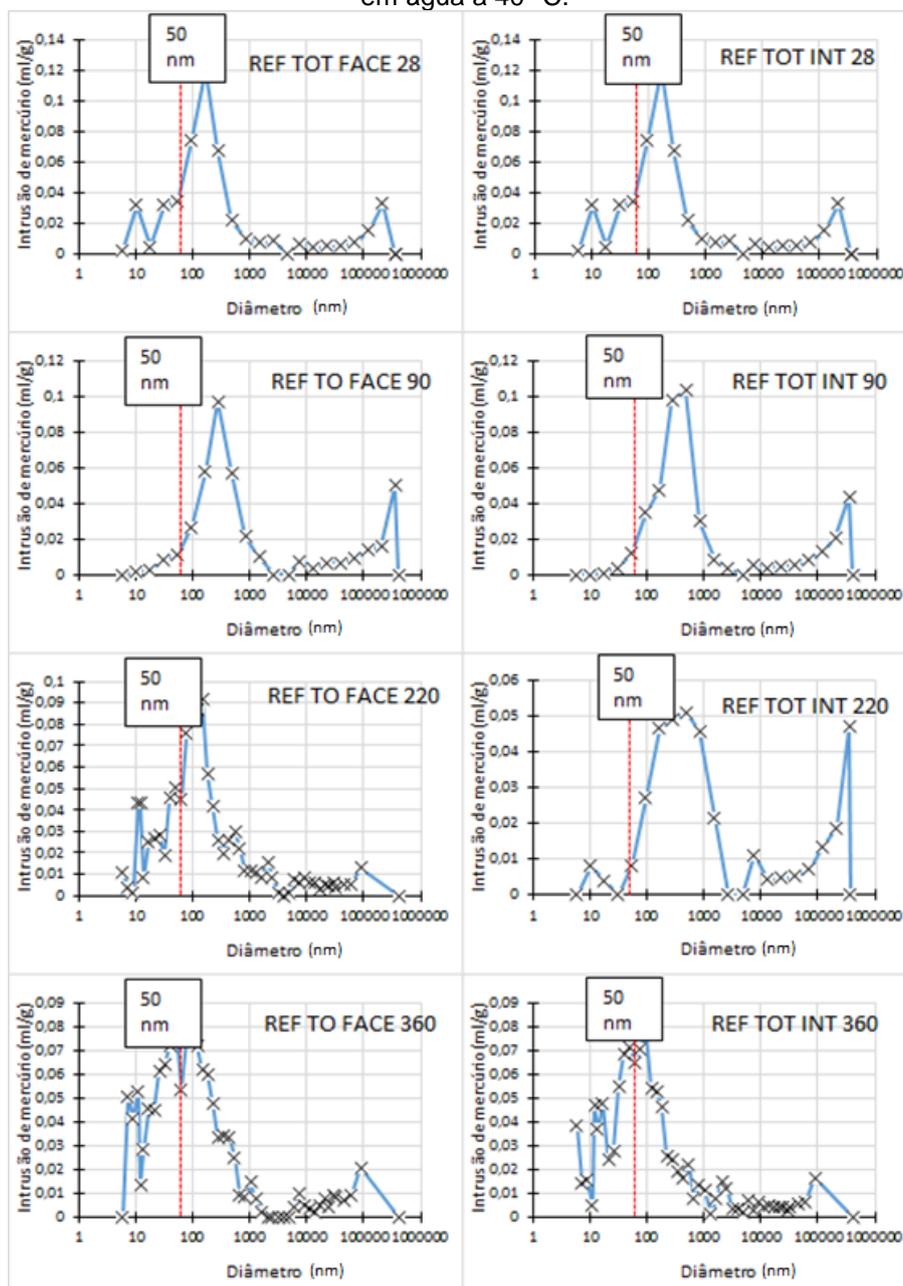


(Fonte: o autor)

Como pode ser observado, não ocorreram alterações significativas nas argamassas confeccionadas com agregado Referência nos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade além de porosidade interna e superficial em todas as idades de controle. Isso deve ter ocorrido pelo caráter inerte deste agregado.

A Figura 49 apresenta os gráficos de diâmetro dos poros das argamassas com agregados de referência nas idades de controle. É importante ressaltar que os gráficos de diâmetros de poros não apresentam as mesmas escalas, fato que ocorre por particularidades do ensaio, sendo que a sua análise deve ser feita em conjunto com as porosidades, absorções e microestrutura das argamassas. Outro fator importante a ser abordado é que quando ocorre uma diminuição de picos de determinada faixa de diâmetro de poros, não necessariamente estes poros estão reduzindo-se, podendo apenas ter ocorrido o incremento de picos de poros de faixas de diâmetros diferentes, o que acarreta na redução dos picos característicos das outras faixas de diâmetros. No caso da colmatação e refinamento de poros, o efeito fica aparente nas análises de porosidade e absorções assim como de microestrutura, corroborando com a variação de diâmetro de poros.

Figura 49 – Diâmetro dos poros das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com o agregado Referência e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Pode-se observar que não ocorreram alterações significativas na distribuição de poros das argamassas nas idades iniciais de 28 e 90 dias tanto para amostras internas quanto para face externa, sendo que este fator pode ser atribuído ao caráter inerte do agregado de referência. A partir das idades de 220 dias foi possível observar aumento na incidência de poros menores que 50 nm, tanto para face externa e porção interna dos corpos de prova, sendo que isto deve ter ocorrido pela possível lixiviação de produto destes microporos para

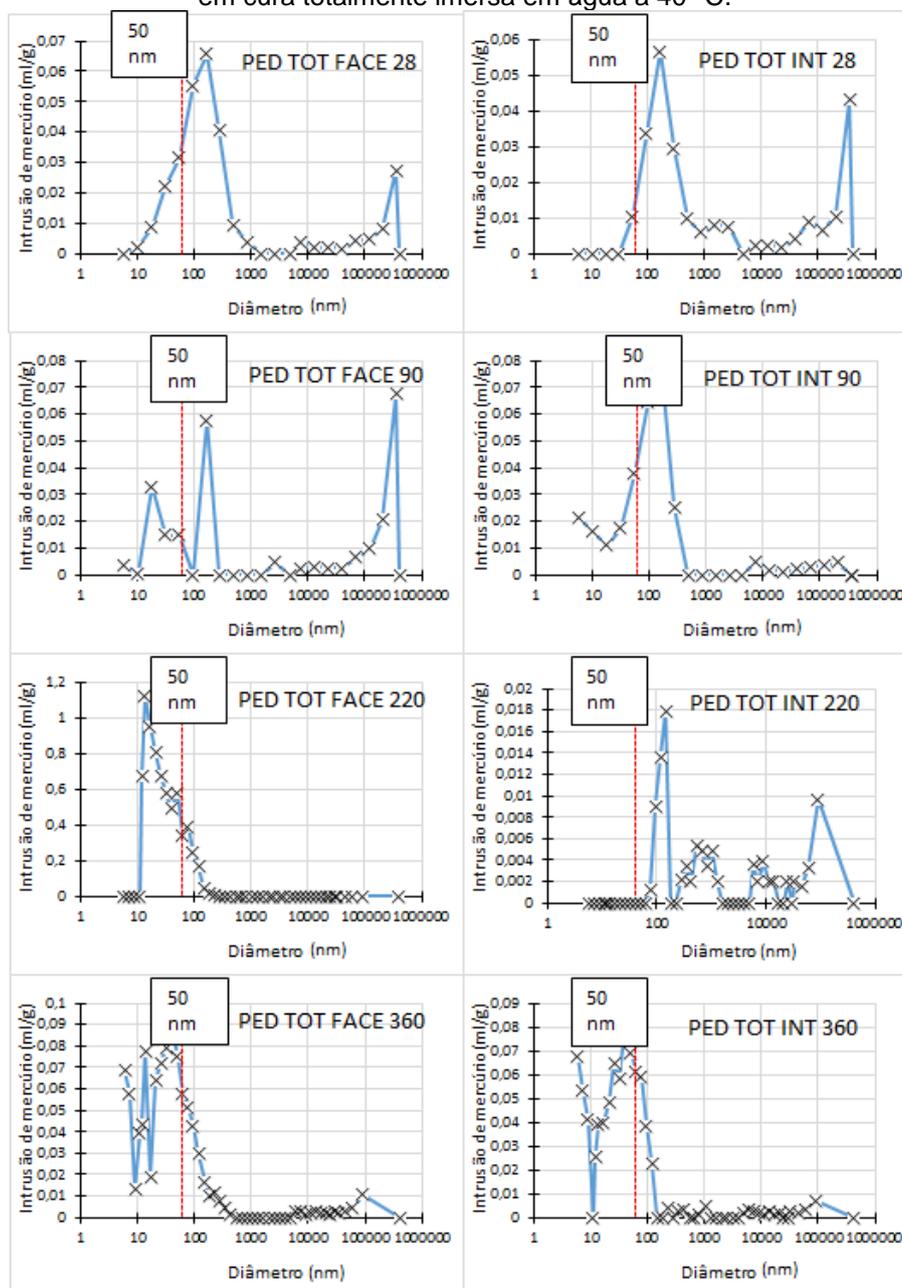
macroporos devido a imersão em solução. Em comparação com as resistências a tração e a compressão, as absorções por imersão, a capilaridade e a porosidade total, os resultados de distribuição de diâmetro de poros são coerentes e apresentam similaridades, visto que não puderam ser observadas alterações significativas nestes ensaios para o agregado de referência.

As argamassas com agregado Pedreira apresentaram uma diminuição da absorção por imersão (Figura 47), onde o decréscimo foi gradativo durante as medidas, sendo a variação entre as idades de 28 e 360 dias de 54,6%. Isto pode ser atribuída a formação de cristais de sulfetos e formação de gel referente a RAA. Estes produtos apresentam volume maior que as suas fases de origem, fazendo com que ocorra o refinamento de vazios da matriz e dos agregados, além do efeito de tamponamento de poros. Mesmo comportamento foi observado na absorção por capilaridade (Figura 48), onde a absorção diminuiu em cerca de 75,2% entre as idades de controle de 28 e 360 dias.

As amostras da face externa dos corpos de prova Pedreira (Figura 46) não apresentaram variação significativa das porosidades entre as idades de 28 e 220 dias. Entre as idades de 220 e 360 dias ocorreu uma diminuição da porosidade absoluta das amostras da face externa de cerca de 16,4% a qual pode ser atribuída basicamente a colmatação de poros pela RAA e ISA.

A Figura 46 demonstra que as porosidades das porções internas dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira apresentaram uma queda gradativa no decorrer das idades de medidas. Entre as idades de 28 e 360 dias ocorreu um decréscimo nos valores de porosidade de cerca de 25,9%, podendo ser atribuído principalmente a formação de subprodutos além do efeito de colmatação de poros próximos aos agregados devido a formação de gel álcali-sílica. A Figura 50 apresenta os gráficos de diâmetro dos poros das argamassas com agregados Pedreira nas idades de controle.

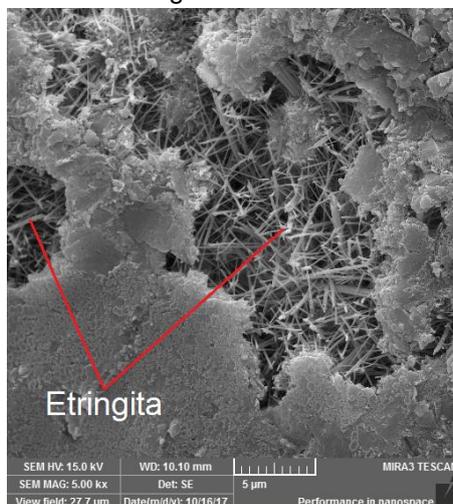
Figura 50 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Foi possível observar que os diâmetros de poros da face externa dos corpos de prova apresentaram modificações que se assemelham as alterações de porosidade e absorções por imersão total e por capilaridade, onde ocorreram diminuições gradativas destes parâmetros. Após 220 dias ocorreu uma variação significativa no diâmetro de poros, com uma redução de poros maiores que 1,0 mm, atribuindo-se este comportamento ao refinamento de poros pela formação de cristais de etringita, conforme verifica-se nas micrografias na Figura 51.

Figura 51 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 220 dias.

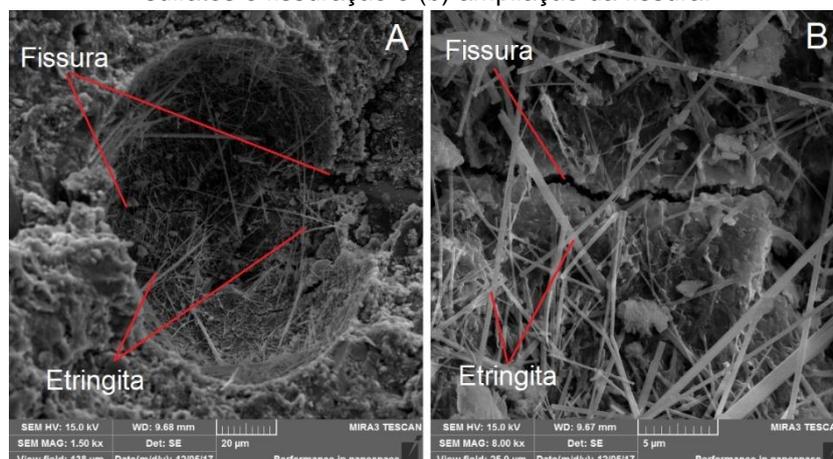


(Fonte: o autor)

Na idade de 360 dias observou-se um incremento nos poros acima de 1,0 mm, podendo-se atribuir este aumento a formação de microfissuras devido a formação de tensões internas nos poros das amostras pelo surgimento de sais de sulfatos. Nestas amostras não foi possível observar a formação de gel expansivo característico de RAA pelas análises de microscopia.

Os diâmetros de poros das amostras internas apresentaram variações no decorrer das idades de controle, sendo possível observar entre as idades de 28 e 90 dias uma diminuição da proporção de poros maiores que 1,0 mm, devido ao surgimento de cristais de sulfatos no interior dos poros desta magnitude assim como em fissuras. É possível observar também que aos 220 dias predominaram poros maiores que 50 nm, podendo atribuir esta variação a formação de tensões e fissuras no interior dos corpos, sendo que no interior da argamassa o efeito do confinamento dos cristais é potencializado. Aos 360 dias pode ser observado que ocorreu o refinamento dos poros de maior magnitude novamente. Este processo se caracteriza por um ciclo contínuo, sendo que a formação de fissuras faz com que as reações de oxidação de sulfetos e formação de cristais de sulfatos seja intensificada pela facilitação da entrada de umidade para o interior da matriz das argamassas, como pode ser observado na Figura 52.

Figura 52 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) poro com a presença de sais de sulfatos e fissuração e (b) ampliação da fissura.

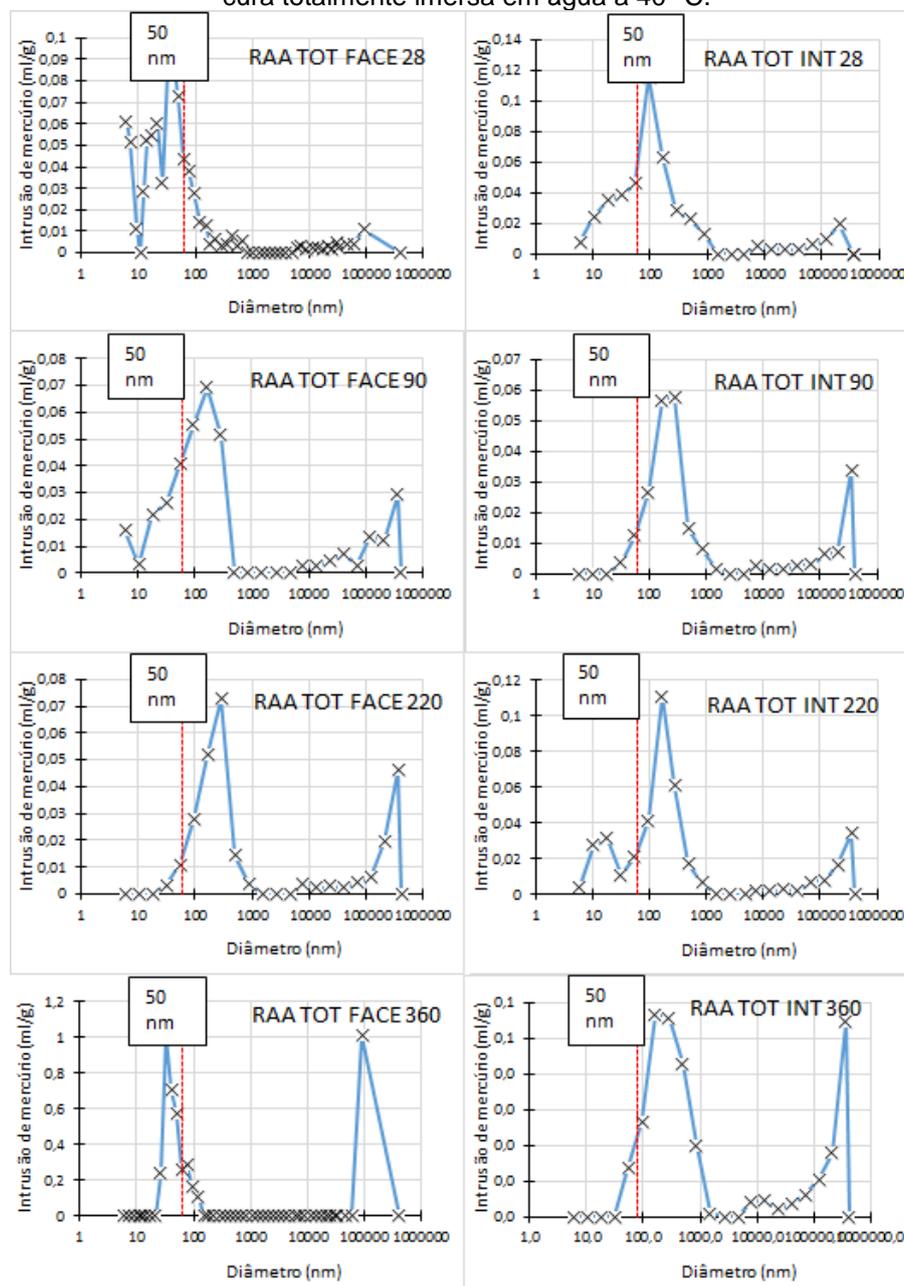


(Fonte: o autor)

Quanto as argamassas confeccionadas com o agregado RAA, os valores de absorção por imersão estão apresentados na Figura 47. Verificou-se uma redução de 55% nos valores de absorção no decorrer das idades. Resultados similares foram verificados para a absorção capilar onde o incremento foi de 77,2%, sendo que esta variação ocorreu principalmente pela reatividade dos agregados aos álcalis totais das argamassas.

As porosidades da face externa e porção interna das argamassas confeccionadas com agregado RAA estão apresentadas na Figura 46, não sendo identificadas diferenças significativas nos comportamentos entre as faces internas e externas. As porosidades apresentaram valores estatisticamente semelhantes nas idades de 28 e 90 dias, fato que demonstra que as reações álcali-agregado não puderam ser notadas nesta fase inicial. Entre as idades de 90 e 220 dias, ocorreu uma diminuição de cerca de 21,5% (externa) e 15,6% (interna) na porosidade, assim como entre as idades de 220 e 360 dias onde ocorreu uma diminuição de 11,3% (externa) e 23,2%, (interna) na porosidade, sendo que estas diminuições puderam ser explicadas pela formação de gel característico da reação álcali-agregado que colmata os poros próximos a região de interface entre agregados e pasta. A Figura 53 apresenta os gráficos de diâmetro dos poros das argamassas com agregado RAA nas idades de controle.

Figura 53 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.



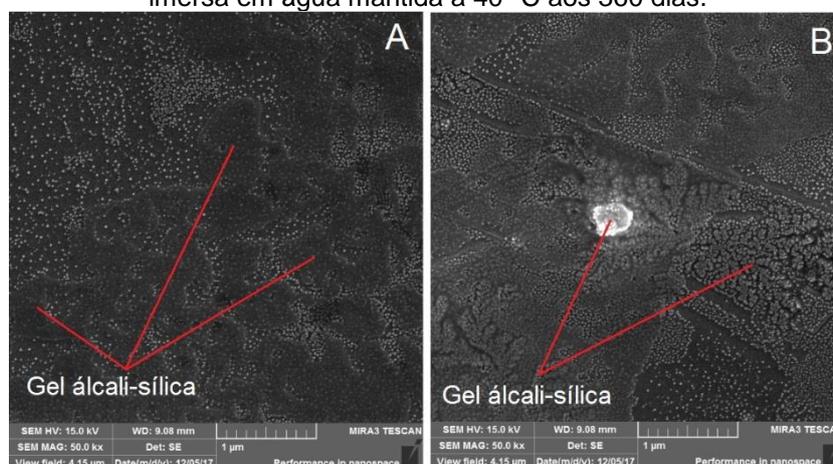
(Fonte: o autor)

Foi possível observar pela Figura 53 que o diâmetro de poros tanto da face externa quanto da porção central dos corpos de prova foram alterando-se no decorrer das idades, demonstrando que a microestrutura de poros seguiu os padrões das absorções por imersão total e por capilaridade. O diâmetro de poros da face externa aos 28 dias demonstra uma maior proporção de poros menores que 50 nm, os quais não afetam os parâmetros de absorção e resistências

mecânicas. A partir da idade de 90 dias foi possível observar que os poros menores que 50 nm já se apresentam em menor proporção, demonstrando que as reações entre agregado e álcalis estão se desenvolvendo e preenchendo os poros de menor diâmetro, sendo que nestas idades não pode ser observado a presença de gel característico de RAA nos ensaios de microscopia.

Aos 220 dias de cura ocorreu uma diminuição significativa na proporção de poros com diâmetros inferiores a 50 nm, demonstrando que as reações estão produzindo compostos solúveis que colmataram os microporos, acreditando-se que tenham ocorrido nas interfaces entre pasta e agregado. Na idade de controle de 360 dias fica evidente que ocorreu a colmatação de poros de diâmetros superiores a 50 nm assim como um aumento novamente de poros com diâmetros inferiores a esta medida, denotando que a reação está evoluindo para poros maiores e conseqüentemente gerando tensões internas na matriz e microfissuração. Nesta idade foi possível observar a formação de gel característico da reação álcali-agregado como demonstrado na Figura 54.

Figura 54 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 54(a) apresenta uma região de face de uma partícula de agregado, onde pode ser notada a existência de uma fina camada de gel assim como pequenos pontos isolados da reação álcali-agregado. Na Figura 54(b) é possível observar a presença deste gel dentro de um poro do próprio agregado, denotando a dissolução destes.

Quanto ao agregado contendo pirita (Figura 47), até os 220 dias não ocorreram variações significativas nas absorções por imersão das argamassas,

sendo que aos 360 dias ocorreu uma redução de 42,7%, sendo este efeito atribuído a formação de produtos oriundos das reações entre os sulfatos liberados na oxidação da pirita e compostos da matriz gerando tamponamento dos poros da argamassa.

A Figura 48 apresenta os valores de absorção por capilaridade das argamassas com o agregado Pirita, onde entre as idades de controle de 28 e 90 dias ocorreu um decréscimo nos valores de absorção, denotando que a oxidação dos sulfetos e consequente formação de cristais como etringita e gipsita, observados nas análises de microscopia e DRX, possam ter gerado fissuras e uma consequente diminuição da absorção por capilaridade devido a menor força capilar quando da existência de poros com dimensões superiores. Entre as idades de 90 e 220 dias ocorreu um aumento da absorção por capilaridade de cerca de 55,3%, demonstrando que ocorreu a formação de cristais de sulfatos dentro de poros e fissuras, fazendo com que haja o refinamento destes e um aumento da absorção por capilaridade, comportamento que se manteve aos 360 dias de cura.

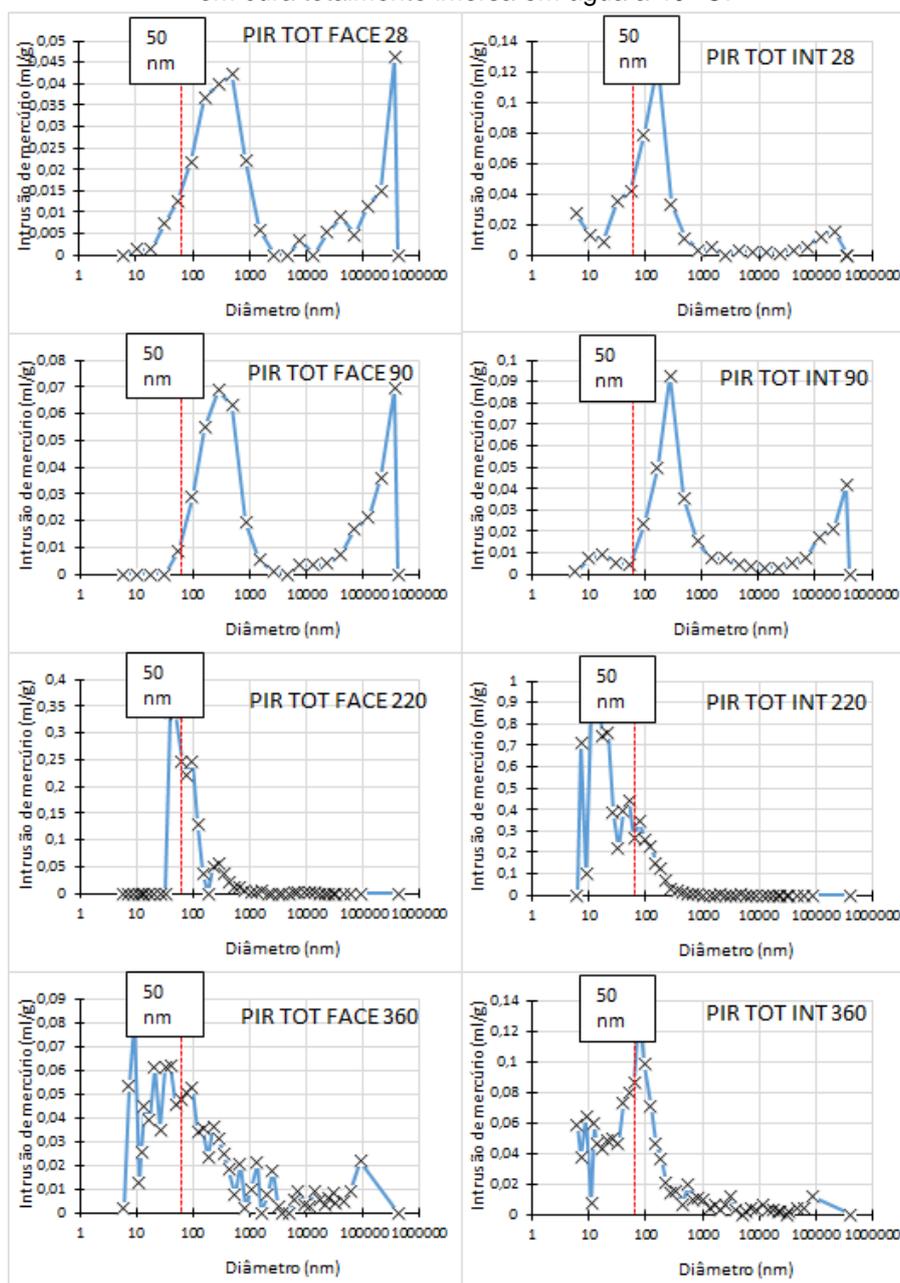
Tal comportamento pôde ser observado no trabalho de Pereira (2015), onde ocorreram sucessivas variações das absorções por capilaridade em corpos de prova de concreto contendo sulfetos, demonstrando que a formação de cristais de sulfatos refina os poros, aumentando as forças capilares. Com a intensificação da formação de cristais de sulfatos também ocorre a fissuração da matriz, aumentando o tamanho dos poros e diminuindo a absorção por capilaridade, formando ciclos de variações das absorções por capilaridade.

A Figura 46 apresenta as porosidades da face externa e porção interna das argamassas com o agregado Pirita, sendo que em ambos os casos a porosidade é inferior as observadas nos corpos de prova de referência, demonstrando que desde as primeiras idades os sulfetos minerais influenciam na porosidade absoluta das argamassas. As porosidades da face externa apresentaram valores semelhantes até a idade de 220 dias, sendo que isto pode ter ocorrido pelo constante processo de oxidação dos sulfetos e formação de cristais de sulfato, onde as fissuras são formadas e preenchidas constantemente, visto que na face externa existe uma incidência maior de oxigênio, importante para a aceleração das reações de oxidação. Entre as idades

de 220 e 360 dias ocorreu uma diminuição de cerca de 33,5% da porosidade da face externa, demonstrando que a formação de cristais de sulfatos em conjunto com a oxidação de sulfetos, proporcionou o refinamento e colmatação dos poros destas argamassas.

A Figura 53 apresenta os gráficos de diâmetro dos poros das argamassas com agregado Pirita referentes as idades de controle.

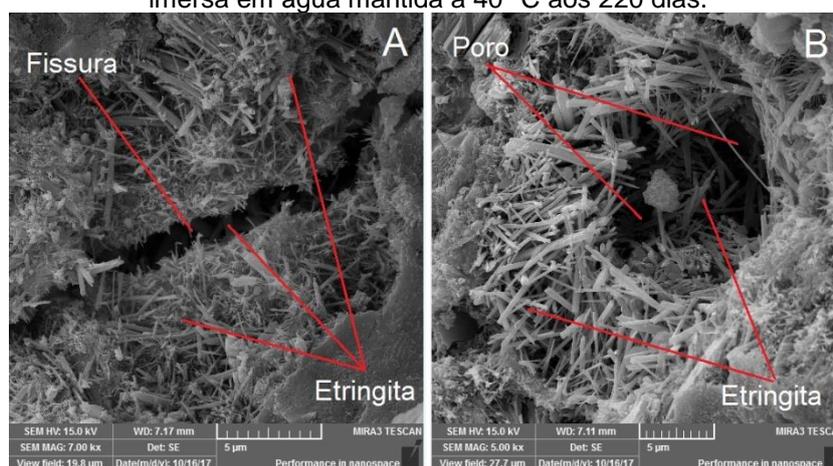
Figura 55 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira e mantidos em cura totalmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros da face externa e porção interna das argamassas apresentaram resultados distintos, mas demonstrando a ocorrência de ataque interno por sulfatos devido a variação dos diâmetros de poros no decorrer das idades de controle. Aos 28 dias, na face externa verificou-se a ocorrência tanto de poros de diâmetros acima de 1,0 mm quanto poros próximos a 50 nm. A partir da idade de 220 dias pode ser observada uma variação dos diâmetros de poros das argamassas da face externa, onde ocorre o aumento da formação de poros de diâmetros próximos a 50 nm e uma diminuição do diâmetro dos poros maiores, podendo-se atribuir este comportamento ao refinamento dos poros e fissuras com a formação de cristais de etringita e gipsita, como apresentado na Figura 56.

Figura 56 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 220 dias.



(Fonte: o autor)

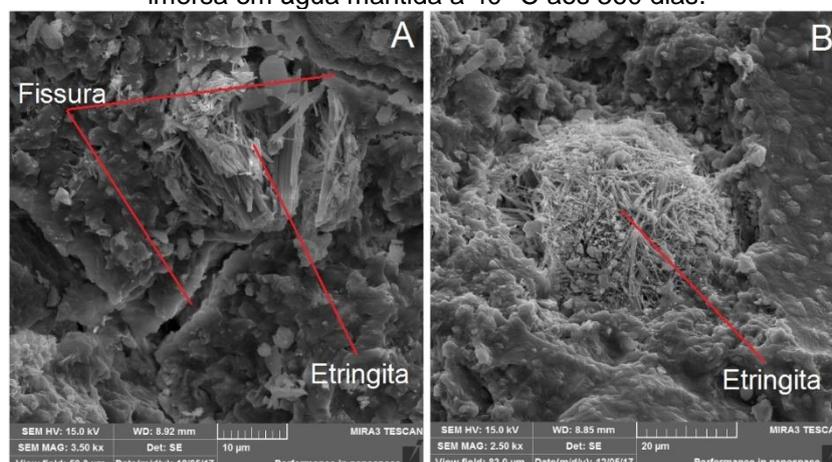
Aos 360 dias ficou evidente uma modificação no diâmetro de poros das argamassas da face externa, onde ocorre um aumento do diâmetro de poros maiores que 50 nm, demonstrando que fissurações podem ter ocorrido pela intensa formação de cristais de sulfetos.

É importante salientar que as análises por DRX, diâmetro de poros, porosidade e absorção por imersão e por capilaridade demonstram o fenômeno de ataque por sulfatos ocorrido na microestrutura das argamassas, onde os poros são refinados e colmatados pelas fases oriundas da oxidação dos sulfetos e cristais de sulfatos, corroborando com os resultados dos ensaios de resistência mecânica e expansão de barras de argamassa. Pode-se observar nitidamente a

influência do aumento do diâmetro de poros nas idades de 360 dias com a diminuição da resistência mecânica das argamassas nesta mesma idade.

O diâmetro dos poros da porção interna dos corpos de prova assemelhou-se ao comportamento da face externa nas idades de 28 e 90 dias, onde existe a grande ocorrência de diâmetros próximos a 50 nm e uma porção de poros maiores que 1,0 mm, demonstrando que no período inicial os sulfetos ainda não exercem modificações expressivas na matriz de poros das argamassas. A partir da idade de controle de 220 dias foi verificada uma diminuição do diâmetro de poros superiores a 1,0 mm, sendo esta atribuída basicamente a formação em grande quantidade de cristais de etringita e gipsita em poros e fissuras, ocasionando o refinamento dos poros como pode ser observado na Figura 56. Aos 360 dias, os diâmetros dos poros apresentaram um aumento dos poros superiores a 50 nm e 1,0 mm, podendo atribuir tal comportamento a formação de tensões internas e consequente surgimento de fissuras na matriz das argamassas, como apresentado na Figura 57.

Figura 57 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 57 evidencia a influência dos sulfetos sobre a microestrutura das argamassas, onde os dois poros estão preenchidos por cristais de etringita apresentando fissuração aparente devido a pressão exercida pelo crescimento dos cristais. É importante salientar que tal comportamento corrobora com os ensaios de resistência a compressão e tração por compressão diametral, onde as reduções de resistência foram observadas nas idades em que o surgimento de fissuras ficou aparente nos ensaios de absorção, porosidade e tamanho de

poros, assim como a intensificação de cristais de sulfatos nas análises de DRX e microscopia.

4.2.1 Considerações sobre as análises feitas acerca da cura totalmente submersa em água mantida a 40°C

Após o monitoramento das barras de argamassa durante 360 dias de cura, foi possível observar que as barras com agentes patológicos apresentaram expansões superiores as de referência, demonstrando a influência da RAA e da ISA sobre as variações dimensionais. As barras com agregado Pirita apresentaram as maiores expansões, seguidas das barras com o agregado RAA e por fim as com Pedreira, demonstrando que para estes agregados a ISA apresenta maior velocidade e intensidade de reação, com a formação de cristais expansíveis de etringita e gipsita na matriz de poros das argamassas, identificados por microscopia, EDS e DRX. É importante salientar que nesta forma de cura foi possível isolar e identificar o gel característico da reação álcali-agregado no agregado RAA, por microscopia e EDS, não sendo possível observá-lo por DRX por frações cristalinas ou elevação do halo amorfo.

As resistências mecânicas demonstram que a reação álcali-agregado, pela colmatagem de poros pelos géis ricos em álcalis e cálcio na zona de transição, tende a aumentar as resistências das argamassas no decorrer do tempo, fato que fica evidente na comparação dos resultados dos agregados RAA e Pedreira em relação ao agregado Pirita, onde ocorreram variações gradativas. As resistências mecânicas referentes aos corpos de prova com a adição de pirita apresentaram picos e quedas de resistências no decorrer das idades de controle, fato explicado pela maior velocidade da ISA, onde os cristais de sulfatos colmatam os poros e geram fissuras, sendo posteriormente estas fissuras preenchidas novamente por novos cristais formados, sendo este comportamento cíclico. Foi possível observar este comportamento nas análises de microscopia, onde aos 220 e 360 dias pequenos cristais surgem dentro de fissuras onde poros próximos já estão totalmente colmatados por cristais de magnitude maiores.

As porosidades, absorções por imersão e capilaridade demonstram uma gradativa redução para os agregados RAA e Pedreira, fato que pode ser explicado pelo preenchimento de poros e vazios próximos a zona de transição,

pelos géis da reação álcali agregado. Para o agregado Pedreira ainda foi possível ser observada a ocorrência do ataque por sulfatos, mesmo que de forma inicial, que pode ter acarretado na redução das porosidades e absorções. As porosidades e absorções por imersão referentes ao agregado Pirita apresentaram diminuições gradativas durante as idades de controle, fato que pode ser explicado pela formação de cristais de sulfatos com volumes maiores que as fases de origem, sendo que as absorções por capilaridade apresentaram aumento significativo, fato explicado pelo refinamento de poros e aumento dos poros capilares.

Quando ao diâmetro de poros, ficou evidente a influência dos sulfetos contaminantes nos agregados Pedreira e Pirita, onde ocorreram diminuições gradativas de poros acima de 1,0 mm nas últimas idades, demonstrando o refinamento destes macroporos por cristais de sulfatos. Quanto ao agregado RAA é possível observar uma diminuição dos poros próximos e abaixo do diâmetro de 50 nm, fato que pode ser explicado pela colmatação destes microporos pelos géis característicos da reação álcali-agregado.

Desta forma, foi possível observar a ocorrência conjunta da RAA e ISA no agregado Pedreira, onde os comportamentos das duas reações se mostraram presentes durante as análises. Os ganhos de resistência à compressão iniciais foram típicos do ataque por sulfatos, sendo que os picos finais foram característicos da reação álcali-agregado, assim como o aumento gradativo das resistências à tração. As porosidades e absorções por imersão e capilaridade apresentaram reduções gradativas, demonstrando tanto a colmatação de microporos pela RAA assim como de macroporos pelo ISA. Os diâmetros de poros da face externa e porções internas se assemelharam aos observados no agregado RAA e Pirita, com a colmatação de poros pelos cristais de sulfatos assim como o surgimento de fissuras, sendo que a reação álcali-agregado promove a intensificação de microporos pela fissuração e dissolução das zonas de transição pelas pressões decorrentes do gel álcali-sílica e duplas camadas eletrônicas.

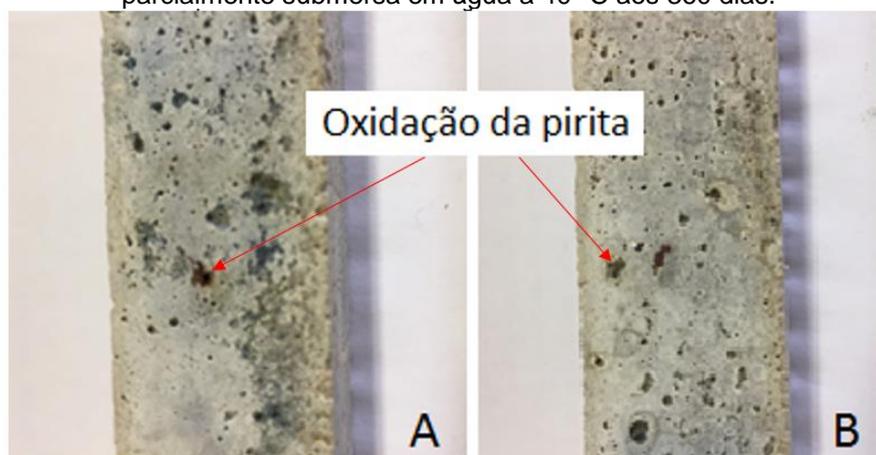
Por fim, foi possível afirmar que a cura totalmente imersa em água mantida a 40 °C propiciou a RAA e ISA de forma intensa, sendo que foi possível observar a maciça formação de cristais de sulfatos nos poros e fissuras, assim

como a existência de gel característico da reação álcali-agregado nas fases das partículas.

4.3 Análise dos corpos de prova em cura parcialmente imersa em água a 40°C

Quanto aos ensaios de variação dimensional de barras de argamassa, não foi possível observar, visualmente, diferenças significativas na aparência das barras no decorrer das idades de controle, com exceção das confeccionadas com o agregado Pirita (Figura 58) que apresentaram pontos característicos da oxidação dos sulfetos, com a formação de manchas de cor marrom.

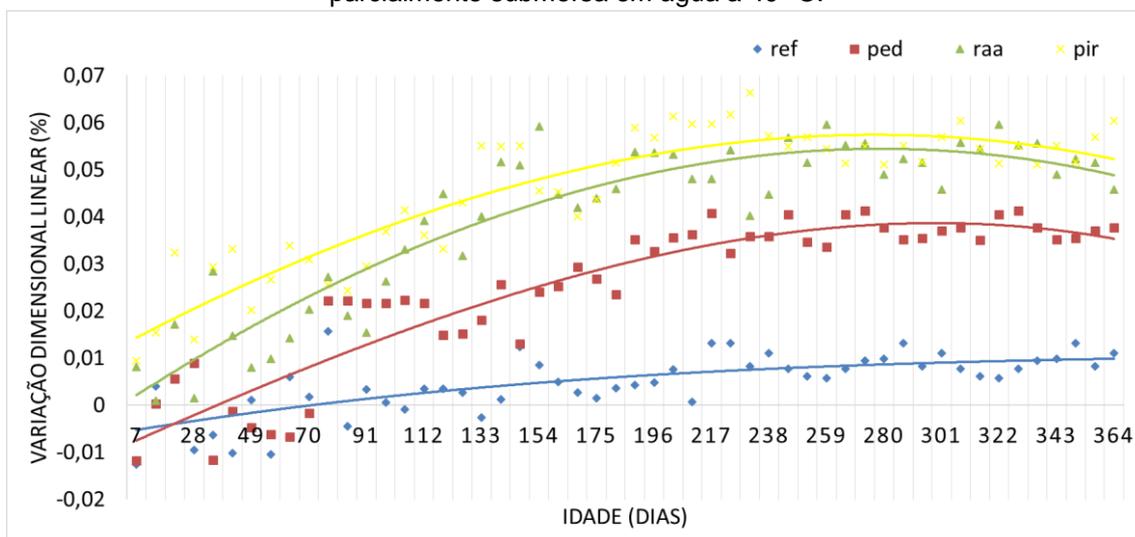
Figura 58 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura parcialmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

Na Figura 59 estão apresentados os resultados de variação dimensional relativa das barras de argamassa confeccionadas com os quatro tipos de agregados propostos na pesquisa.

Figura 59 - Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes agregados, em cura parcialmente submersa em água a 40 °C.



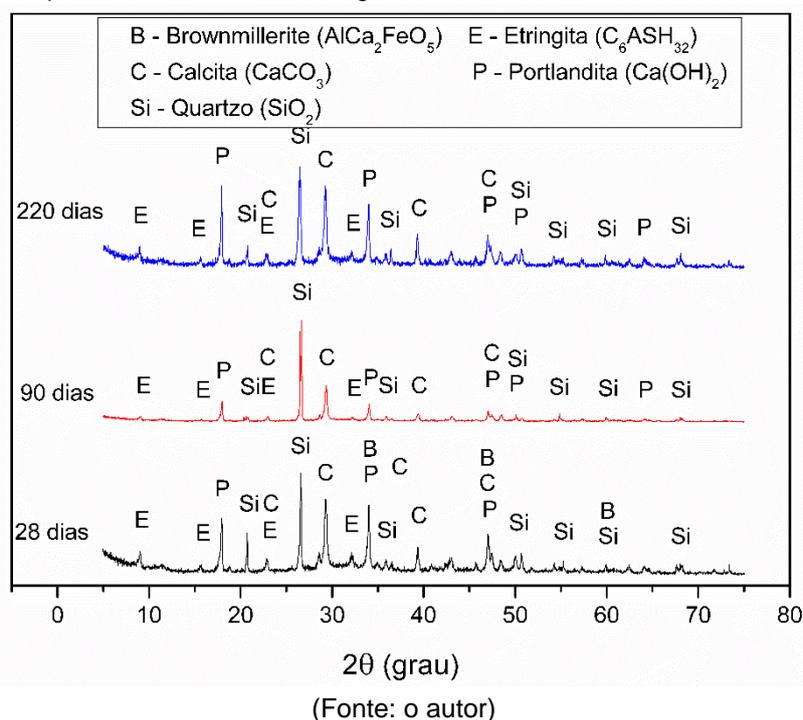
(Fonte: o autor)

As barras de argamassa com os agregados Pirita e RAA, apresentaram expansões significativas desde as suas primeiras idades, sendo que as argamassas confeccionadas com os agregados Pedreira e Referência apresentaram retração nas primeiras idades com posteriores expansões no decorrer do tempo.

As argamassas com agregado de Referência, demonstraram menores variações em comparação aos demais, sendo que a curva de tendência dos valores tornou-se positiva a partir do dia 77. Por serem confeccionadas com um agregado composto basicamente por sílica cristalina, as barras de referência apresentaram expansões oriundas de processos naturais de hidratação do cimento, cura autógena e auto-dessecação de fases hidratadas.

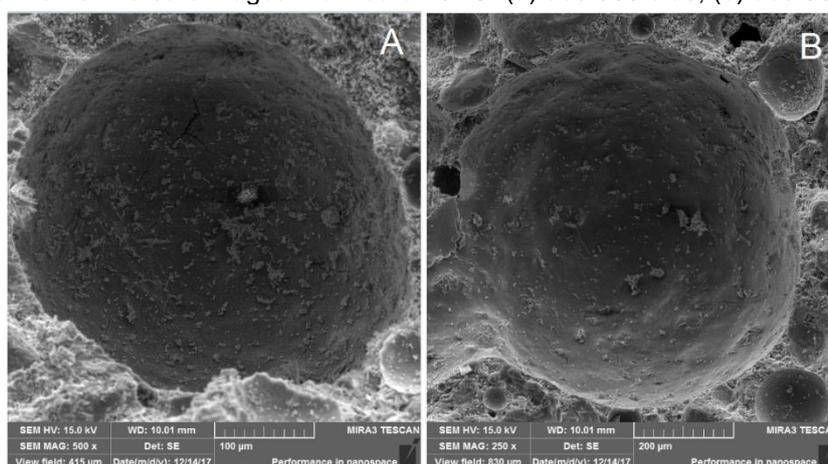
Os resultados de DRX das amostras de referência (Figura 60), indicam que não ocorreram alterações características das manifestações patológicas, sendo que a etringita apresentada nos difratogramas foi oriunda dos processos de hidratação do cimento, pela ausência de sulfetos no próprio agregado.

Figura 60 - Difratogramas de raio X das argamassas com o agregado Referência em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.



A Figura 61 apresenta a microestrutura da argamassa de referência durante as idades de controle aos 360 dias, onde verificou-se a ausência de subprodutos da reação álcali-agregado e ataque por sulfatos nos poros e matriz das argamassas.

Figura 61 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 360 dias; (b) aos 360 dias.

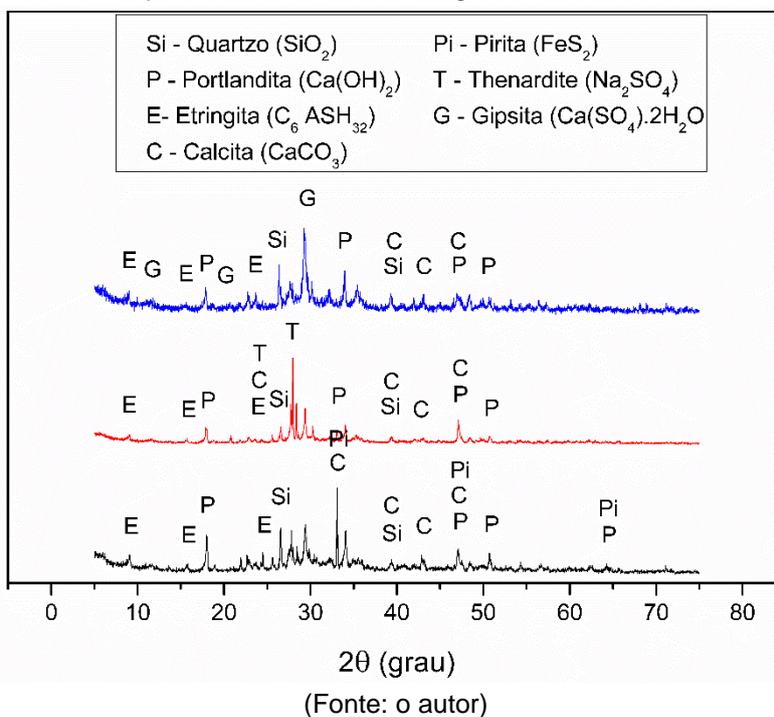


(Fonte: o autor)

As argamassas com agregado Pedreira apresentaram expansões inferiores aos agregados Pirita e RAA, assim como nas barras em cura totalmente imersa em água. Isto ocorreu pela menor reatividade dos agregados

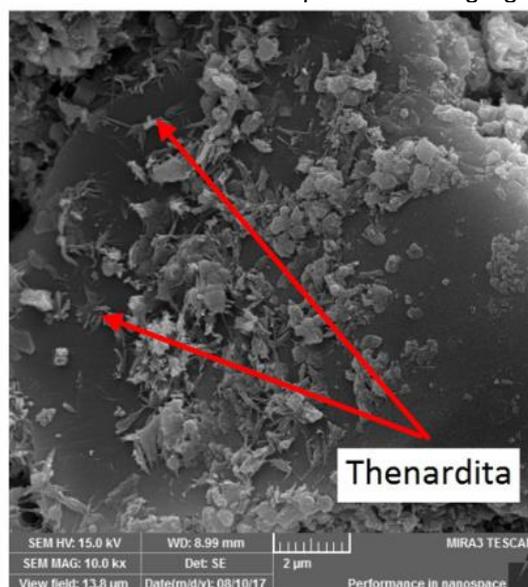
frente aos álcalis da pasta de cimento, assim como uma menor proporção de sulfetos minerais na composição do agregado. A Figura 62 apresenta os difratogramas de raio X referentes as argamassas com o agregado Pedreira.

Figura 62 - Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.



A thenardita é um sal de sulfato formado quando os íons sulfato estão solubilizados e reagem com a alcalinidade do sistema. A conversão da fase anidra de sulfato de sódio thenardita (Na_2SO_4) para a fase hidratada conhecida como mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) agrega um aumento de volume de 314 % (HAYNES et al., 2008). A Figura 63 apresenta a formação de cristais com morfologia similar a thenardita, como observado por Goto (2017).

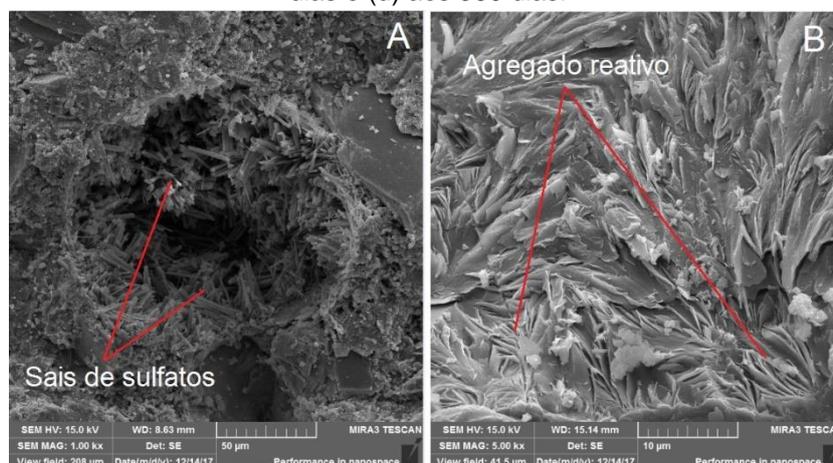
Figura 63 – Formação de thenardita sobre uma partícula de agregado aos 90 dias de cura.



(Fonte: o autor)

Aos 220 dias foram identificados cristais de gipsita, o que denota o avanço do ataque por sulfatos, onde a diminuição da proporção de aluminatos e existência de quantidades renováveis de sulfatos promove a formação destes cristais devido a disponibilidade de cálcio na solução de poros da matriz. A Figura 64 apresenta microscopias das argamassas constituídas com o agregado Pedreira nas idades de controle, podendo ser observada a formação de cristais de sulfatos no decorrer do tempo.

Figura 64 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.

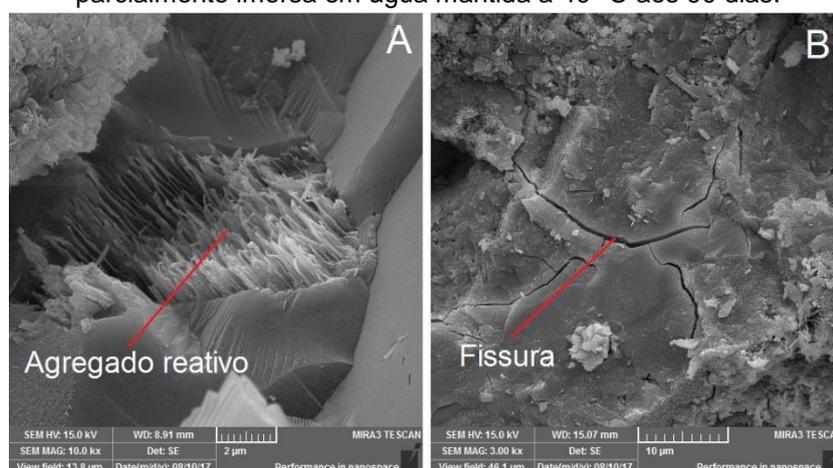


(Fonte: o autor)

Durante as idades de controle, foi possível observar a formação de cristais de etringita e gipsita (Figura 64(a)), sendo que o agregado Pedreira apresenta sulfetos em sua composição em proporções variáveis que podem chegar a 1%, como apresentados nos resultados de análises petrográficas. Esta parcela de sais de sulfetos, aparentemente, é o principal fator gerador de expansões nas barras de argamassa visto a colmatação dos poros e consequente geração de tensões. Mesmo não podendo ser observada a formação de gel característico de RAA nas análises de microscopia, foi possível observar partículas de agregados em dissolução pela presença de álcalis, como na Figura 64(b), fato que colaboraria com as expansões observadas.

As barras de argamassa confeccionadas com o agregado RAA apresentaram expansões desde as primeiras idades, as quais são explicadas novamente pela finura do material (14,10% de material pulverulento e 3,58 de módulo de finura), com frações reativas de feldspatos alcalinos em sua composição, que aliados a alta finura apresentam elevada reatividade e capacidade de reação inicial frente aos álcalis do cimento e do próprio agregado. A Figura 65 apresenta microscopias das argamassas com agregado RAA aos 90 dias, demonstrando a ocorrência de fissuras nos agregados, além da característica de reatividade dos agregados.

Figura 65 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 90 dias.



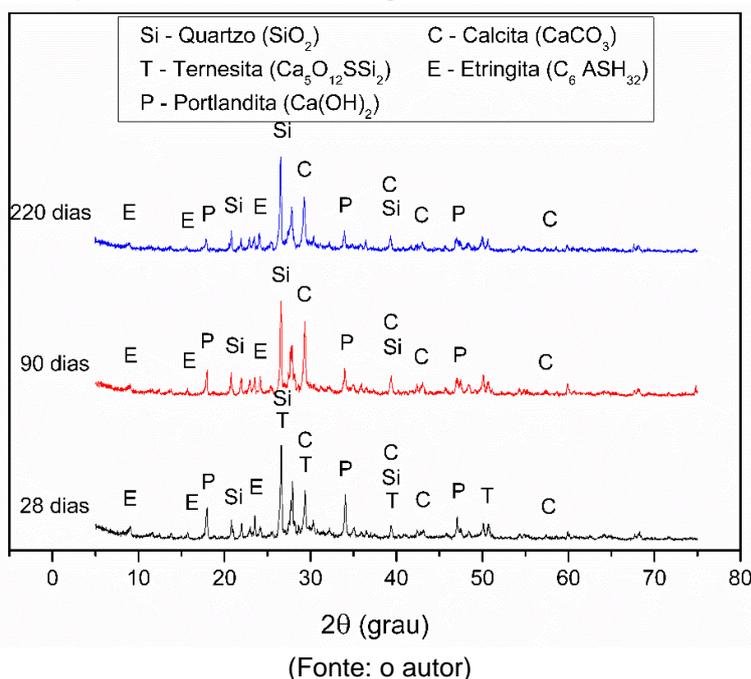
(Fonte: o autor)

A Figura 65 (a) apresenta uma partícula de agregado com características de dissolução de fases reativas, podendo-se observar a mudança de rugosidade

com agregados próximos. Na Figura 65 (b) foi possível ser observado um agregado gretado demonstrando a suscetibilidade aos álcalis além de possível reatividade. As expansões observadas nas barras de argamassas foram geradas pelo início do processo de degradação dos agregados, com consequente aumento e volume, e pelo início de formação de gel proveniente das reações e consequentes duplas camadas elétricas.

A Figura 66 apresenta as análises de DRX dos corpos de prova com agregado RAA em sua composição, sendo que não foi possível observar nenhuma fase cristalina além de não ter ocorrido alterações no halo amorpho característica da RAA. A ternesita é um sulfosilicato de cálcio formado durante o processo de fabricação do cimento que se decompõe em silicato de cálcio e sulfato de cálcio, estando presente aos 28 dias pelo processo de cura ainda estar em andamento.

Figura 66 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.

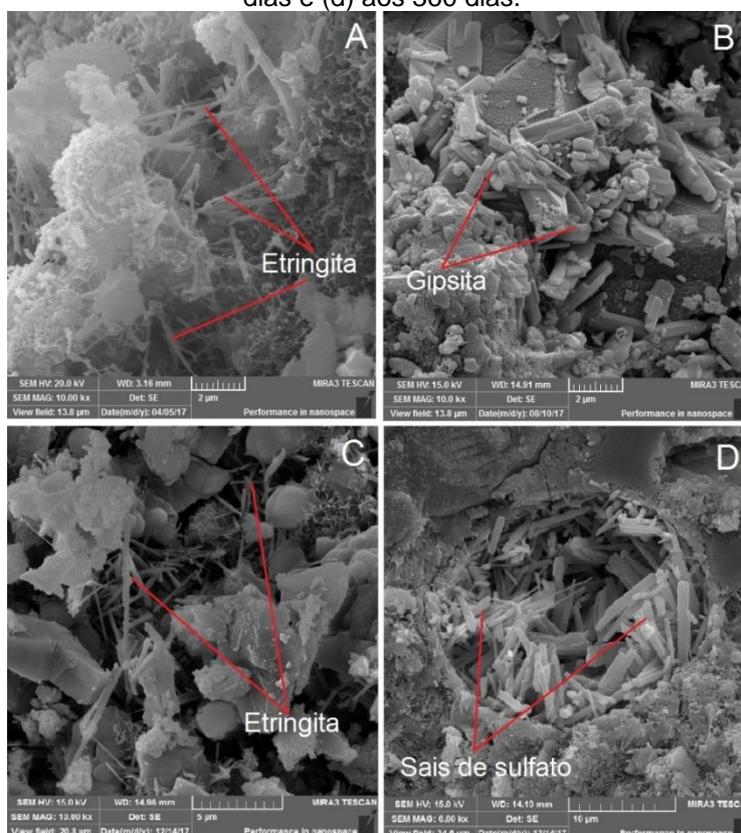


As barras confeccionadas com agregado Pirita foram as que apresentaram as maiores expansões, podendo atribuir tal comportamento a constante oxidação dos sulfetos dos agregados e formação de produtos expansivos pela produção de sulfatos cristalinos. Na Figura 67 está apresentada a microestrutura das argamassas com agregado Pirita. Inicialmente tem-se

formação de etringita (Figura 67 (a)) devido a disponibilidade de sulfatos proveniente do sulfeto. Nas Figura 67(b) e(c) pode ser observada a evolução acelerada das reações devido a intensa formação de cristais de etringita e gipsita nas paredes de poros. A Figura 67(d) apresenta um poro totalmente colmatado por cristais de sulfatos, onde as expansões ocorridas nas barras de argamassa podem ser explicadas por este processo de formação de cristais gerando tensões de tração na matriz cimentícia.

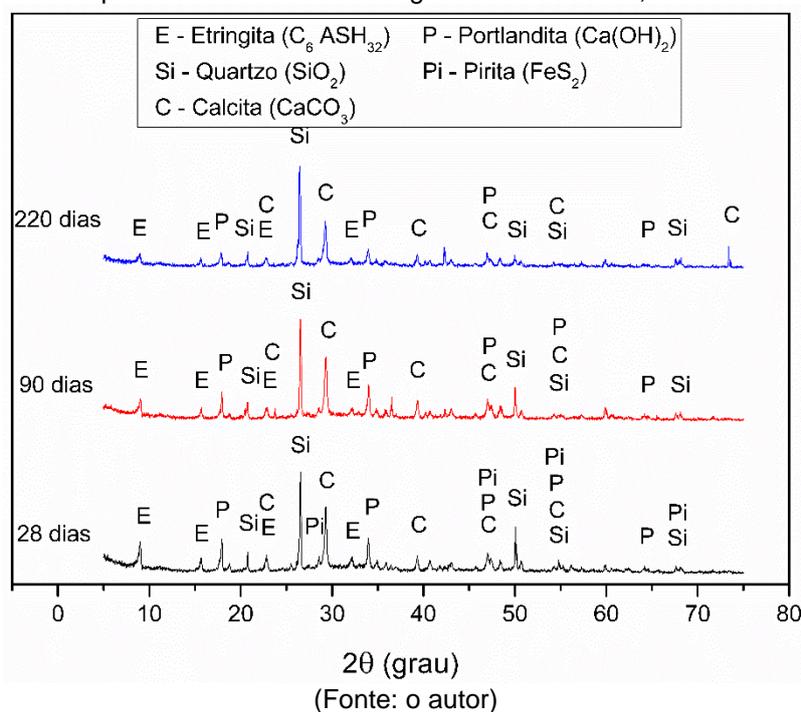
A Figura 68 apresenta as análises de DRX referentes as argamassas compostas pelo agregado Pirita, onde foi possível ser identificada a presença de pirita, recorrente da constituição dos agregados. Nesta análise não foi identificada a ocorrência de gipsita, mesmo sendo observadas nas análises por FEG, fato que pode ser explicado pela maior proporção de outras fases que minoram a proporção da fase gipsita.

Figura 67 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.



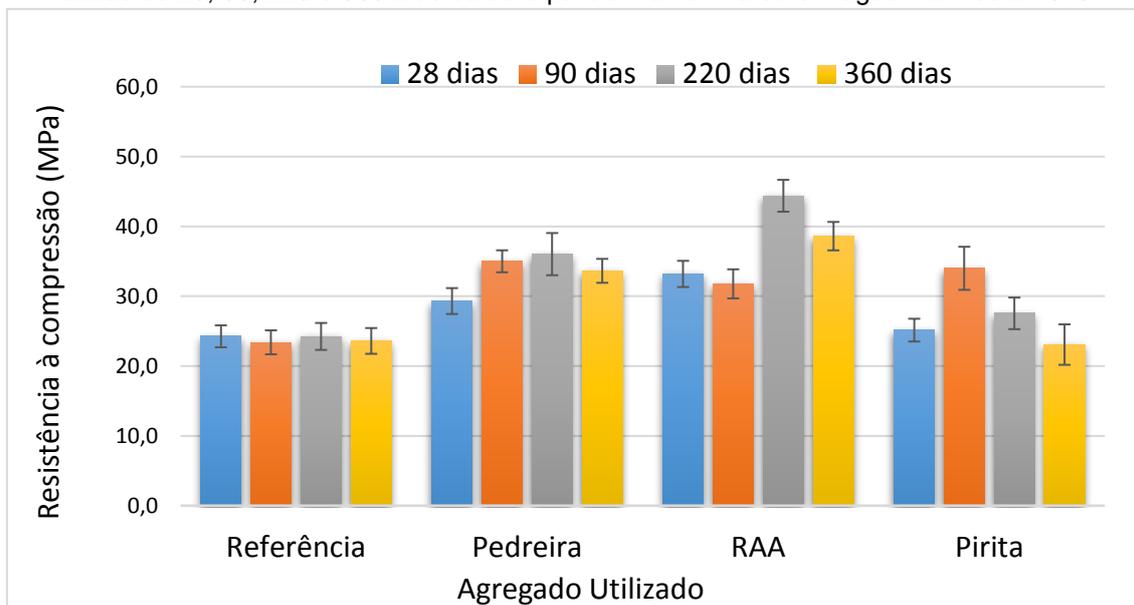
(Fonte: o autor)

Figura 68 - Difratoogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 28,90 e 220 dias.



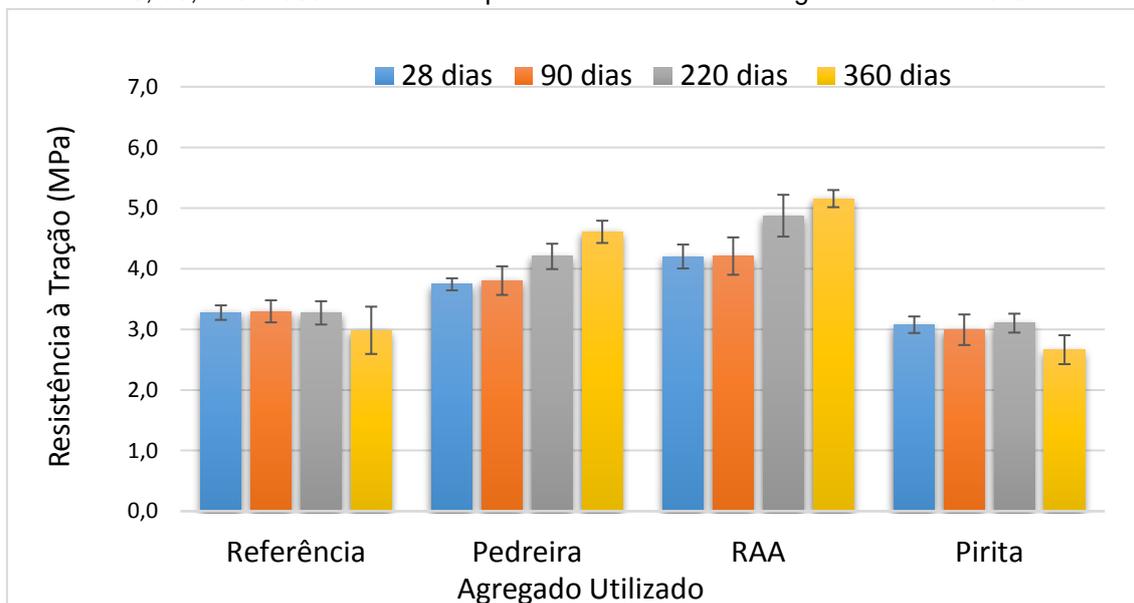
As Figura 69 e Figura 70 apresentam respectivamente os resultados de resistência à compressão e à tração por compressão diametral dos corpos de prova cilíndricos confeccionados com os agregados propostos pelo estudo mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C. Nas Tabela 13 e Tabela 14, foram apresentados os tratamentos estatísticos para os valores obtidos entre idades de controle.

Figura 69 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C.



(Fonte: o autor)

Figura 70 - Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias de cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C.



(Fonte: o autor)

Tabela 13 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

Agregados	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Referência	A	A	A	A
Pedreira	A	BCD	CD	D
RAA	A	A	BC	C
Pirita	A	B	AC	A

Tabela 14 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à tração por compressão diametral dos corpos de prova de concreto.

Agregados	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Referência	A	A	A	A
Pedreira	A	A	B	C
RAA	A	A	BC	C
Pirita	A	AB	A	B

Quanto aos agregados Referência, foi possível observar que os valores de resistência à compressão e tração por compressão diametral das argamassas não apresentam variações significativas no decorrer das idades de controle.

As resistências à compressão das argamassas com o agregado Pedreira (Figura 69) demonstram que ocorreu um aumento significativo entre a idade de controle inicial de 28 e 90 dias de cerca de 16,3%, sendo que não ocorreram alterações nas demais idades. Este fator pode ter ocorrido pela influência dos sulfetos contaminantes presentes neste agregado assim como pela reação álcali-agregado. No caso da cura parcialmente imersa, este comportamento inicial demonstra que uma interação maior com o oxigênio do ar, catalizador do ataque por sulfatos, juntamente com a cura térmica, intensificaram a reação inicial de oxidação dos sulfetos e formação dos cristais de etringita, gipsita e thenardita.

Goto et al., (2017), identificou comportamento semelhante de aumentos de resistência à compressão de concretos pelo refinamento de poros devido a ocorrência dos sais de sulfatos gipsita e thenardita, concomitantemente. O agregado Pedreira também apresenta reatividade aos álcalis do cimento, mas acredita-se que pelo fato de que esta reação tem a tendência um período de dormência maior que o ataque por sulfatos os seus efeitos podem ter influenciado principalmente nas idades finais.

As resistências à tração por compressão diametral dos corpos de prova com agregado Pedreira (Figura 70), apresentaram comportamento de crescimento gradativo durante as idades de controle, onde entre as idades de 28 e 90 dias não houve alteração significativas das resistências à tração, com um posterior aumento aos 220 dias de 9,5%, denotando que a reação dos sulfetos e entre álcalis e agregados podem ter iniciado nesta fase, assim como pôde ser observado nos ensaios de expansões das barras de argamassa, onde nestas idades o comportamento da curva de expansão foi ascendente. Entre as idades

de 220 e 360 dias houve um aumento na resistência à tração de cerca de 6,8%, referente aos processos anteriormente citados. Irassar (1990), estudando a influência do ataque por sulfatos sobre a resistência à flexão, observou os mesmos comportamentos de aumento inicial de resistências à tração, com posteriores quedas em idades mais avançadas.

As resistências à compressão referentes ao agregado RAA (Figura 69), apresentaram um período inicial de dormência, com um posterior incremento de cerca de 28% na resistência entre as idades de 90 e 220 dias. Esse incremento ocorreu basicamente pelos processos de colmatação de fissuras ou de tamponamento de poros na zona de transição, que diminui a suscetibilidade a propagação de defeitos preexistentes do processo de cura natural das argamassas. Entre as idades de 220 e 360 dias ocorreu uma diminuição da resistência de 13%, sendo que este fator pode ter ocorrido pela intensificação das reações de formação de gel álcali-sílica que geram tensões internas nas peças de matriz cimentícia.

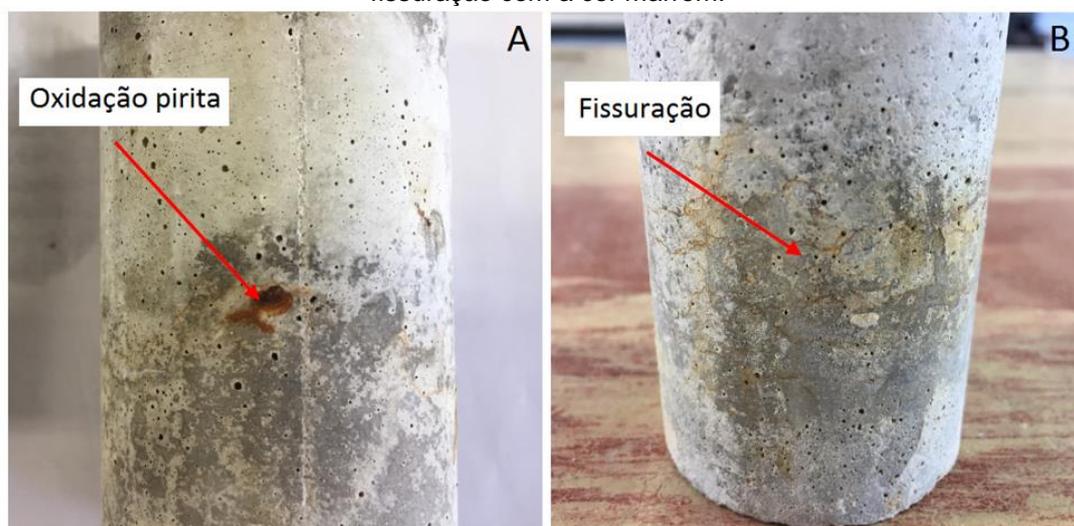
As resistências à tração das argamassas com o agregado RAA (Figura 70) apresentaram resultados semelhantes nas idades de controle de 28 e 90 dias, sendo que tal comportamento ocorreu pelo período inicial de dormência da reação álcali-agregado.

Entre as idades de 90 e 360 dias, houve um incremento de cerca de 19,2% da resistência à tração, sendo que este aumento se deve basicamente aos processos de formação de gel álcali-sílica nas interfaces entre agregado e pasta de cimento, a qual é o ponto de fragilidade dos compósitos cimentícios. Este aumento de resistência à tração corroborou com os ensaios de variação dimensional das barras de argamassa para as mesmas condições, sendo que ocorreram apenas expansões nestas idades além de uma tendência a linearidade dos resultados de expansão.

Quanto ao agregado Pirita (Figura 69), foi possível observar que ocorreu um aumento de resistência a compressão de cerca de 26% entre as idades de controle de 28 a 90 dias. É preciso salientar que a cura parcialmente imersa é o meio mais propício para o ataque por sulfatos, visto a disponibilidade de oxigênio e umidade para a oxidação dos sulfetos.

Após o acréscimo inicial entre as idades de 28 e 90 dias, ocorre uma perda de resistência à compressão de 32,1% entre as idades de 90 e 360 dias, podendo atribuir isto à intensificação da formação de cristais de sulfetos gerando tensões internas na matriz cimentícia. A Figura 71 apresenta dois corpos de prova que evidenciam a ocorrência do ataque por sulfatos, onde na Figura 71(a) ocorreram manchas superficiais de cor marrom, características da oxidação dos agregados e da formação dos óxidos e hidróxidos de ferro assim como evidenciado por Hasparyk et al. (2003) e Lima (2009). A Figura 71(b) demonstra a formação de fissuras na região de interface entre a água e ambiente, onde os processos de molhagem e secagem intensificaram os processos de fissuração pela condição ideal de umidade e oxigenação constantes assim como pelo efeito parede, onde a constante absorção e perda de água pelos poros e capilares fazem com que ocorram tensões de tração nestes vazios pela ocorrência de forças de Van der Waals entre as suas paredes. Esta fissuração explica a diminuição de resistências mecânicas dos corpos de prova.

Figura 71 – Corpos de prova de argamassa constituídos pelo agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água a 40 °C aos 360 dias: (a) mancha pela oxidação dos sulfetos; (b) fissuração com a cor marrom.



(Fonte: o autor)

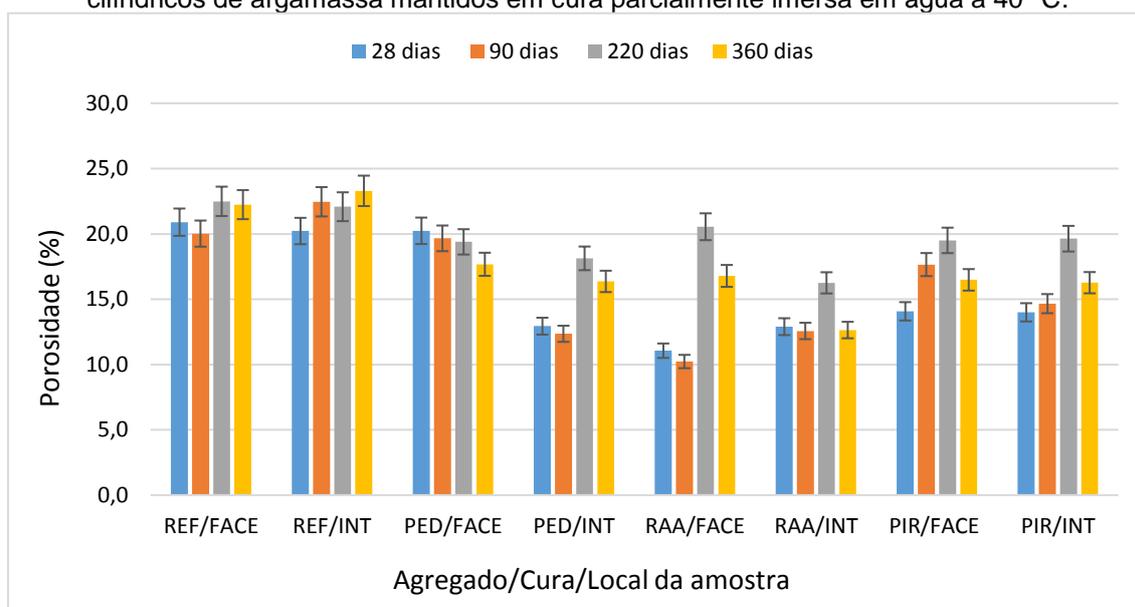
Os resultados de resistência à tração dos corpos de prova constituídos com o agregado Pirita (Figura 70), não apresentaram alterações significativas aos 220 dias. As resistências inalteradas ocorreram pela colmatação de poros e preenchimento de fissuras além da formação de tensões internas no material

devido a formação destes produtos, o que faria com que um processo anulasse o outro concomitantemente.

Aos 360 dias ocorreu um decréscimo no valor da resistência à tração de cerca de 12,9%, sendo que este fator pode ser explicado justamente pela intensa formação de cristais de sulfetos com a geração de tenções internas e fissuras no entorno dos agregados, criando pontos mais suscetíveis a propagação de trincas e com conseqüente enfraquecimento do material.

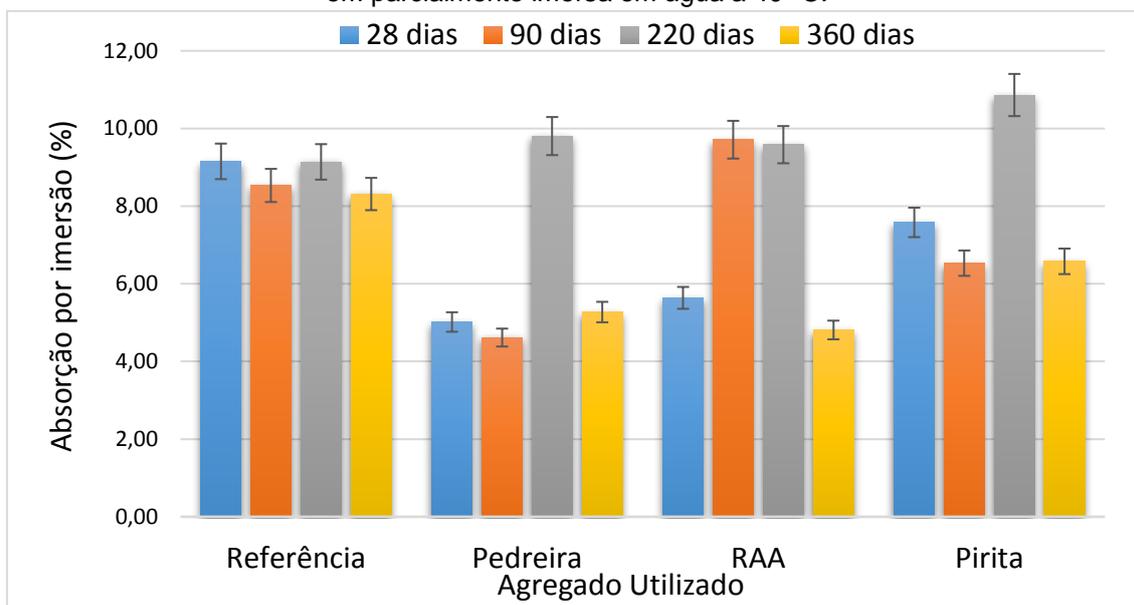
As Figura 72, Figura 73 e Figura 74 apresentam respectivamente os resultados de absorção por imersão total, absorção por capilaridade e porosidade dos corpos de prova em cura parcialmente submersa em água mantida a 40 °C.

Figura 72 – Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.



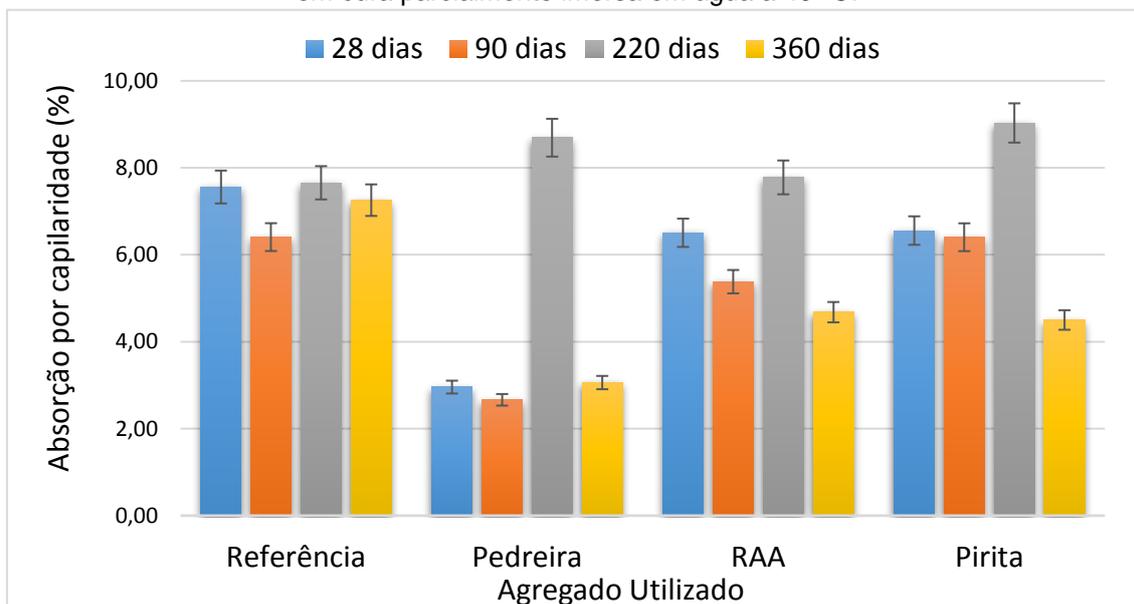
(Fonte: o autor)

Figura 73 - Absorção por imersão total de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em parcialmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Figura 74 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.

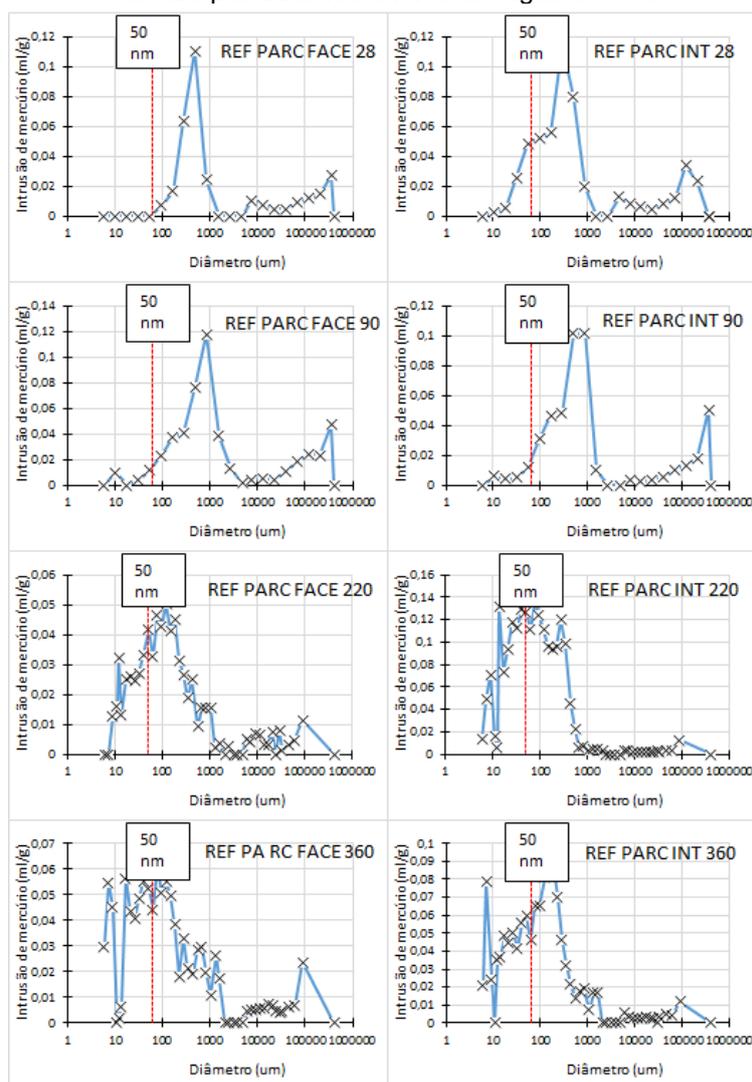


(Fonte: o autor)

As Figura 72 e Figura 73 apresenta as porosidades da face externa e interna das argamassas de referência em cura parcialmente imersa, as quais apresentaram resultados análogos, onde não ocorreram variações significativas no decorrer das idades de controle devido a inércia deste agregado.

A Figura 74 apresenta as absorções por capilaridade dos corpos de prova de referência, onde foi possível ser observada uma diminuição de cerca de 16,31% entre as idades de 28 e 90 dias, sendo esta queda atribuída a possível dessecação das fases expostas a atmosfera que até os 28 dias ainda estavam totalmente submersos no processo de cura em solução saturada de cal. Após os 220 dias ocorreu um aumento de cerca de 16,31% da absorção capilar pelo processo de hidratação contínua dos produtos do cimento, sendo que esta forma de cura se caracteriza por uma zona de molhagem e secagem constante com a interface entre água e ar. Os resultados de distribuição de tamanho de poros por porosimetria de intrusão de mercúrio estão apresentados na Figura 75.

Figura 75 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência, mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Verifica-se similaridade na distribuição de diâmetro de poros das porções interna e da face externa, sendo que a partir da idade de 220 dias ocorreu uma variação no tamanho de poros característico tanto da face interna quanto externa dos corpos de prova, demonstrando que com o passar do tempo os microporos podem ser mais incidentes devido a lixiviação de fases solúveis comuns nas argamassas.

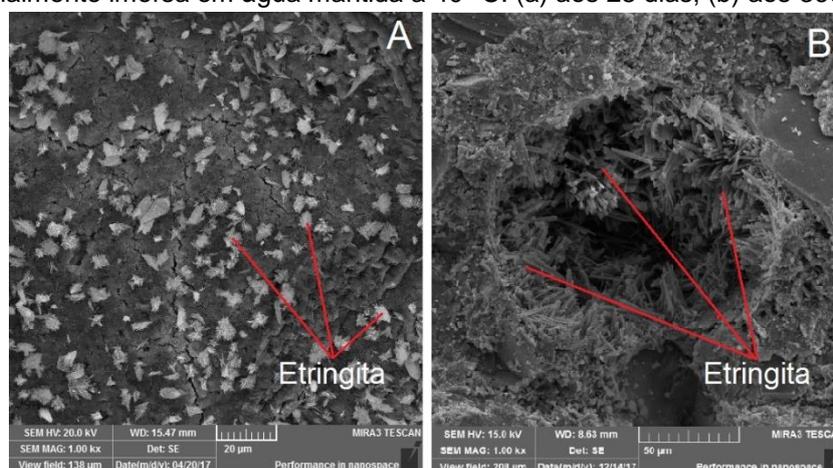
As absorções por imersão referentes ao agregado Pedreira (Figura 73) demonstram a ocorrência de ações deletérias características de ataque por sulfato e reação álcali-agregado. Até a idade de 90 dias não ocorreram variações significativas nas absorções, sendo que esta fase pode ser característica do tempo de dormência das reações como apresentado por Ouyang et al., (2014), Hoppe et al., (2015) e Pereira et al., (2016), onde os sulfatos podem estar em processo de formação e preenchimento de poros e fissuras, assim como a reação álcali-agregado também apresenta um período inicial de dormência como apresentado por Yurtdas (2014). A variação inicial de resistência à compressão deste agregado, sem alteração das porosidades neste período, pode indicar que as reações entre sulfetos e agregados reativos afetam primeiramente a zona de transição, por um processo de colmatação de microporos acarretando em ganho de resistência mecânica.

A partir da idade de 220 dias ocorreu um aumento significativo das absorções por imersão de cerca de 52,9%, podendo atribuir este comportamento ao processo de formação de fissuras decorrentes de tensões causadas por géis característicos da reação álcali-agregado, fato já observado em outros trabalhos como o de Yurtdas (2014), assim como tensões causadas pelo processo de oxidação dos sulfetos e formação de cristais de sulfatos como observado no trabalho de Pereira (2015).

As absorções por capilaridade referente ao agregado Pedreira (Figura 74), apresentaram comportamento análogo às absorções por imersão, onde ocorreram picos de absorção e quedas gradativas, demonstrando que a reação álcali-agregado tem ocorrido conjuntamente com o ataque por sulfatos, formando produtos expansivos que colmatam e refinam os poros capilares além de atribuir tensões internas ao material e consequentes fissuras. A absorção

capilar mostrou-se mais sensível a presença dos contaminantes, visto que entre as idades iniciais de 28 e 90 dias ocorreu uma diminuição de 69,3%, com um posterior aumento semelhante de mesma proporção aos 220 dias, e uma queda de 64,7% até a idade de 360 dias. A Figura 76 demonstra este processo de colmatagem e refinamento de poros, no decorrer das medidas referentes a idade de 28 e 360 dias. Na Figura 76 (a) são apresentados pequenos cristais de etringita dentro de um poro, e na Figura 76 (b) pode-se observar um poro totalmente colmatado por cristais de etringita, demonstrando justamente o comportamento referido nos ensaios de absorção.

Figura 76 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C: (a) aos 28 dias; (b) aos 360 dias.



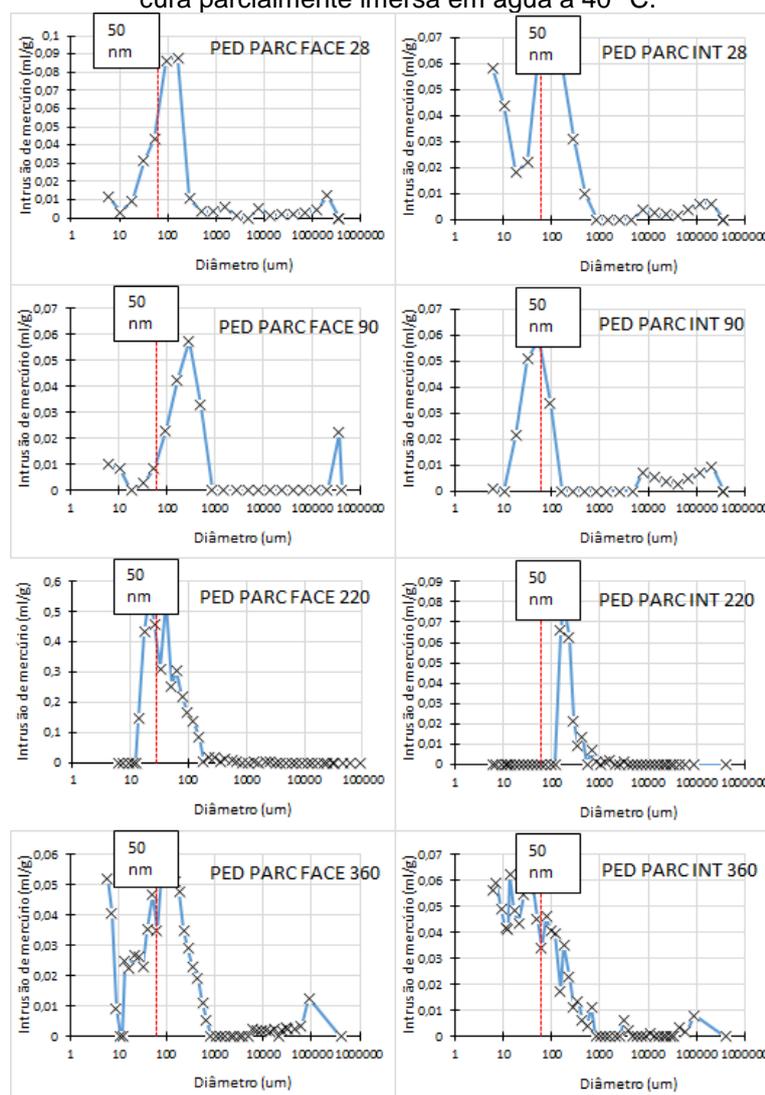
(Fonte: o autor)

As porosidades das argamassas com agregado Pedreira (Figura 72) apresentaram uma diferença significativa entre os resultados da face externa e porções internas, demonstrando que os fatores externos como oxigenação influenciam nos processos de cura. As porosidades da face externa apresentaram uma queda gradativa, com variação significativa apenas na idade de 360 dias de cerca de 12,3% em relação ao valor inicial. Este comportamento, em comparação com os de absorção, remetem a constante formação de fases expansivas e colmatagem de poros, sendo que na face externa os sintomas do ataque por sulfatos são potencializados devido maior disponibilidade de oxigênio livre.

As porosidades referentes a porção interna demonstraram que as variações dos processos de degradação são mais sensíveis nesta condição,

onde após valores iniciais de 28 e 90 dias sem variação, ocorreu um aumento de 50,5% aos 220 dias, mantendo-se sem alterações significativas até os 360 dias. As elevações das porosidades demonstram uma possível ocorrência de fissuras causadas pelos dois processos devido às tensões de tração gerada pelos produtos das reações, assim como abordado por Pereira (2015), onde os sulfatos causam variações similares sobre as absorções e Yurtdas (2014) onde o aumento das absorções são referentes a RAA. As distribuições de tamanho de poros referentes agregado Pedreira estão dispostas na Figura 77, onde ficou explícita a ocorrência de variações entre as amostras de face e internas assim como nas idades de controle.

Figura 77 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros da face externa demonstraram que, até a idade de 90 dias, ocorreu um período de dormência de ambas as manifestações patológicas, assim como evidenciado nos ensaios de absorção. Alterações significativas no diâmetro dos poros foram percebidas apenas a partir da idade de 220 dias, onde ocorreu uma diminuição significativa dos macroporos acima de 1,0 mm, demonstrando que ocorreu um refinamento destes poros devido basicamente a formação de cristais de sulfato.

A partir da idade de 360 dias ocorreu uma maior proporção de poros de diâmetros maiores que 1,0 mm assim como poros inferiores a 50 nm, demonstrando que ocorreu um aumento gradativo de fissuras de maior magnitude assim como a formação de microfissuras, sendo que em ambos os casos isto ocorre pela geração de tensões de tração devido a formação de fases expansivas como os géis da RAA e cristais do ISA. Estes comportamentos podem ser observados nas microscopias de 360 dias, onde na Figura 78(a) fica evidente em uma porção de uma partícula de agregado que apresentou reatividade aos álcalis do cimento formando microporos, e a Figura 78(b) onde a formação de cristais de sulfetos geram tensões e conseqüentes fissuras de magnitudes maiores.

Figura 78 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) agregado reativo; (b) sulfetos dentro de poro.



(Fonte: o autor)

As absorções por imersão das argamassas com agregado RAA (Figura 73), apresentam um aumento significativo de 41,9% entre as idades de 28 e 90 dias, sendo que este comportamento se repete aos 220 dias, apresentando uma

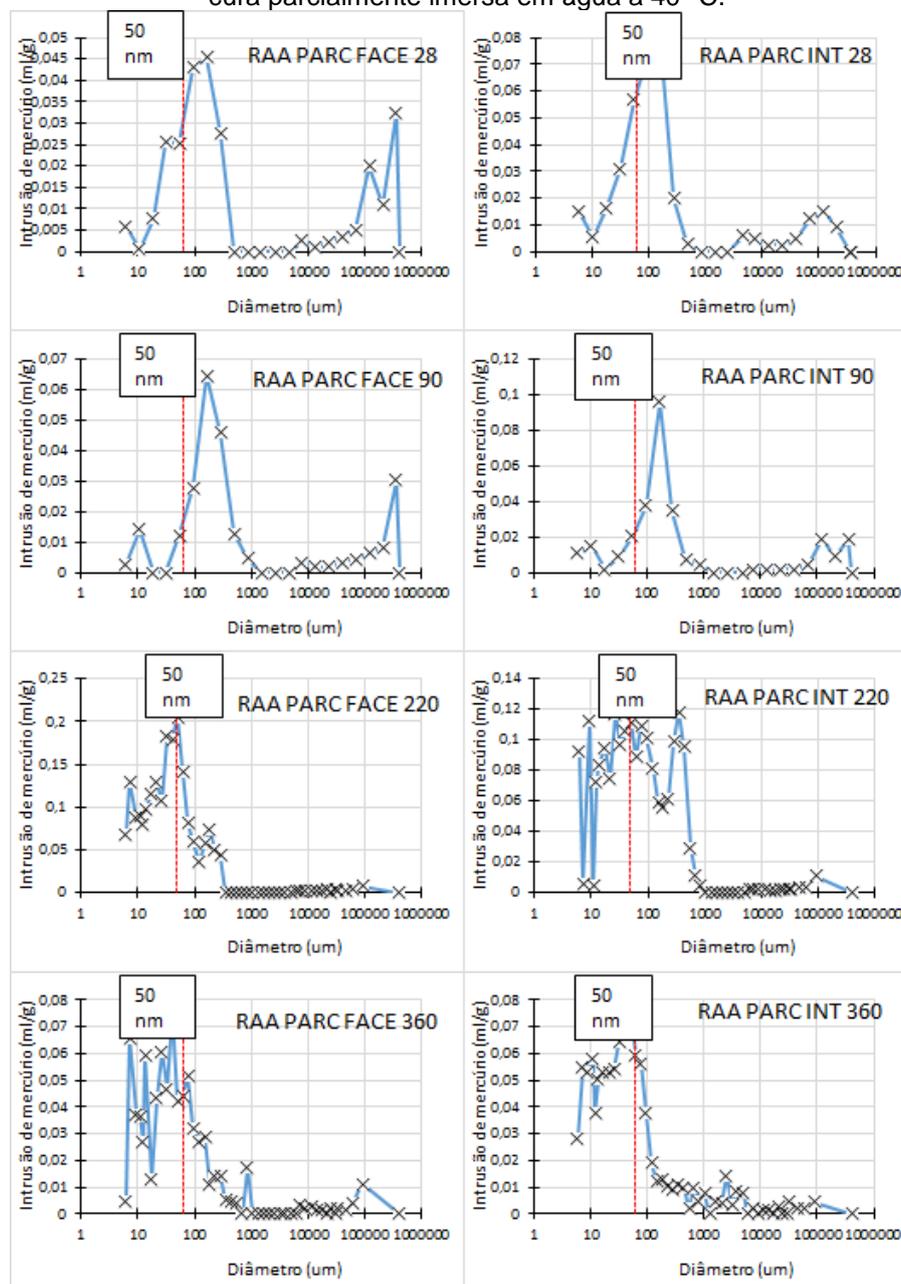
diminuição de 49,8% aos 360 dias. Este comportamento demonstrou a ocorrência da reação álcali-agregado, onde após um período de dormência, as reações formam poros pela dissolução de fases reativas do agregado assim como pela geração de fissuras devido à expansão dos produtos gerados, sendo ainda demonstrada a ocorrência da colmatação de poros pela diminuição da absorção.

A absorção por capilaridade dos corpos de prova com o agregado RAA apresenta um comportamento análogo ao observado nos resultados de absorção por imersão, ocorrendo uma variação contínua. Entre as idades de 28 e 90 dias ocorreu uma diminuição de 17,4% com um posterior aumento de 30,8% aos 220 dias, com uma diminuição 39,8% aos 360 dias. Essas variações de absorção demonstram a constante formação de poros capilares, pelos processos de refinamento pela formação de géis da RAA assim como a possível formação de microfissuras pelas tensões de tração na matriz cimentícia. Resultados similares foram observados no trabalho de Yurtdas (2014), onde a reação álcali-agregado alterou as absorções pela colmatação e refinamento de poros assim como pela formação de fissuras visíveis.

As porosidades referentes ao agregado RAA (Figura 72), apresentaram valores análogos para a face externa assim como para as porções internas dos corpos de prova, sendo que em ambos os casos as duas primeiras idades de controle não apresentaram alterações significativas, se caracterizando pelo período de dormência das reações. Para as porosidades da face externa ocorreu um aumento significativo de 50,5% a partir dos 220 dias, com uma diminuição significativa de 18,4% aos 360 dias. Para as porções internas ocorreu um aumento significativo da porosidade aos 220 dias de 22,7%, com uma posterior diminuição de mesma proporção aos 360 dias. Este comportamento se assemelha aos observados nas absorções por imersão e capilaridade, corroborando para as afirmações de formação de produtos referentes a reação álcali-agregado.

A Figura 79 apresenta os resultados de diâmetro de poros por intrusão de mercúrio das amostras confeccionadas com o agregado RAA.

Figura 79 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros referentes ao agregado RAA apresentaram semelhanças visíveis entre as amostras da face externa e porções internas dos corpos de prova, ficando evidente que os poros de diâmetros maiores que 1,0 mm reduziram-se durante as análises, com um incremento da proporção dos poros com diâmetros menores que 50 nm, os quais não influenciam em absorções de fluidos e resistências mecânicas, como apresentado por Mehta e Monteiro (2008).

Após um período de inércia das amostras da face externa, aos 220 dias ocorreu um aumento significativa da proporção de poros de 50 nm em detrimento dos demais, demonstrando que a RAA está ocorrendo nas faces entre agregados e pasta de cimento principalmente em poros de menor dimensões. Aos 360 dias, ocorreu um aumento da proporção de poros menores que 50 nm assim como superiores a 1,0 mm, demonstrando que a reação gerou produtos que podem ter colmatado estes poros assim como gerado fissuras decorrentes da expansão destes produtos.

As amostras da porção interna apresentaram as mesmas características de dormência da RAA nas duas primeiras idades, sendo que aos 220 dias pode ser observada um aumento de poros próximos a 50 nm, demonstrando que as reações têm ocorrido nas faces entre agregados e pasta nesta faixa de diâmetros. Aos 360 dias ocorreu uma diminuição significativa da proporção de poros inferiores a 50 nm, demonstrando que os produtos da reação estejam colmatando estes poros.

As porosidades das argamassas com o agregado Pirita (Figura 72), apresentaram valores análogos tanto para as amostras da face externa tanto para as da porção interna dos corpos de prova. Para a face externa ocorreu um aumento gradativo de 27,7% até a idade de 220 dias, com uma diminuição de 15,4% aos 360 dias. Este comportamento demonstra a formação de fissuras decorrentes do ataque por sulfatos, visto o aumento gradativo das porosidades, onde após este estágio inicial ocorre a colmatação dos vazios por cristais de sulfatos. Para as amostras internas, nas duas primeiras idades não ocorreram alterações significativas nas porosidades das argamassas, demonstrando a influência da oxigenação para o avanço das reações com os sulfetos. Aos 220 dias ocorreu um aumento de 25,0% com uma posterior diminuição aos 360 dias de 15,8%, demonstrando que ocorreu uma intensificação da formação de cristais de sulfatos com um conseqüente tamponamento de poros pelos produtos das reações.

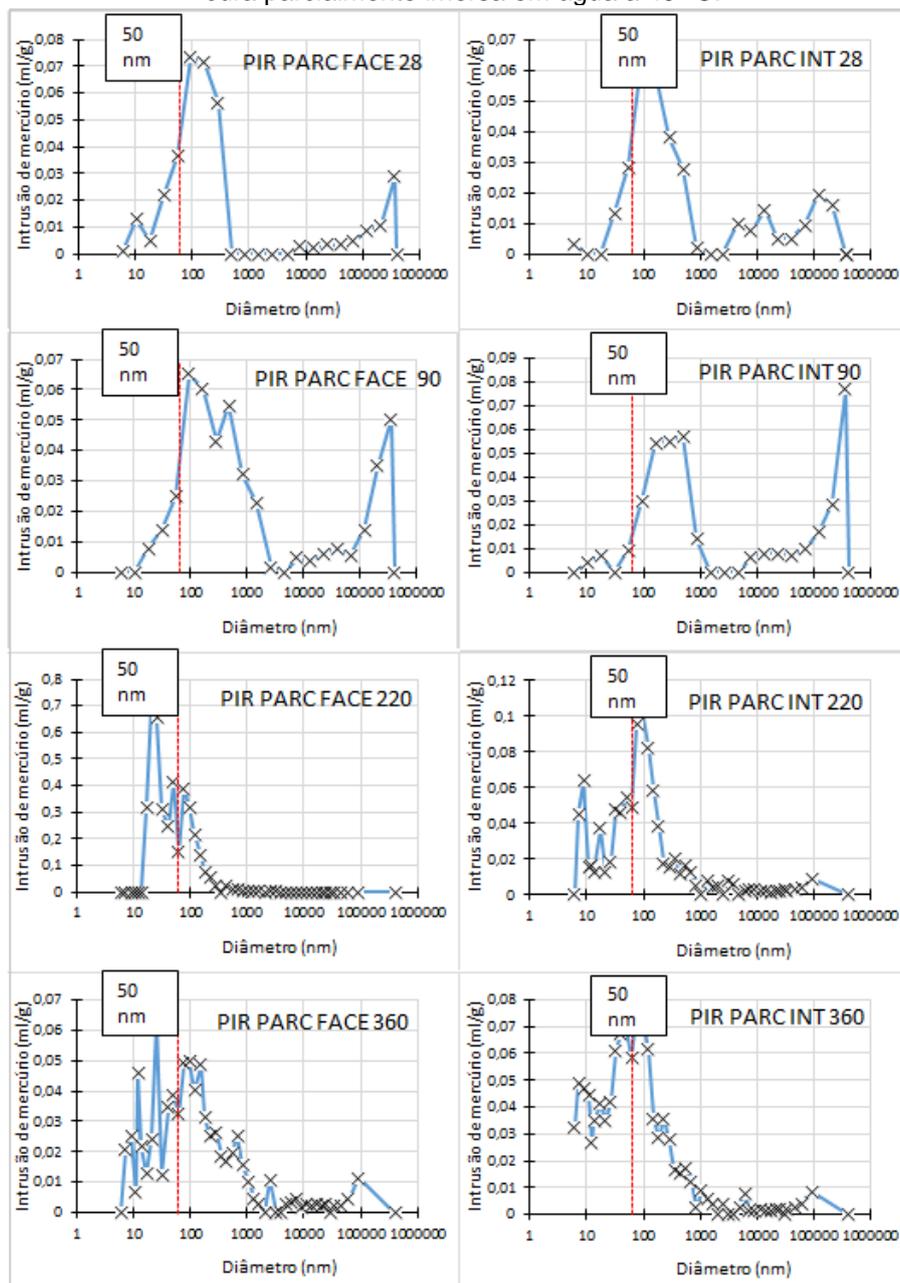
A absorção por imersão das argamassas Pirita (Figura 73), apresentaram um comportamento inicial de dormência quanto ao processo de ataque interno por sulfatos, visto que ocorreu uma pequena variação de 13,8% demonstrando que pode ter ocorrido a formação, em pequena quantidade, de

produtos da oxidação dos sulfetos e formação de cristais de sulfato. Aos 220 dias ocorreu um aumento de 39,9% das absorções, podendo atribuir isto ao processo de fissuração causado pela formação de cristais de sulfatos que causam tensões nos poros. Aos 360 dias ocorreu uma diminuição na absorção de cerca de 39,4% decorrente da colmatação de poros e fissuras.

As absorções por capilaridade referente ao agregado Pirita (Figura 74) apresentaram um comportamento inicial análogo aos de absorção por imersão, onde as duas primeiras idades de controle apresentam dormência das reações dos sulfetos. Aos 220 dias ocorreu um aumento de 29,1% das absorções demonstrando que houve um aumento da proporção de poros capilares devido a formação de cristais de sulfatos. Aos 360 dias ocorreu uma queda de 50,2% no valor de absorção capilar, onde a formação de cristais de sulfatos provocou fissuras, interrompendo os vasos capilares assim como os tamponando.

A Figura 80 apresenta os resultados de diâmetro de poros para as argamassas com o agregado Pirita em sua composição.

Figura 80 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura parcialmente imersa em água a 40 °C.



(Fonte: o autor)

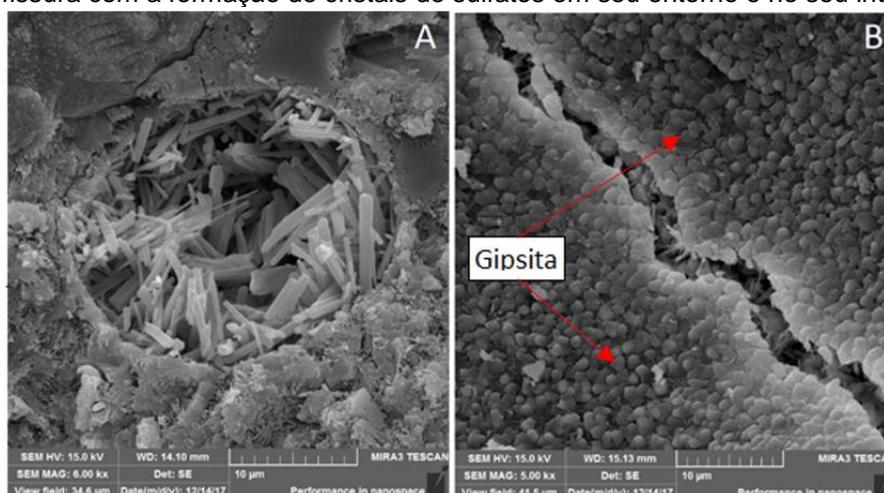
Os diâmetros de poros maiores que 1,0 μm , referentes a face externa, apresentaram um aumento significativo aos 90 dias, demonstrando que as reações de oxidação dos sulfatos e formação de cristais de sulfetos ocorreram desde o início do processo de cura, mesmo existindo um período de dormência inicial para as demais análises. Para a idade de 220 dias os poros com diâmetro superiores a 50 nm apresentaram uma redução significativa, característica do processo de refinamento de poros pela formação de cristais de etringita e gipsita.

Aos 360 dias ocorre um aumento de poros com diâmetros maiores que 50 nm, processo referente a formação e incrementos de fissuras. Para as porções internas dos corpos de prova ocorreu o mesmo processo durante as idades de medida, demonstrando que a cura parcialmente submersa em água proporcionou as mesmas características de cura, muito provavelmente pela face de molhagem e secagem que intensifica os processos de manifestações patológicas, como o ataque por sulfatos.

Na Figura 81 estão apresentadas as análises de microscopias demonstrando que o processo de colmatção e formação de fissuras ocorrendo conjuntamente, sendo que na Figura 81(a) é demonstrado um poro totalmente colmatada por cristais de sulfato e na Figura 81(b) uma fissura com pequenos cristais de sulfatos já sendo formados em seu interior.

A Figura 81(b) ainda apresenta o processo característico da formação de cristais de gipsita, que formam uma rugosidade superficial em forma de esferas cristalizadas, fato também observado por Pereira (2015) em seu trabalho quando da adição de sulfetos minerais em substituição ao agregado de referência. Essa ocorrência de formação de gipsita aos 360 dias se deve a diminuição da disponibilidade de aluminatos na solução de poros das argamassas no decorrer do tempo, visto que estas fases são mais estáveis que as formadas por cálcio, como a portlandita, que liberam cálcio para os poros quando passam por dissolução e propiciam a formação de cristais de gipsita.

Figura 81 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura parcialmente imersa em água mantida a 40 °C aos 360 dias: (a) poro colmatado por sulfatos; (b) fissura com a formação de cristais de sulfatos em seu entorno e no seu interior.



(Fonte: o autor)

4.3.1 Considerações sobre as análises feitas acerca da cura parcialmente imersa em água mantida a 40°C

Após o monitoramento das barras de argamassa durante 360 dias de cura, foi possível observar que aquelas com agentes patológicos apresentaram expansões superiores as de referência assim como ocorrido na forma de cura totalmente imersa, demonstrando a influência da RAA e da ISA sobre as variações dimensionais. As barras com agregado Pirita apresentaram as maiores expansões, seguidas das barras com o agregado RAA e por fim as com Pedreira, demonstrando que para estes agregados a ISA apresenta maior velocidade e intensidade de reação, com a formação de cristais expansíveis de thenardita, etringita e gipsita na matriz de poros das argamassas identificados por microscopia, EDS e DRX. É importante salientar que nesta forma de cura não foi possível isolar e identificar fases cristalinas do gel característico da reação álcali-agregado no agregado RAA por DRX, além de não ser notada a formação de fases amorfas pela estabilidade do halo amorfo.

As resistências mecânicas demonstram que a reação álcali-agregado, pela colmatação de poros pelos géis ricos em álcalis e cálcio na zona de transição, tem a capacidade de adicionar proporções maiores de resistências no decorrer do tempo, fato que fica evidente na comparação dos resultados dos agregados RAA e Pedreira em relação ao agregado Pirita. O agregado Pedreira ainda apresentou uma queda de resistência à compressão aos 360 dias, a qual pode ser explicada pela intensificação da ISA devido a maior oxigenação proporcionada pela cura parcialmente imersa. As resistências a compressão do agregado pirita apresentaram um pico aos 220 dias com uma queda aos 360, fato que juntamente com as análises visuais, microscopia, EDS e DRX demonstram a ocorrência do ataque por sulfatos no refinamento de poros e formação de fissuras pelas tensões decorrentes dos cristais de etringita e gipsita. As resistências a tração dos corpos de prova com agregado Pirita apresentaram uma queda aos 360 dias, comportamentos que demonstram a constante colmatação e fissuração dos corpos de prova mais relevantes para a tração.

As porosidades e absorções por imersão e capilaridade dos corpos de prova com agregado Pedreira, RAA e Pirita apresentaram resultados análogos onde foram observados picos aos 200 dias e posteriores quedas até a idade

final. Para os agregados Pedreira e Pirita este aumento pode ser atribuído a fissuração produzida pela formação de cristais expansivos de sulfatos, com a posterior colmatação e refinamentos pelos mesmos, sendo que no agregado Pedreira ainda pode ter ocorrido pela dissolução de agregados e formação de fases deletérias decorrentes da reação álcali agregado. O agregado RAA apresentou mesmo comportamento que os demais, podendo ser atribuída a reatividade dos agregados a presença de intercrescimento mirmequíticos e extinção ondulante dos silicatos.

Quanto ao diâmetro de poros das argamassas, foi possível observar que as compostas pelo agregado Pedreira e Pirita apresentaram uma diminuição dos poros acima de 1,0 mm aos 220 dias, retornando a crescer aos 360 dias, fato que pode ser explicado pela fissuração das argamassas e posterior colmatação. Os diâmetros de poros das argamassas com o agregado RAA apresentaram um aumento da proporção de poros próximos a 50 nm, devido a dissolução e reatividade das faces dos agregados pela reação álcali-agregado.

O agregado Pedreira apresenta tanto RAA quanto ISA concomitantemente, sendo que as resistências à compressão se caracterizaram pela ocorrência de ataque por sulfatos com aumentos gradativos das resistências. Já a resistência à tração nitidamente se assemelhou ao comportamento do agregado RAA, com aumentos mais expressivos e gradativos decorrentes da colmatação de poros da zona de transição. As porosidades da face externa apresentaram um comportamento inicial característico da ISA, sendo que a constância nas idades finais se caracteriza pela RAA e ISA conjuntamente. O comportamento das porções interna se assemelhou tanto ao agregado RAA quanto ao Pirita, demonstrando a ocorrência de ambas as reações. As absorções por imersão e por capilaridade se assemelharam as observadas nos agregados RAA e Pirita, com significativos aumentos aos 220 dias e reduções nas últimas idades, sendo que para a cura parcialmente imersa ambas as manifestações patológicas se desenvolvem conjuntamente com os mesmos picos característicos. A análise dos diâmetros de poros deixa evidente a ocorrência de ambas as reações, onde o incremento de microporos refere-se a ocorrência da RAA na face dos agregados, e refinamento e surgimento de macroporos a ISA.

A forma de cura parcialmente imersa proporcionou uma intensificação do ataque por sulfatos, visto as análises macroestruturais e químicas, assim como a fissuração aparente dos corpos de prova na região de interface com a água e oxidação da pirita. Quanto a reação álcali-agregado, a forma de cura parcialmente imersa demonstrou que as reações ocorreram na interface com a água da mesma forma que na cura imersa, visto as intensidades das alterações de resistências mecânicas, porosidades e absorções.

4.4 Análise dos corpos de prova em cura ambiente natural

A Figura 82 apresenta as barras de argamassa confeccionadas com os diferentes agregados e mantidas em cura ambiente, onde as barras confeccionadas com o agregado Pirita apresentaram pontos característicos da oxidação dos sulfetos presentes em sua constituição e formação de compostos com tonalidade marrom, resultantes da formação de óxidos e hidróxidos de ferro, como apresentado na Figura 83.

Figura 82 - Barras de argamassa aos 360 dias de cura ambiente.



(Fonte: o autor)

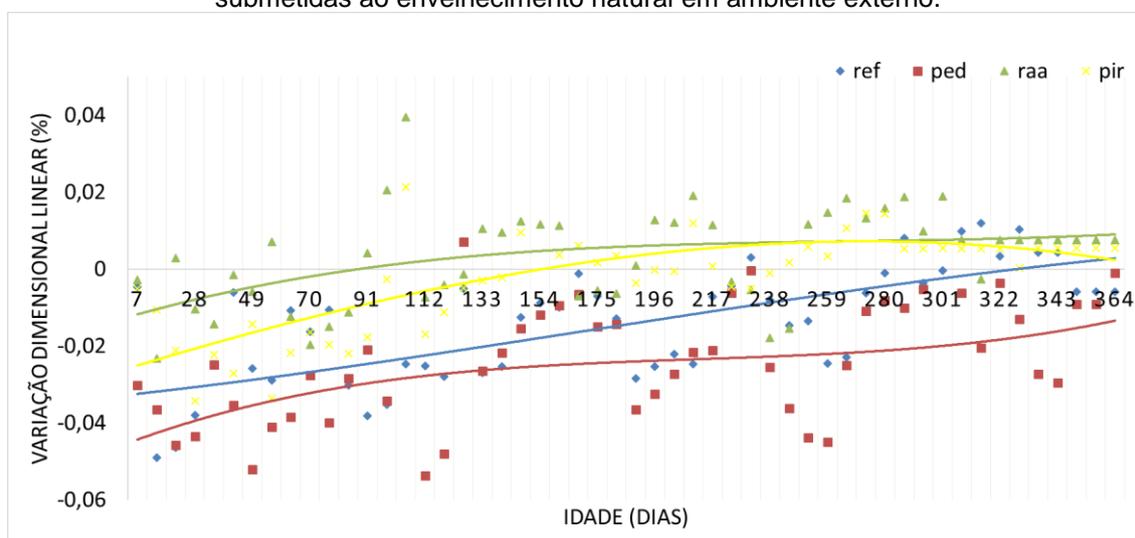
Figura 83 – Barras de argamassa confeccionadas com agregado Pirita mantidas em cura totalmente submersa em água a 40 °C aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

Na Figura 84 estão apresentados os resultados de expansão linear relativa das barras de argamassa confeccionadas com os quatro tipos de agregados propostos, submetidas ao envelhecimento em condições naturais de exposição.

Figura 84 - Variação dimensional linear de barras de argamassa, com diferentes agregados, submetidas ao envelhecimento natural em ambiente externo.



(Fonte: o autor)

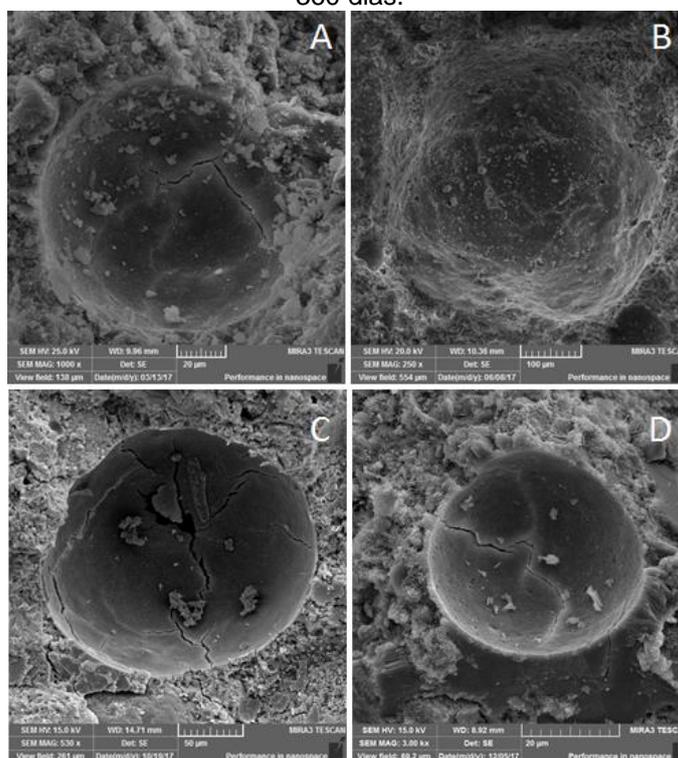
Os resultados de cura natural apresentaram maiores variações entre medidas subsequentes comparado aos demais tipos de cura, podendo-se atribuir isto principalmente a variação de temperatura e umidade em que estas

barras estão sujeitas no ato das leituras, visto que as barras permanecem sem controle sob os efeitos diretos do meio externo.

Ao observar-se o comportamento das argamassas verificou-se que em todos os casos estas apresentaram retração nas primeiras idades. Apesar deste desempenho similar em um primeiro momento, pode-se observar que as barras confeccionadas com os agregados Pirita e RAA apresentaram expansões no decorrer das medições, diferente das barras confeccionadas com os agregados de Referência e Pedreira, que após a retração inicial, apesar das variações, tenderam a estabilidade no seu comprimento.

As barras confeccionadas com o agregado Referência apresentaram retração desde as primeiras idades, demonstrando a tendência de valores positivos e estabilização das variações dimensionais. Por ser um agregado de origem natural composto basicamente de sílica cristalina não reativa aos álcalis isto ocorre devido a retração autógena e por secagem pela sazonalidade da hidratação por meio da água da chuva, sereno e variações de umidade relativa do ar. A Figura 85 apresenta a microestrutura as argamassas sem a presença de fases deletérias.

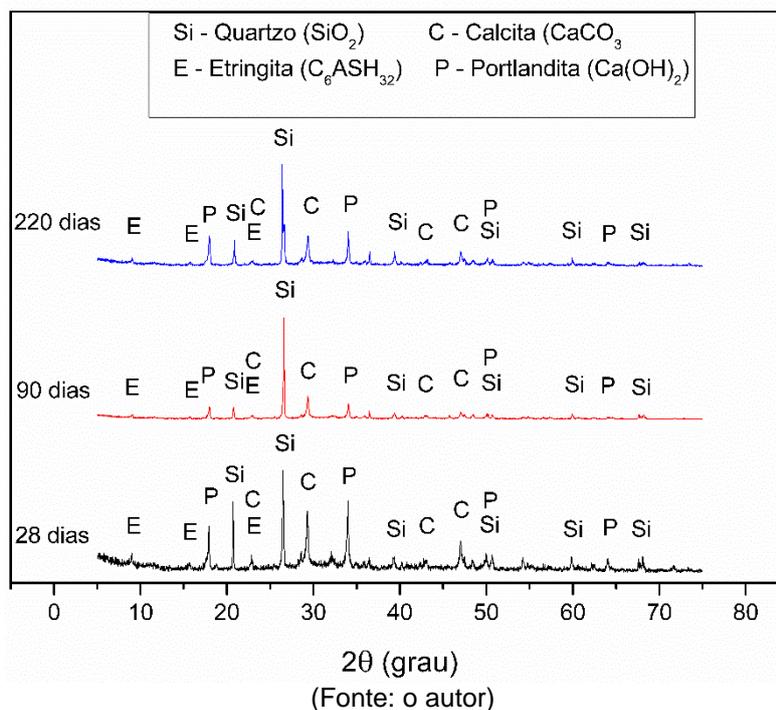
Figura 85 – Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura ambiente nas idades de controle: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 86 apresenta os difratogramas de raio x referentes aos corpos de prova com agregado Referência, os quais não apresentam a formação de fases deletérias, corroborando com a afirmação de inércia deste agregado e com os resultados de variação dimensional e de microscopia.

Figura 86 - Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.



Nos materiais cimentícios em cura ambiente atuam os processos de retração autógena e/ou por secagem em um primeiro momento. Na retração autógena ocorre a dessecação da pasta de cimento devido a utilização da água evaporável durante a hidratação do cimento, culminando na diminuição do volume total de sólidos e líquidos do material. O processo de retração por secagem é a dessecação dos cristais constituintes da pasta de cimento, além da perda de água capilar e adsorvida para o ambiente. Outro fator importante é o de auto dessecação dos cristais de etringita e gipsita, os quais apresentam água contida em sua composição que acarretam em retrações dimensionais (TAZAWA et al., 1995a; TAZAWA et al., 1995b; TAZAWA et al., 1995c; HUA et al., 1995; HUA et al, 1997; HELENE; ANDRADE, 2007, LOPES, 2011).

Após o endurecimento da matriz, ocorre como efeito principal o processo de entrada e saída de água livre nos poros e capilares, formando forças de Vander Waals entre as paredes e forçando a aproximação destas. Os ciclos de

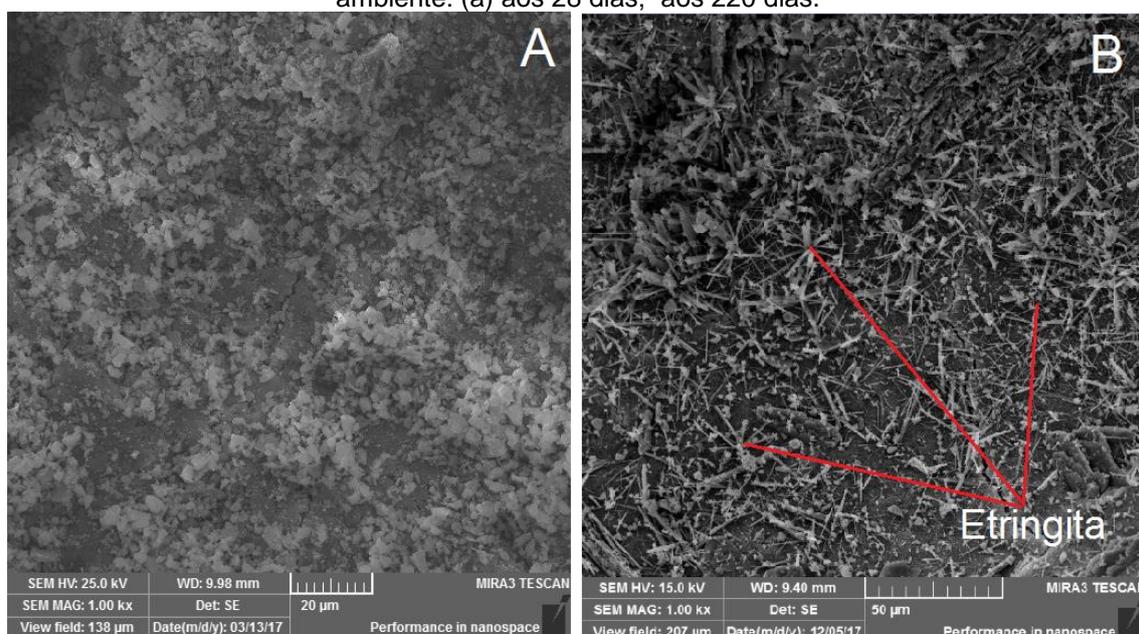
molhagem e secagem promovem este processo continuamente, sendo que com o passar do tempo a matriz pode sofrer fadiga devido as variações de tensões, acarretando na microfissuração, conforme verificado nas microscopias.

A cura inicial das barras de argamassa se deu em uma solução saturada de cal por 14 dias, sendo que após este tempo inicial as mesmas foram retiradas da solução e procedidas as primeiras medidas de variação dimensional. Após estas primeiras medidas as barras foram então colocadas nas condições de cura ambiente, sendo que podem ser atribuídos os valores predominantes de retração ao efeito de retração por secagem das barras. Os valores de variação dimensional neste primeiro momento foram observados por Pereira (2016), corroborando com os dados obtidos.

As argamassas com o agregado Pedreira apresentaram apenas retração, demonstrando que para a cura natural, sem o fator de temperatura e umidade elevados e constantes, este agregado apresentou um período de dormência das reações maior que os demais para os ensaios de variação dimensional.

A Figura 87 demonstra a microestrutura das argamassas no decorrer das idades de medida do estudo.

Figura 87 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura ambiente: (a) aos 28 dias; aos 220 dias.

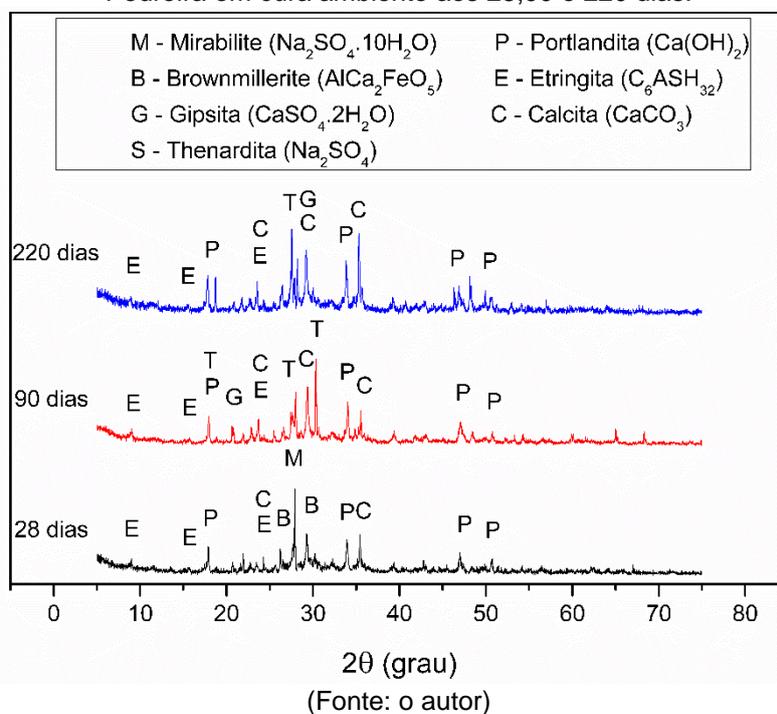


(Fonte: o autor)

A Figura 87 apresenta a formação de cristais de sulfatos no interior de poros das argamassas a partir dos 220 dias de cura, onde a curva de variações dimensionais apresenta uma inflexão para cima, demonstrando que a formação destes cristais de sulfatos contribuem para a expansão das argamassas. Pereira (2015), observou mesmo padrão de expansões em seu estudo, onde o agregado apresentava as mesmas características de reatividade aos álcalis e frações de sulfetos em sua composição, não sendo possível observar expansões em cura ambiente até a idade de 360 dias.

A Figura 88 apresenta as análises de DRX dos corpos de prova compostos pelo agregado Pedreira, onde puderam ser observadas proporções de sais de sulfatos característicos da ISA desde as primeiras idades, como mirabilita, thenardita e gipsita. Aos 220 dias foi possível observar a ocorrência de gipsita, fato que demonstra o avanço do ataque por sulfatos, visto que esta formação ocorre após a diminuição dos aluminatos na solução de poros juntamente com o fornecimento constante de sulfatos pela presença de pirita no agregado.

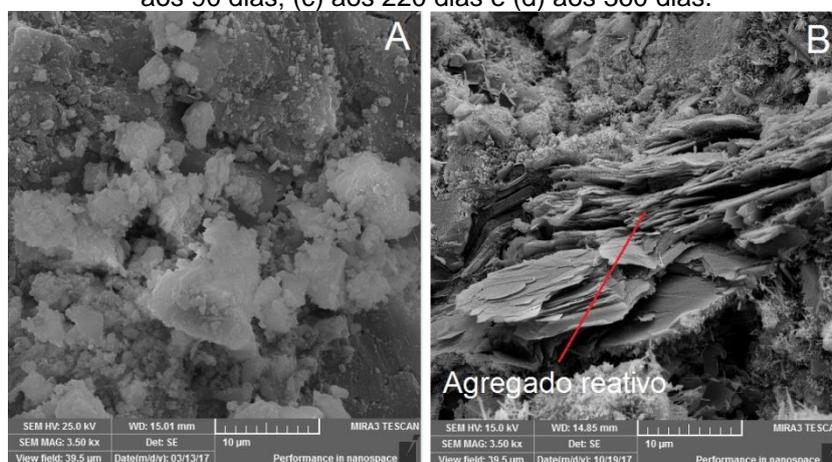
Figura 88 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.



O agregado RAA apresentou expansões a partir do dia 90, não voltando a apresentar retrações. Este comportamento demonstra que mesmo em condições de umidade sazonal e temperatura variável o agregado apresenta potencial reatividade e capacidade de expansão devido a reação álcali-agregado.

Nas Figura 89 (a) é possível observar a ausência de fases deletérias na microestrutura das argamassas, assim como observado nos ensaios de variações dimensionais, onde apenas nos 90 dias ocorreram expansões das barras. Estes valores iniciais de retração se caracterizam pelos processos autógenos e dessecação das fases hidratadas, sendo que neste período ainda ocorre a dormência das reações álcali-agregado, assim como apresentado por Yurtdas (2014). A partir das idades de 220 dias puderam ser observados agregados com reatividade aparente nas argamassas, como apresentado nas Figura 89 (b), onde as partículas individuais de agregado aparentemente expandiram e apresentaram solubilidade aos álcalis do cimento.

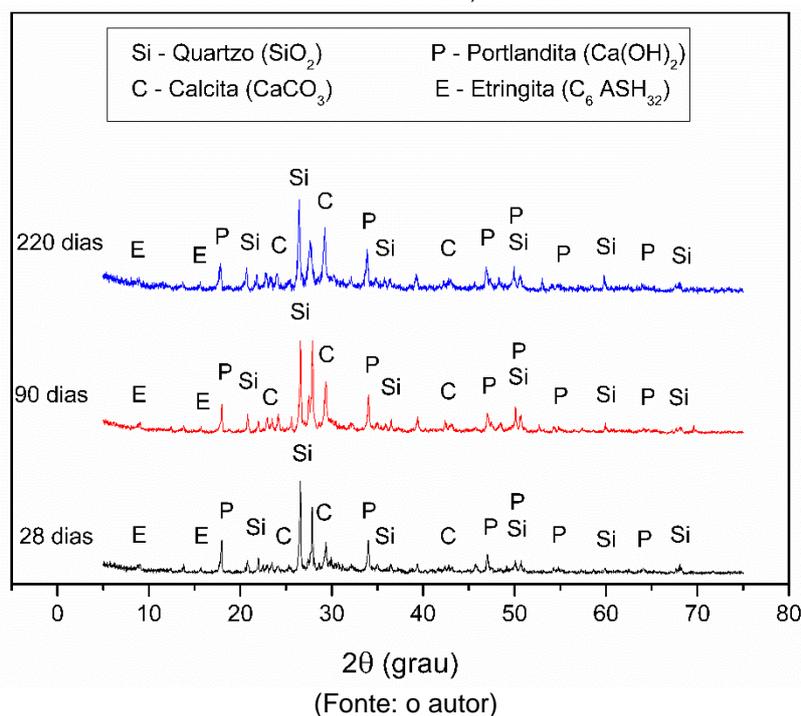
Figura 89 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 90 apresenta os difratogramas de raio X referentes aos corpos de prova com agregado RAA em sua composição, sendo que não puderam ser observadas a intensificação de fases cristalinas referentes a reação álcali-agregado assim como os halos amorfos permaneceram inalterados.

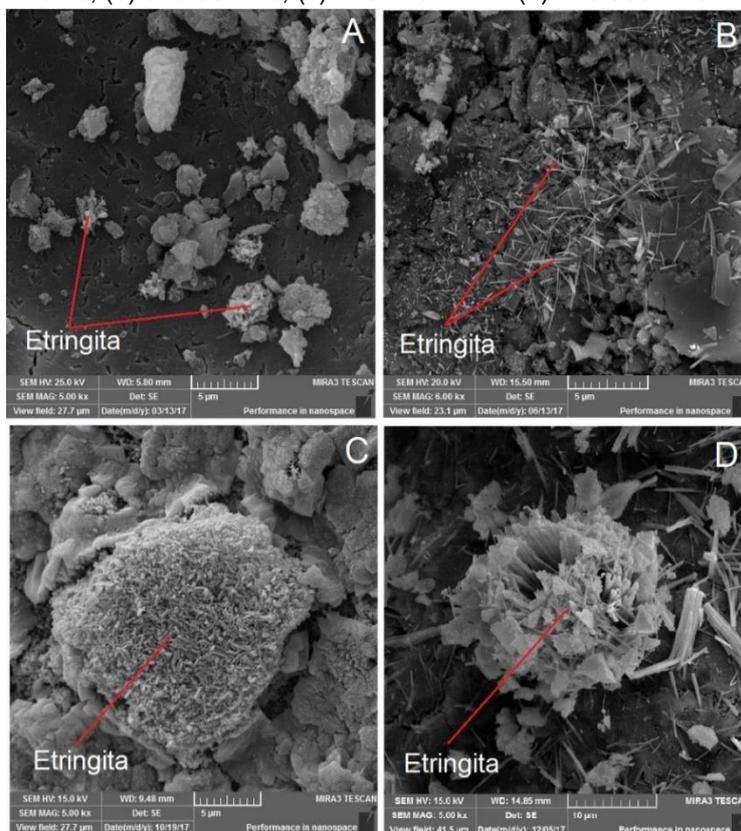
Figura 90 - Difratogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.



As variações dimensionais das barras confeccionadas com o agregado Pirita iniciaram com valores de retração característicos da fase de dormência dos sulfatos como apresentado por Ouyang et al., (2014), Hoppe et al., (2015) e Pereira et al., (2016). Posteriormente, ocorreram valores de expansão aos 150 dias, demonstrando que os sulfetos presentes nos agregados geraram tensões pela sua oxidação assim como pela formação de cristais de sulfatos.

A Figura 91 apresenta a evolução do ataque por sulfatos nas argamassas com agregado Pirita em cura ambiente, demonstrando o processo de formação gradativa de cristais de sulfatos até a colmatação de poros. A reação se intensificou rapidamente entre os 90 e 220 dias, demonstrando a agressividade que pode se apresentar em estruturas reais. Pereira (2015) observou mesmo comportamento em barras de argamassa em condições de cura ambiente, com retrações iniciais devido ao processo de secagem natural das barras com posteriores expansões devido a sulfetos adicionados em substituição ao agregado de referência.

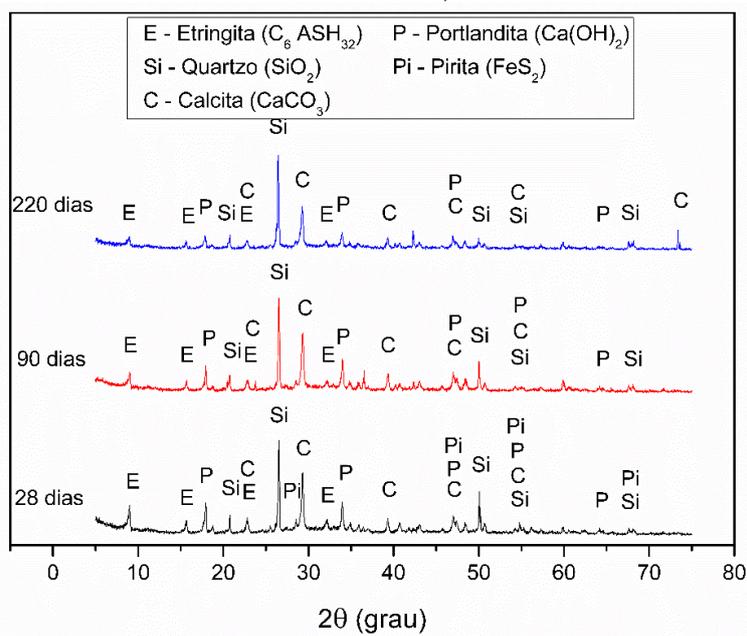
Figura 91 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A formação de produtos expansivos como a gipsita a partir de 90 dias ficam evidentes nos resultados DRX, conforme Figura 92.

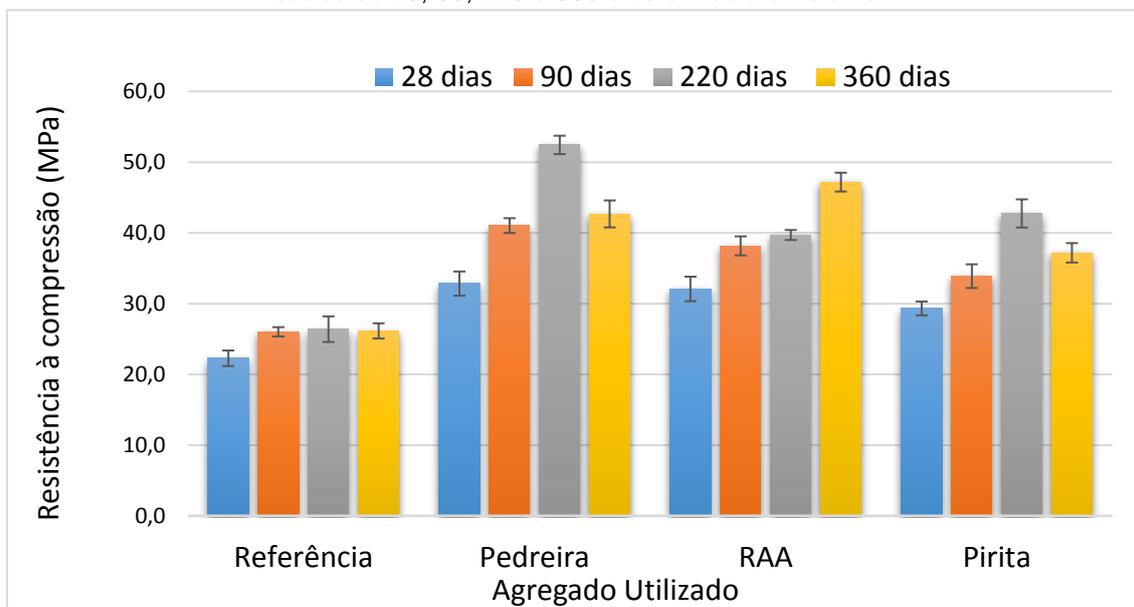
Figura 92 - Difractogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura ambiente aos 28,90 e 220 dias.



(Fonte: o autor)

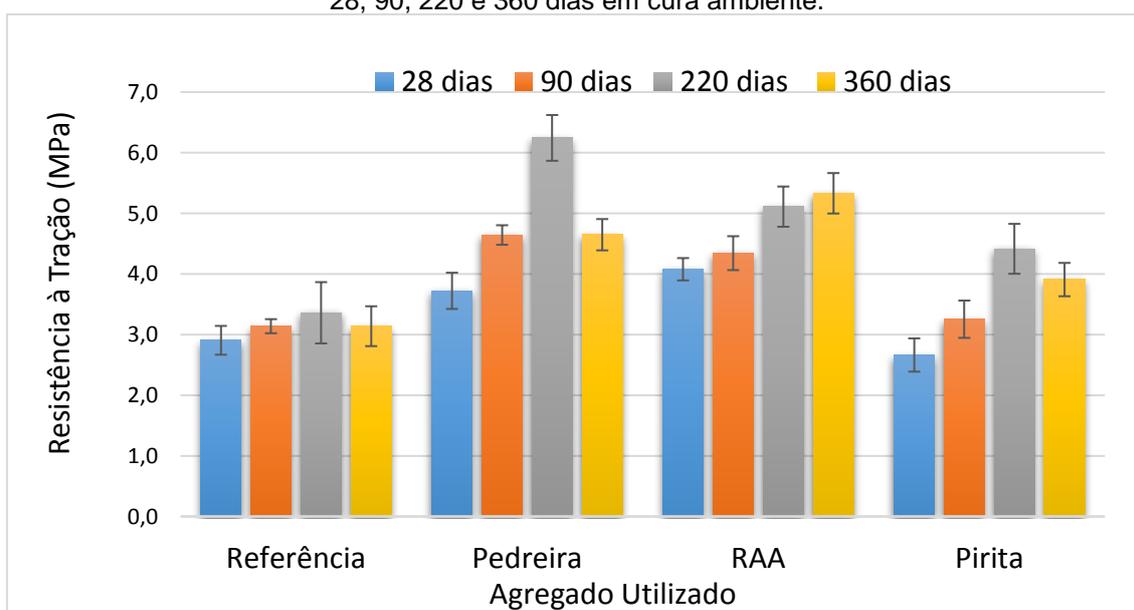
As Figura 93 e Figura 94 apresentam os resultados de resistência a compressão e tração, respectivamente, dos corpos de prova cilíndricos confeccionados com os agregados propostos no estudo mantidos em ambiente. Nas Tabela 15 e Tabela 16, foram apresentados os tratamentos estatísticos para os dados.

Figura 93 – Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Figura 94 - Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Tabela 15 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Agregados				
Referência	A	BCD	CD	D
Pedreira	A	BD	C	D
RAA	A	BC	C	D
Pirita	A	B	C	D

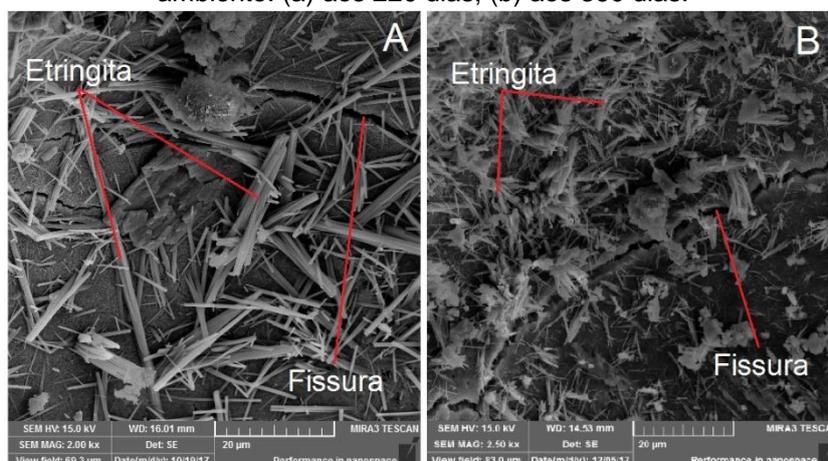
Tabela 16 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Agregados				
Referência	A	A	A	A
Pedreira	A	BD	C	D
RAA	A	A	BC	C
Pirita	A	B	CD	D

As resistências à compressão para o agregado Referência (Figura 93) apresentaram um aumento de 14,2% aos 90 dias em relação ao valor inicial, não ocorrendo alterações significativas nas demais idades de controle. Mesmo comportamento verificou-se para as resistências a tração por compressão diametral (Figura 94), demonstrando ausência de manifestações patológicas que alterem o comportamento da argamassa.

As resistências à compressão das argamassas com o agregado Pedreira apresentaram um aumento gradativo aos 220 dias de 37,4% com uma posterior redução aos 360 dias de 18,5%. Fato que se repetiu nos ensaios de tração por compressão diametral, onde as resistências aumentaram gradativamente até a idade de 220 dias em 40,3%, com uma posterior queda de 25,8%. Oliveira (2013) e Pereira (2015) observaram comportamento similar, com aumentos gradativos das resistências nas idades iniciais e posteriores quedas. É importante salientar que estes comportamentos também podem ter ocorrido pela reação álcali agregado, visto a reatividade destes agregados. A Figura 95 apresenta predominantemente a formação de cristais de sulfatos no interior dos poros, sem ser possível a observação de gel característico da reação álcali-agregado nas escalas de análise.

Figura 95 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura ambiente: (a) aos 220 dias; (b) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

As resistências à compressão do agregado RAA (Figura 93) apresentaram aumentos gradativos de 32,0% entre o valor inicial e o de 360 dias. Mesmo comportamento foi observado nos valores de resistência à tração por compressão diametral, onde ocorreu um aumento de 19,6% até a idade de 220 dias, não ocorrendo variação significativa aos 360 dias. Estes comportamentos demonstram colmatação de poros na zona de transição pelas fases recorrentes da reação álcali-agregado.

A resistência a compressão dos corpos de prova com o agregado Pirita apresentaram aumento gradativo de 31,5% até os 220 dias com uma posterior queda de 13,1% aos 360 dias. As resistências à tração por compressão diametral apresentaram comportamento análogo, onde ocorreu um aumento gradativo das resistências de 38,6%, com uma queda de 11,4% aos 360 dias.

A Figura 96 demonstra o surgimento de manchas na superfície do corpo de prova com tonalidade marrom, que ocorre pela oxidação da pirita culminando na formação dos óxidos e hidróxidos de ferro como apresentado por Hasparyk et al. (2003), Lima (2009) e Pereira (2015). Este processo acarreta na fissuração no entorno do sulfeto, devido aos processos de geração de tensões internas, fato que faz com que ocorra a diminuição das resistências mecânicas das argamassas, como observado nas análises.

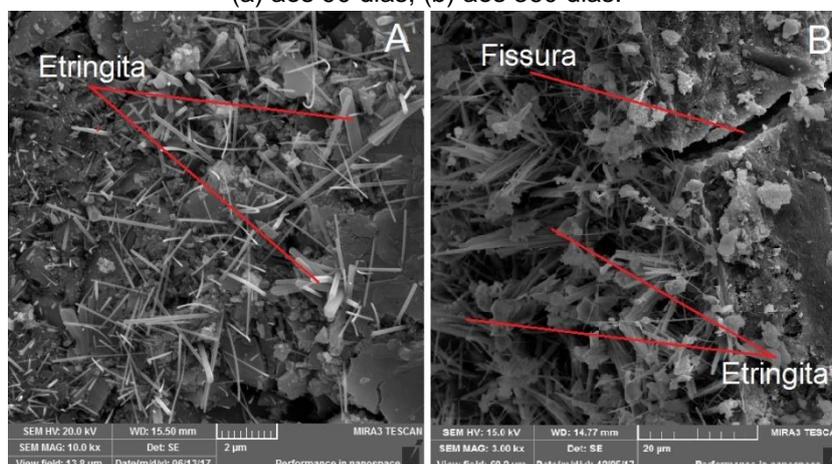
Figura 96 - Corpo de prova de argamassa composta pelo agregado Pirita em cura ambiente aos 360 dias, com a oxidação do sulfeto natural e formação de fissuração em seu entorno.



(Fonte: o autor)

A Figura 97 apresenta o processo de intensificação da formação de cristais de sulfatos, onde em comparação entre as idades de 90 e 360 dias pode ser notado a maior formação de cristais e o surgimento de fissuras preenchidas por estes.

Figura 97 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura ambiente: (a) aos 90 dias; (b) aos 360 dias.



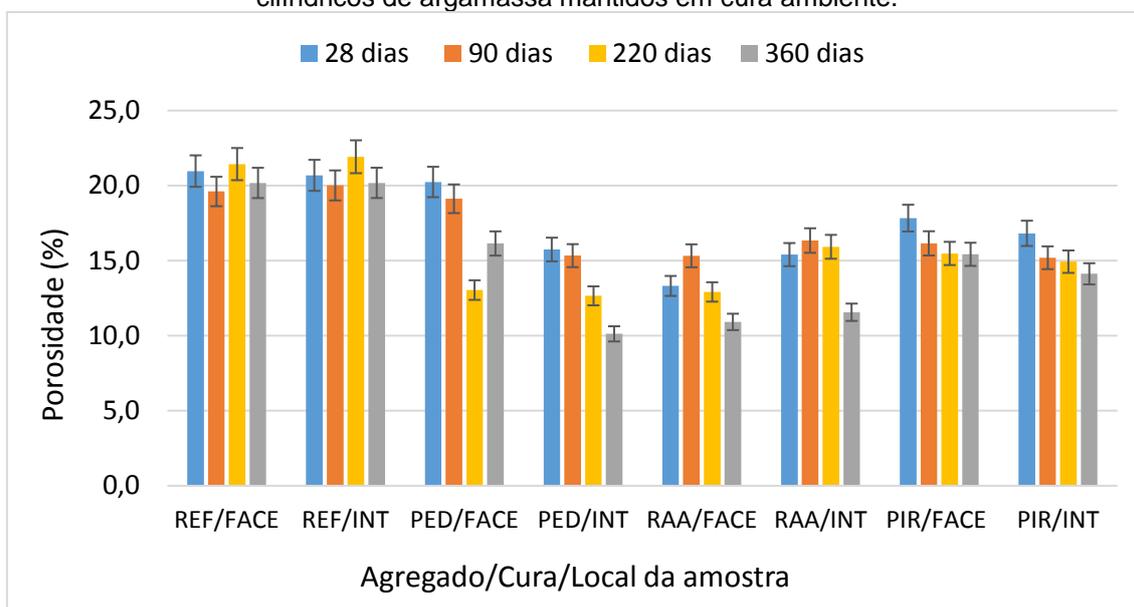
(Fonte: o autor)

Pereira (2015) observou mesmo comportamento em seu trabalho, com aumentos gradativos das resistências à compressão e tração por compressão diametral de corpos de prova de concreto com substituições de 5% do agregado de referência por pirita e em cura ambiente, com uma posterior queda nas idades finais de medida. Este comportamento se deve a influência dos sulfetos contaminantes, onde a sua oxidação propicia a formação de cristais de sulfatos

como etringita e gipsita, os quais agregam resistência iniciais pelo efeito de tamponamento e refinamento de poros, com uma posterior perda de resistência pela geração de tensões internas e consequente fissuração da matriz cimentícia.

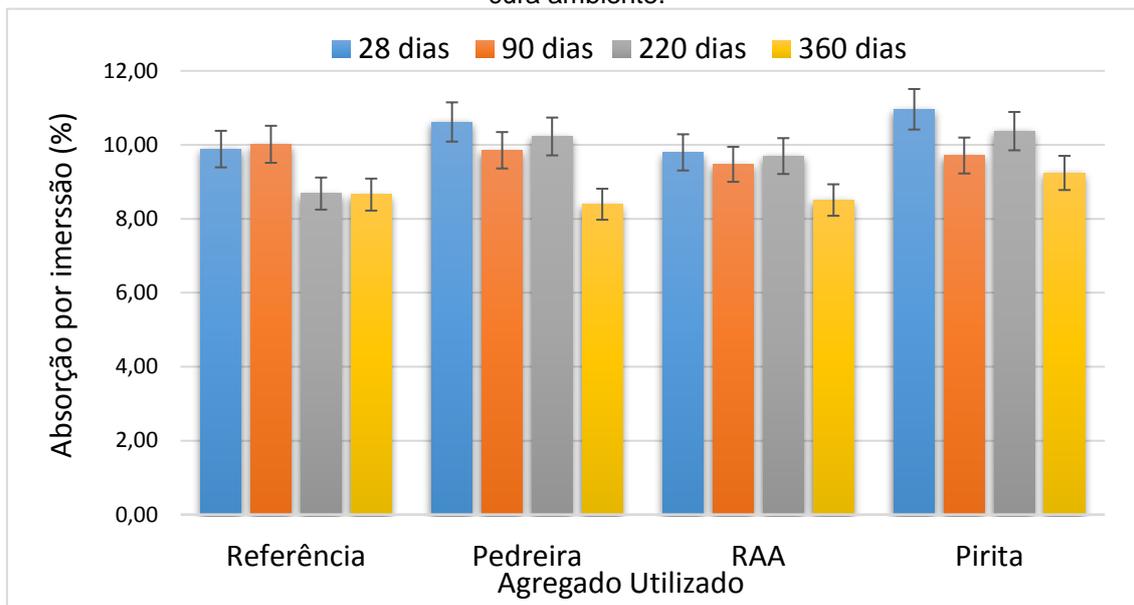
As Figura 98, Figura 99 e Figura 100 apresentam os resultados de porosidade por intrusão de mercúrio da face externa e porção interna dos corpos de prova e absorções por imersão e por capilaridade das argamassas compostas pelo agregado Pirita.

Figura 98 - Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.



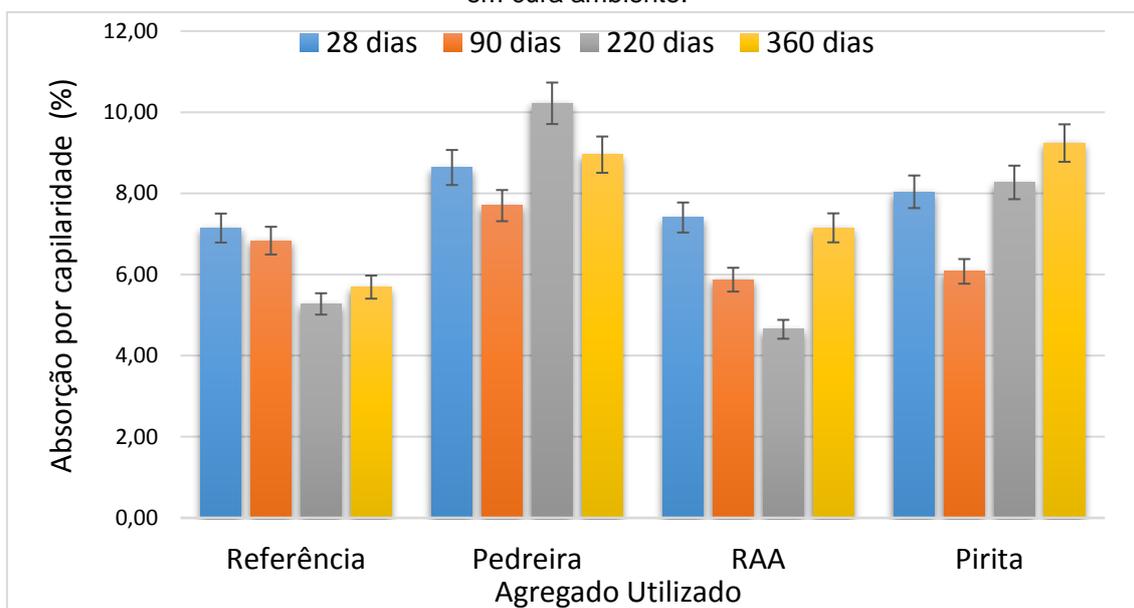
(Fonte: o autor)

Figura 99 - Absorção por imersão de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Figura 100 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura ambiente.

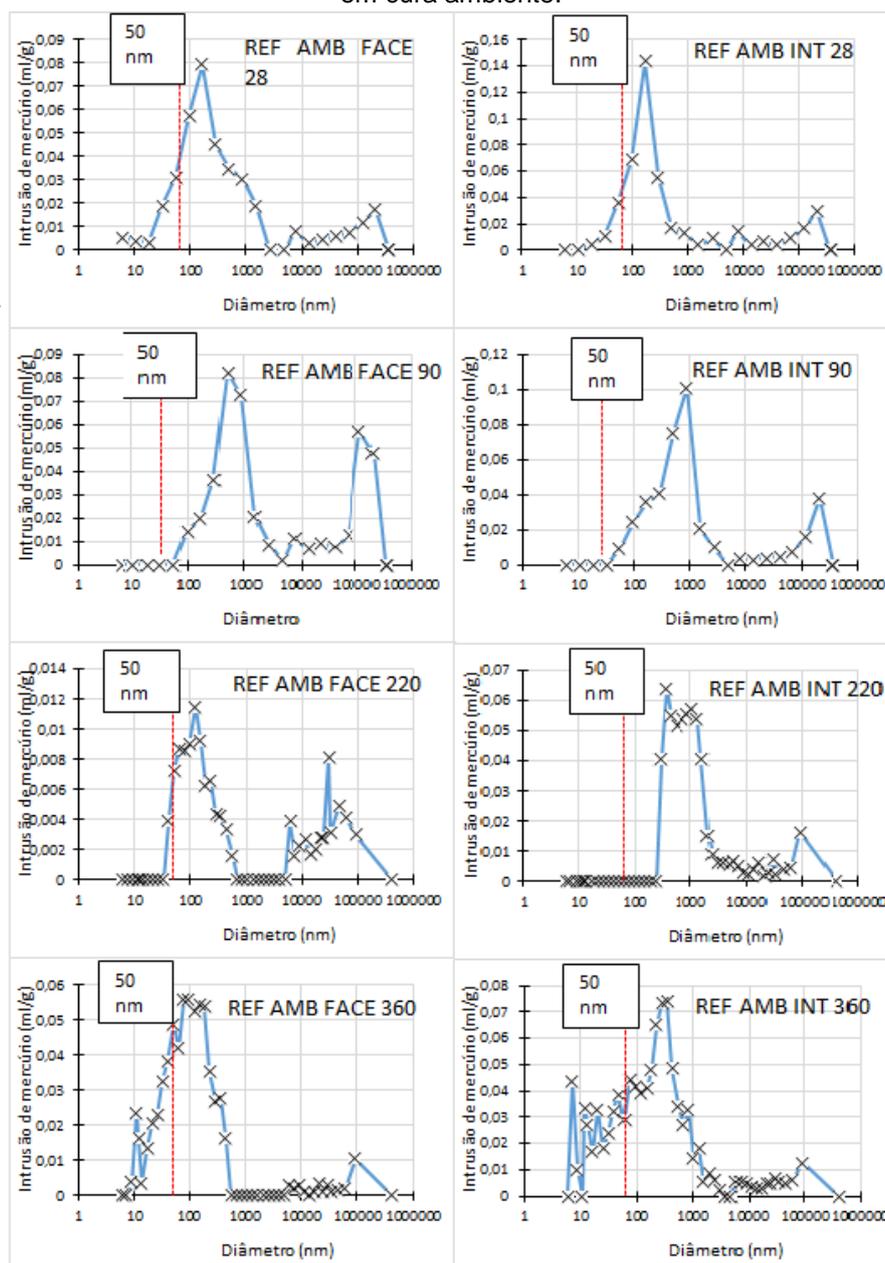


(Fonte: o autor)

As porosidades, tanto da face externa quanto interna das argamassas de referência (Figura 98), não apresentaram alterações durante as análises, demonstrando que a microestrutura das argamassas não apresentou modificações durante o processo de cura, fato já observado nas análises de microscopia eletrônica. As absorções por imersão do agregado Referência (Figura 99) apresentaram uma queda aos 220 dias de 13,3%, mantendo-se sem

alterações significativa aos 360 dias. As absorções por capilaridade (Figura 100) apresentaram uma queda aos 220 dias de 22,8%, também se mantendo sem alterações aos 360 dias. A Figura 101 apresenta a distribuição de diâmetro de poros para o agregado Referência em cura ambiente.

Figura 101 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência mantidos em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

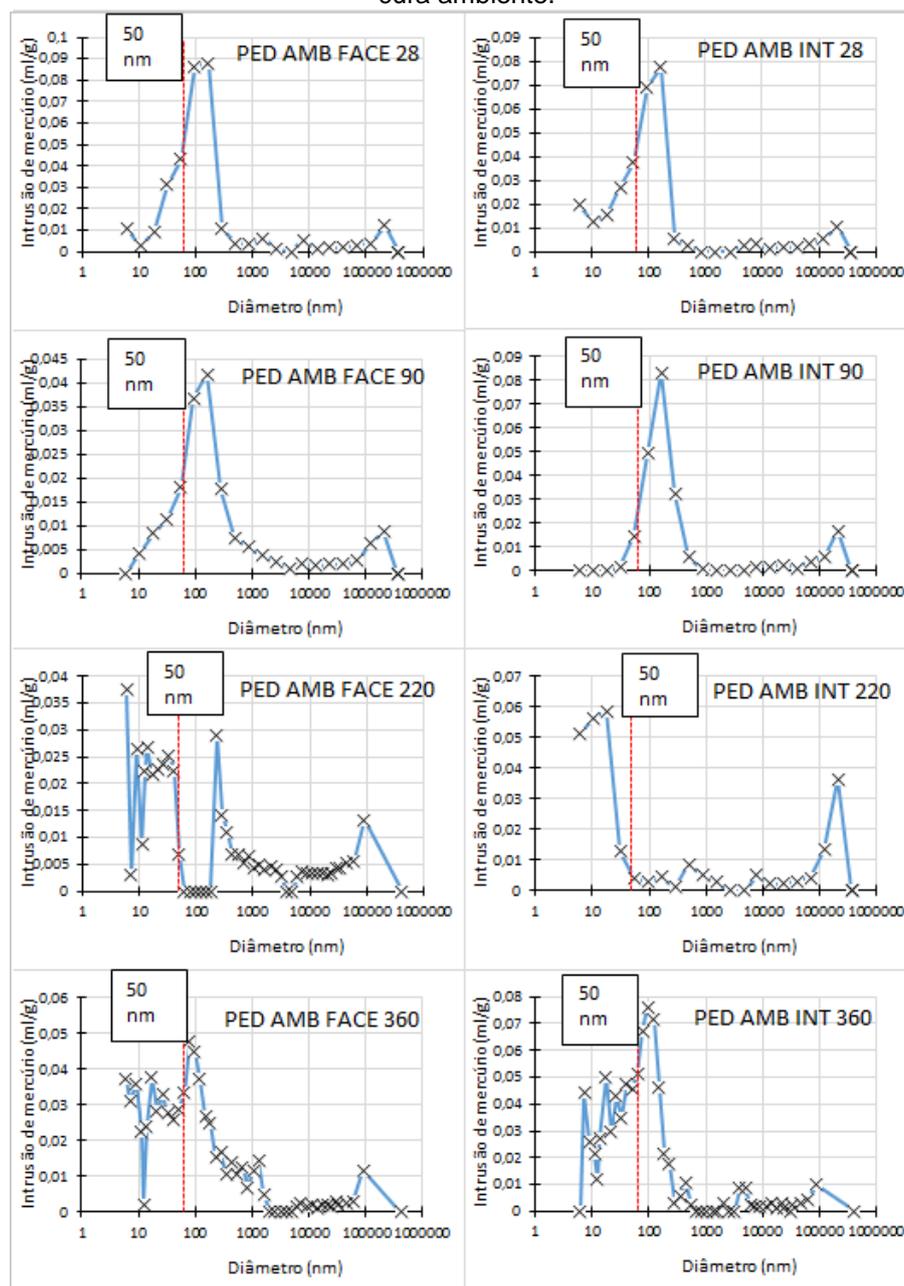
Verificou-se que mesmo com algumas variações no decorrer das idades de controle, os diâmetros de poros iniciais e finais das porções internas e da face

externa apresentam similaridades. Para a face externa ocorreu um aumento da proporção de poros acima de 1,0 mm durante os 90 e 220 dias, podendo atribuir este comportamento ao contato direto com o meio, o qual propiciaria lixiviações de fases solúveis e dessecação de fases hidratadas.

A absorção por imersão referente ao agregado Pedreira (Figura 99), apresentou uma redução significativa de 17,9% apenas aos 360 dias. A absorção por capilaridade (Figura 100) apresentou maior variação durante as idades de controle, com um aumento de 24,6% aos 220 dias e uma queda de 12,4% aos 360 dias. As porosidades da face externa (Figura 98) apresentaram uma diminuição significativa aos 220 dias de 31,9% com um posterior aumento de 19,5% aos 360 dias. As porosidades da porção interna apresentaram uma diminuição gradativa de 35,7% entre as idades inicial e final.

A redução das absorções por imersão e aumento das absorções por capilaridade, juntamente com este comportamento das porosidades, indicam a colmatação e refinamento de poros pela formação de produtos referentes a RAA e ao ISA. Pereira (2015) observou mesmo comportamento de absorções de corpos de prova de concreto compostos com agregado reativo e com sulfetos contaminantes, demonstrando ser este um processo comum quando da ocorrência destas manifestações patológicas conjuntamente. A Figura 102 apresenta a distribuição de tamanho de poros da face externa e porção interna das argamassas referentes ao agregado Pedreira.

Figura 102 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Foi possível observar um aumento da proporção de macroporos de 1,0 mm até a idade de 220 dias para a face externa, com uma diminuição aos 360, assim como um aumento da proporção de poros próximos ou inferiores a 50 nm nestas mesmas idades. O aumento da proporção de macroporos pode ter ocorrido pela fissuração causada pelos processos de evolução da RAA e ISA. O refinamento de poros pôde ser observado também nos resultados de porosidade

capilar, onde estas aumentaram a partir dos 220 dias, demonstrando a evolução das manifestações patológicas.

Os diâmetros de poros das porções internas apresentaram um aumento gradativo dos poros maiores que 1,0 mm, demonstrando a evolução de ambas as reações deletérias, com formação e incremento de fissuras já existentes. Aos 360 dias ocorreu uma diminuição destes poros de maior magnitude, demonstrando o refinamento e colmatação pelos produtos da RAA e ISA. É possível observar também um aumento da proporção de poros abaixo de 50 nm a partir dos 220 dias, demonstrando a evolução das reações nestas escalas com o surgimento de fissuras nanométricas, as quais não influenciam nos resultados de absorção e resistências como apresentado por Mehta e Monteiro (2008).

Os resultados de resistências mecânicas e expansões de barras de argamassa corroboram com os resultados de absorção, porosidade e distribuição de poros, onde os aumentos de resistência ocorrem pelos processos de colmatação e refinamento de poros pela ISA e RAA que ocorrem no agregado Pedreira, fatos observados nas análises de microscopia eletrônica por varredura.

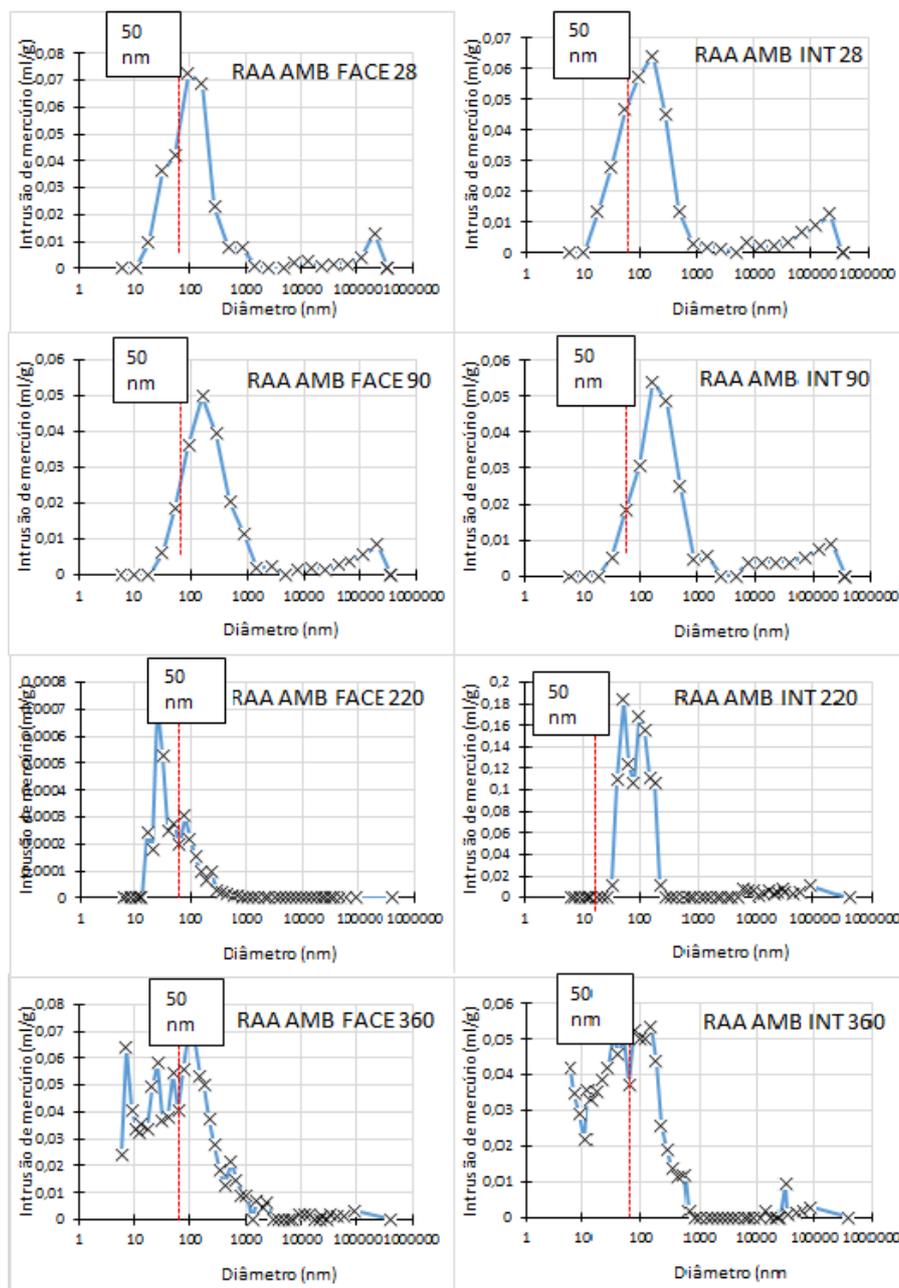
As absorções por imersão referente ao agregado RAA (Figura 99), apresentaram um período de dormência nas primeiras idades com uma redução de 12,2% aos 360 dias. A absorção por capilaridade (Figura 100) apresentou uma redução contínua de 37,1% até os 220 dias, com um aumento significativo de 34,9% aos 360 dias. Estes comportamentos de absorção demonstram que as reações álcali-agregado tem ocorrido nos poros de menor magnitude, visto que as alterações foram mais perceptíveis nos poros capilares do que nos macroporos.

As porosidades da face externa dos corpos de prova com agregado RAA (Figura 98) apresentaram um pico aos 90 dias com uma queda gradativa de 28,6% aos 360 dias, sendo que as porosidades das porções internas dos corpos de prova apresentaram uma queda de 27,0% apenas aos 360 dias. Estes comportamentos demonstram que as reações da face externa ocorrem de maneira mais acelerada e intensa, muito provavelmente pela maior umidade incidente na face externa pelos agentes naturais. Estes comportamentos de diminuição das porosidades ocorrem pela colmatação dos poros pelos produtos

da reação álcali-agregado que ocorre nas zonas de transição entre pasta e agregados reativos, bem como pela formação de etringita.

A Figura 103 apresenta a distribuição de tamanho de poros referentes ao agregado RAA para as idades de controle.

Figura 103 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros da face externa apresentaram uma diminuição dos macroporos com uma intensificação dos poros próximos a 50 nm,

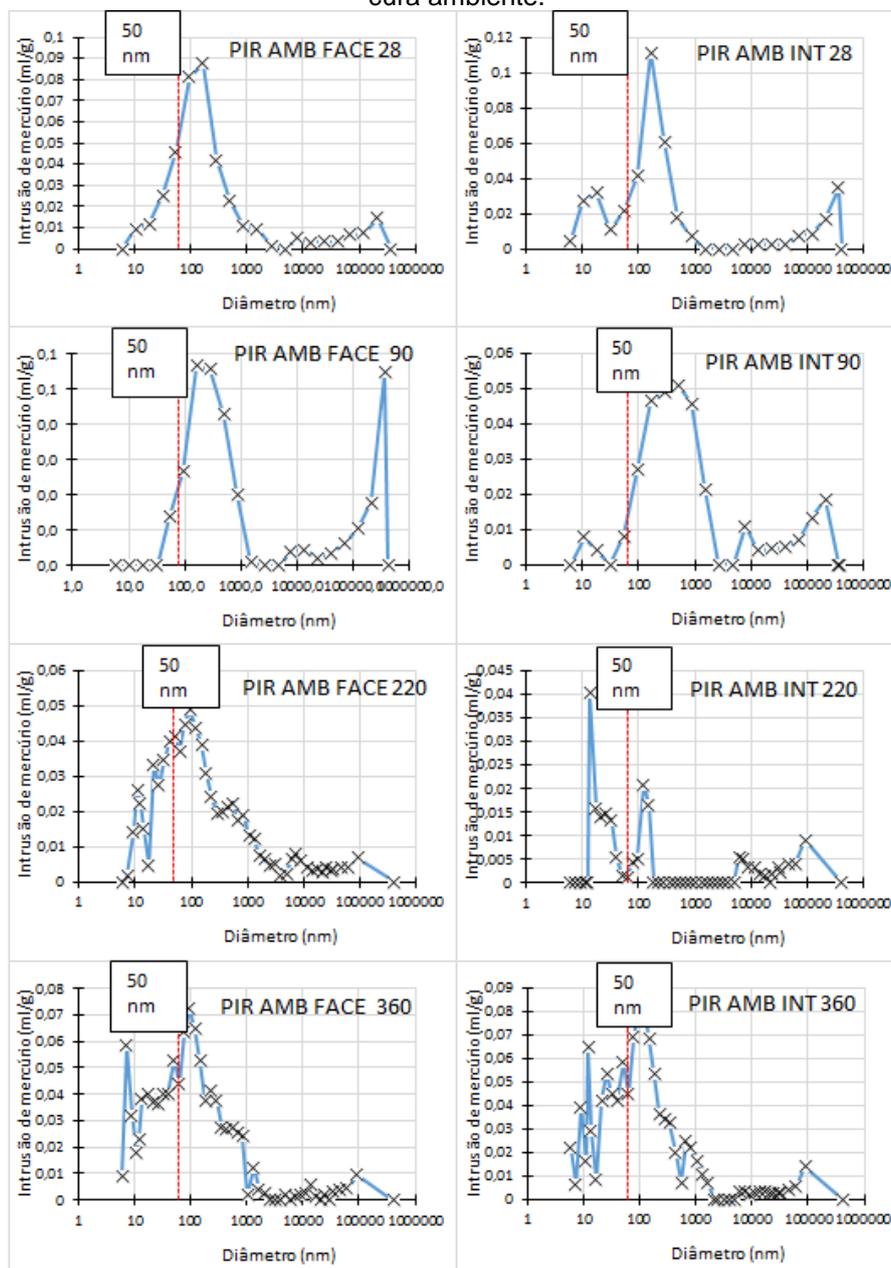
demonstrando que os resultados obtidos nos ensaios de absorção são condizentes com o refinamento de poros e aumento da absorção capilar, além da microfissuração decorrente das expansões provocadas pela formação de fases da RAA. Os diâmetros de poros do interior dos corpos de prova apresentaram uma diminuição significativa dos poros menores que 50 nm aos 220 dias, demonstrando que os produtos da RAA podem ter tamponado os poros destes diâmetros. Aos 360 dias é possível observar novamente o surgimento de poros na faixa com 50 nm ou menos, podendo atribuir este comportamento a formação de microfissuras decorrentes do processo de desenvolvimento da reação álcali-agregado.

As absorções por imersão dos corpos referentes ao agregado Pirita (Figura 99) apresentaram quedas e aumentos sucessivos durante as análises. Esta característica denota a constante oxidação dos sulfetos contaminantes e formação de cristais de sulfatos, onde as reduções são referentes a colmatção dos poros pelos produtos da ISA e os aumentos de porosidade a formação de fissuras decorrentes das expansões do processo.

As absorções por capilaridade apresentaram uma diminuição aos 90 dias de cerca de 24,3% com um aumento gradativo de 34,2% aos 360 dias. Este aumento é característico do refinamento dos poros devido a formação de cristais de sulfatos. Pereira (2015) observou resultados semelhantes nas mesmas condições de curas e agregado, com variações constantes e aumentos da absorção por capilaridade.

As porosidades da face externa e porções internas referentes ao agregado Pirita (Figura 98), apresentaram comportamentos similares, com uma diminuição gradativa aos 360 dias de 19,1% para a face externa e 16,1% para as porções internas. Estas reduções de porosidade são características do ataque interno por sulfatos, onde os produtos formados apresentam volumes maiores que as fases de origem, como apresentado por Aguado (1996). A Figura 104 apresenta os resultados de distribuição de diâmetros de poros da face externa e porções internas das argamassas com o agregado Pirita.

Figura 104 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura ambiente.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros da face externa apresentaram um aumento significativo de poros maiores que 1,0 mm aos 90 dias, demonstrando que pode ter ocorrido o processo de formação de cristais de sulfatos e consequente fissuração, fato que corrobora com a diminuição da absorção por capilaridade nesta data. Aos 220 e 360 dias foi possível observar uma redução nos macroporos e uma intensificação dos poros próximos a 50 nm, sendo que isto ocorreu pela intensificação do ataque por sulfatos como pode ser observado nas

análises por microscopia. Os aumentos das resistências tanto a tração quanto a compressão, assim como os aumentos das absorções por capilaridade e diminuição das absorções por imersão são explicados pelo fato de não ter sido observado um aumento de macroporos nas idades finais, característicos da fissuração.

Os diâmetros de poros para as porções interiores apresentaram os mesmos padrões que os da face externa, exceto por uma menor formação de poros maiores que 1,0 mm na idade de 220 dias, fato que pode ser explicado pela menor disponibilidade de oxigênio na porção interna dos corpos de prova.

4.4.1 Considerações sobre as análises feitas acerca da cura ambiente

Após o monitoramento das barras de argamassa, foi possível observar que todas apresentaram um período inicial de retração, devido basicamente ao processo de cura autógena e dessecação de suas fases hidratadas. As barras compostas pelos agregados Pirita e RAA apresentaram expansões no decorrer das medidas, denotando a evolução das reações deletérias de seus constituintes. As barras compostas pelo agregado Pedreira não apresentaram expansões, demonstrando que os efeitos nocivos da RAA e ISA ainda não puderam ser observados devido a menor intensidade proporcionada pela cura ambiente.

As resistências mecânicas das argamassas com agregado Pedreira e Pirita apresentaram picos aos 220 dias com posteriores quedas, fato que demonstra que o ataque por sulfatos e a reação álcali agregado apresentaram efeitos de refinamento e colmatação de poros nestas argamassas, mesmo não sendo possível observar variações significativas quanto as dimensões das barras com agregado Pedreira. As resistências mecânicas das argamassas com o agregado RAA apresentaram um aumento gradativo até a idade de 360 dias, demonstrando que as reações álcali-agregado, pelo seu caráter de colmatação dos poros da zona de transição, possam ter acarretado no aumento das resistências, visto que esta zona é a mais frágil para argamassas convencionais.

As argamassas com agregados Pedreira e Pirita apresentaram comportamento típico da ocorrência de ataque por sulfatos, aonde a formação

de cristais expansivos de etringita e gipsita acarretaram na diminuição das porosidades e absorções por imersão e aumento das absorções capilares pelo refinamento dos poros. O agregado RAA apresentou uma redução das porosidades e absorções por capilaridade, fato que ocorre devido a colmatação de poros e fissuras de pequena magnitude pelos produtos da reação entre agregados e álcalis do cimento.

Os diâmetros de poros dos agregados Pedreira e Pirita apresentaram redução da proporção dos de maior magnitude, com um posterior aumento nas últimas idades observadas, fato que apresenta a ocorrência do ataque por sulfatos, visto que ocorreu o refinamento dos poros existente e a posterior formação de fissuras, assim como apresentado nos resultados de porosidade e absorção. As argamassas com agregado RAA apresentaram uma maior proporção de poros próximos a 50 nm no decorrer das análises, demonstrando a ocorrência da reação álcali-agregado pela dissolução da face dos agregados nesta escala.

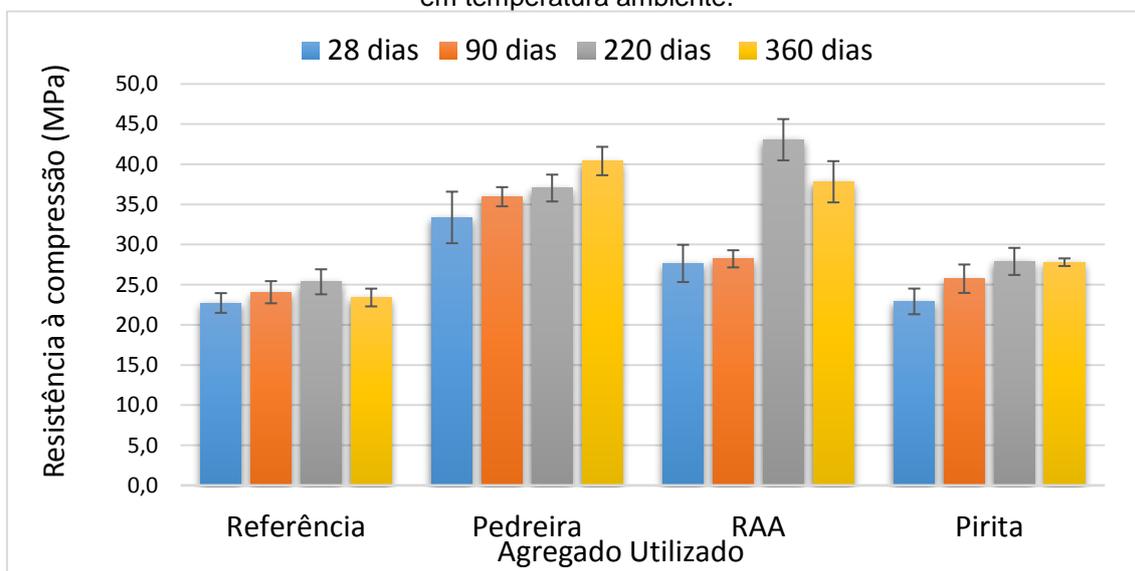
Desta forma, foi possível observar que a cura ambiente proporcionou uma maior intensificação da ISA em relação a RAA no agregado Pedreira, que apresenta os efeitos combinados destas manifestações patológicas. Entende-se que a menor ocorrência da reação álcali-agregado tenha ocorrido pela variação da umidade necessária para a ocorrência destas reações, visto que esta é oriunda de processos naturais nesta forma de cura. O ataque por sulfatos ocorre de forma mais intensa principalmente na face externa, visto a maior disponibilidade de oxigênio. Os diâmetros de poros da face externa e porções internas das argamassas com o agregado Pedreira puderam comprovar estes comportamentos, com o aumento dos macroporos decorrentes da fissuração pela ISA, onde os resultados se assemelham aos obtidos no agregado Pirita.

4.5 Análise dos corpos de prova em cura de solução de hidróxido de sódio mantido em temperatura ambiente

As Figura 105 e Figura 106 apresentam, respectivamente, os valores de resistência a compressão e tração por compressão diametral dos corpos de prova em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em

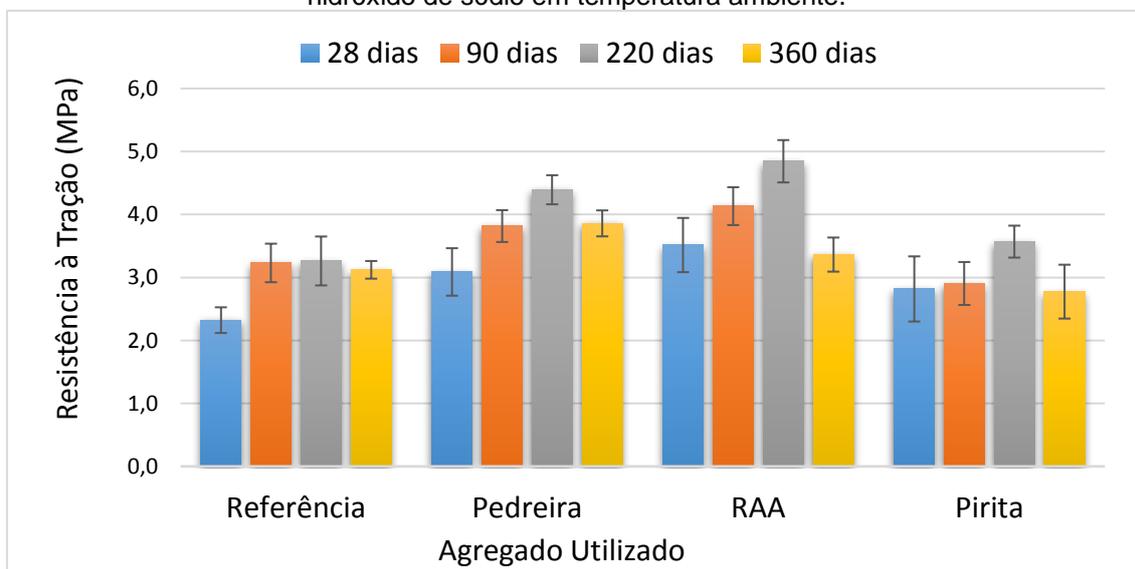
temperatura ambiente. Nas Tabela 17 e Tabela 18, estão apresentados os resultados do tratamento estatístico referente a estes valores.

Figura 105 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

Figura 106 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos das argamassas nas idades de 28, 90, 220 e 360 dias em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

Tabela 17 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Agregados	28	90	220	360
Referência	A	A	A	A
Pedreira	A	B	C	D
RAA	A	A	BC	C
Pirita	A	A	B	C

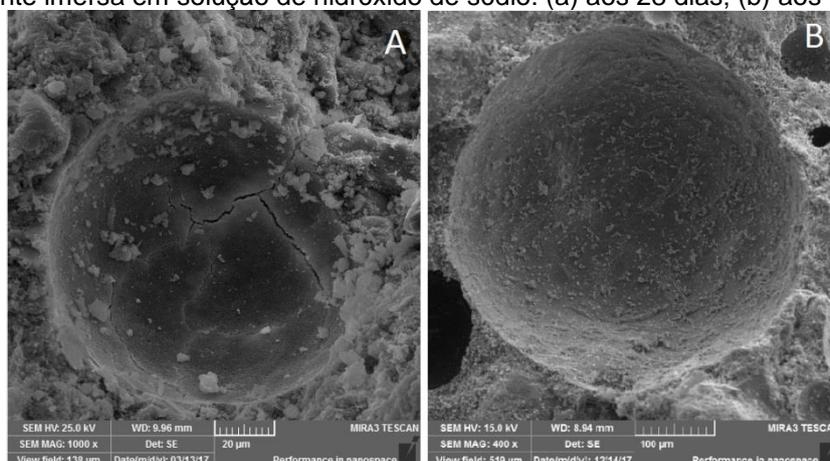
Tabela 18 - Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	90	220	360
Agregados	28	90	220	360
Referência	A	BCD	CD	D
Pedreira	A	BD	CD	D
RAA	A	B	C	A
Pirita	A	A	B	A

As resistências à compressão dos corpos de prova com agregado Referência (Figura 105), não apresentaram alterações significativas durante as idades de medida, demonstrando que mesmo em solução alcalina os agregados de referência não demonstram reatividade aos íons de sódio. As resistências à tração por compressão diametral apresentaram uma variação significativa entre aos 90 dias de 28,1% em relação aos valores iniciais, permanecendo sem alterações até o período observado.

A Figura 107 demonstra a inércia do agregado de referência aos álcalis, tanto do cimento quanto da forma de cura, sendo que não puderam ser observadas alterações significativas na microestrutura das amostras.

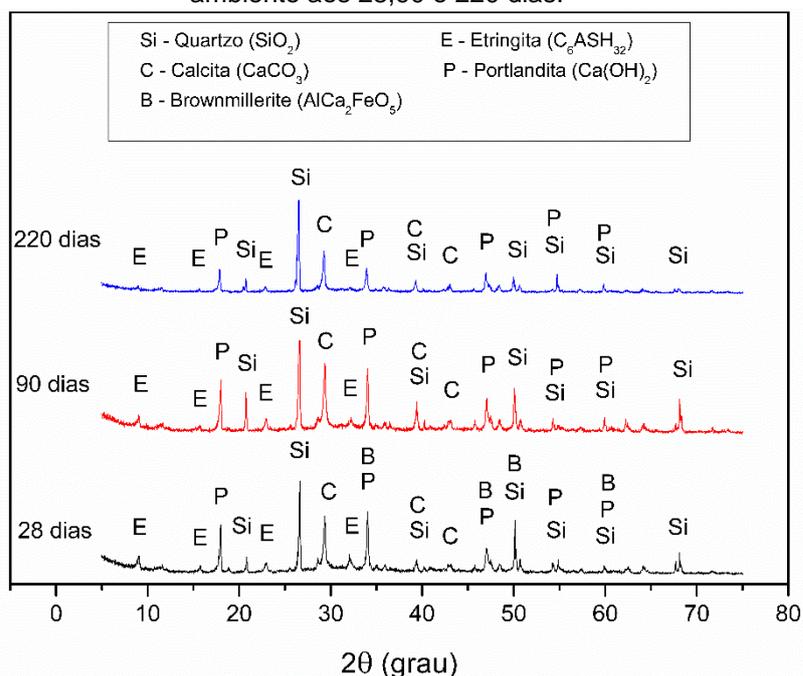
Figura 107 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Referência em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) aos 28 dias; (b) aos 360 dias.



(Fonte: o autor)

A Figura 108 apresenta as análises de DRX dos corpos de prova com agregado de Referência em sua composição, onde foi possível ser observado que não ocorreram alterações significativas durante as idades de controle, sem a identificação de fases cristalinas referente a reação álcali-agregado, além de não serem identificadas fases características do ataque interno por sulfatos como a gipsita, thenardita e mirabilita.

Figura 108 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Referência em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.

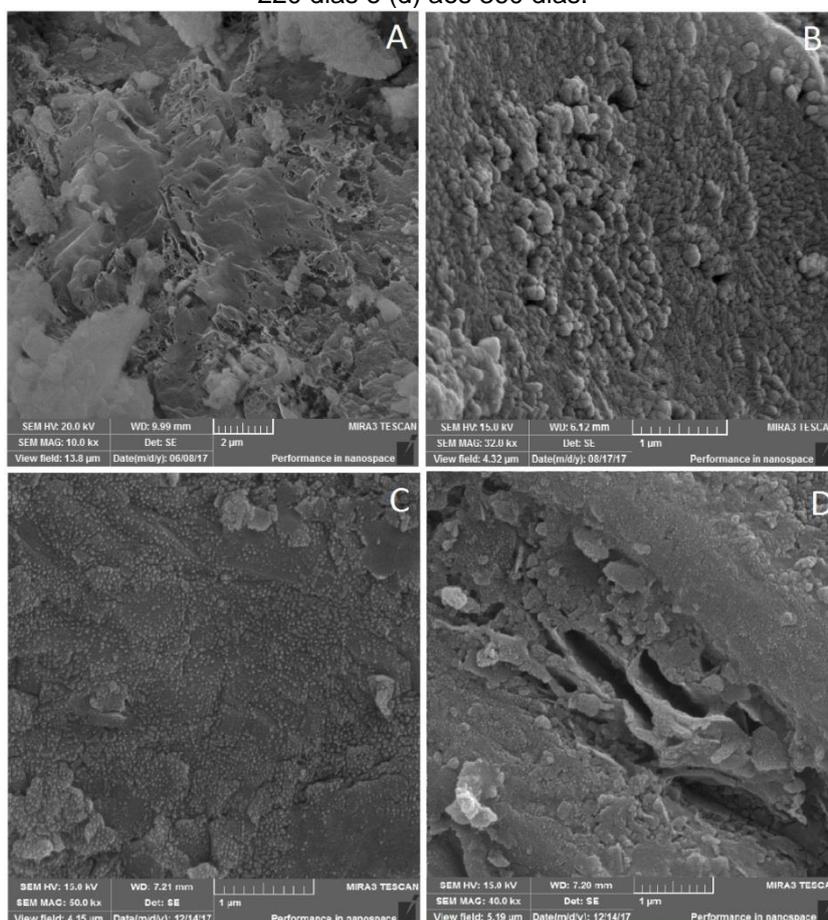


(Fonte: o autor)

As resistências à compressão das argamassas com agregado Pedreira (Figura 105), apresentaram aumento gradativo de 17,3% durante as idades observadas. As resistências à tração por compressão diametral (Figura 106), apresentaram um aumento gradativo de 29,5% aos 220 dias, com uma diminuição de 11,36% aos 360 dias. Yurtdas (2014) observou mesmo comportamento em seu trabalho, em que a reação álcali agregado culminou no aumento de resistência à compressão de argamassas mantidas em cura úmida a 60 °C, assim como um incremento das resistências à tração com uma posterior queda nas idades finais, demonstrando que a formação de fases expansivas pode ter ocasionado microfissuras causando esta redução de resistência.

Na Figura 109 é possível observar que o agregado tem reagido com os álcalis do cimento e da solução alcalina desde o início do processo de cura, sendo visíveis pontos de dissolução e pequenas inclusões nas faces dos agregados. É importante salientar que os sulfetos presentes no agregado Pedreira não influenciaram significativamente nas resistências à compressão e tração, fato confirmado pelas análises de microscopia, onde cristais de sulfatos não são encontrados no decorrer análises.

Figura 109 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pedreira em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) aos 28 dias; (b) aos 90 dias; (c) aos 220 dias e (d) aos 360 dias.

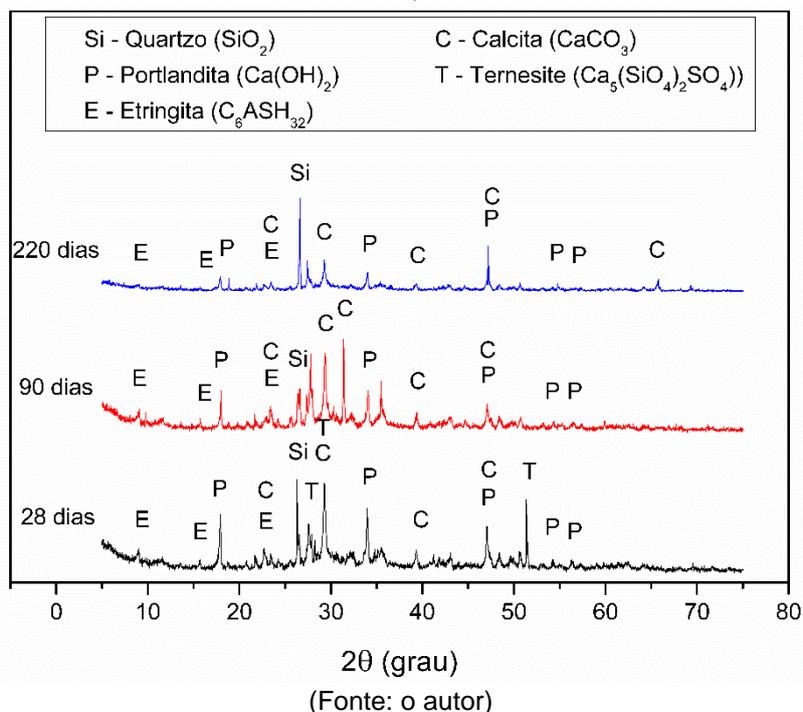


(Fonte: o autor)

A Figura 110 apresenta as análises de DRX referentes aos corpos de prova com agregado Pedreira, onde foi possível ser notada uma diminuição da ocorrência de portlandita aos 220 dias, fato que pode ter ocorrido pela sua dissolução e utilização nos processos de troca iônica com o gel álcali-sílica recorrente da RAA. Este fato, juntamente com as diminuições de resistência à tração e microscopias de agregados em dissolução podem ser oriundos do

processo de reatividade dos agregados aos álcalis da solução e do cimento e a formação de fases expansivas deletérias.

Figura 110 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pedreira em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.

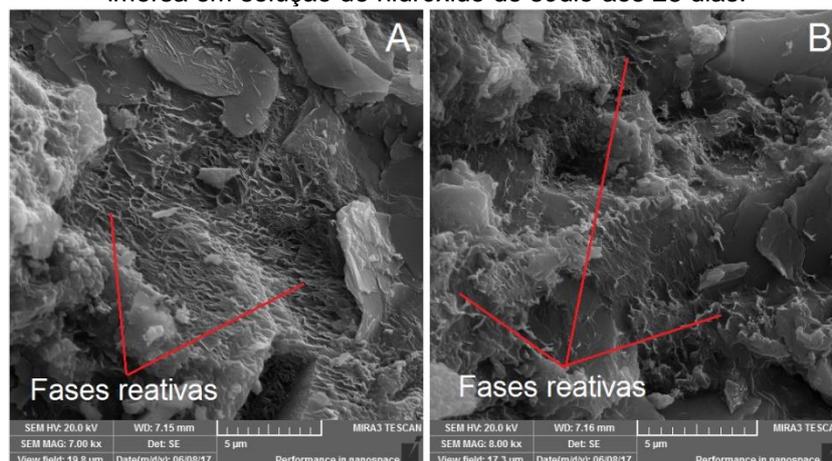


As resistências a compressão referentes ao agregado RAA (Figura 105), apresentam um aumento de 34,6% entre as idades de 90 e 220 dias, com uma posterior queda aos 360 dias de 12,3%. Este comportamento demonstra que ocorreu um período inicial de dormência das reações quanto a resistência à compressão, característico do início da formação dos géis referentes a reação álcali-agregado, com um posterior aumento de resistência à compressão pelo preenchimento dos poros próximos a interface entre agregados e pasta por estes géis. Esta perda final de resistência demonstra que a demasiada formação de produtos expansivos pode ter causado microfissuras decorrentes das tensões aplicadas na matriz de poros das argamassas, assim como a formação de uma dupla camada elétrica entre os íons.

As resistências à tração por compressão diametral referentes aos agregados RAA (Figura 106), apresentaram o mesmo padrão observado nas resistências à compressão, com um aumento gradativo até os 220 dias de 27,1% e posterior queda de 29,2% aos 360 dias, demonstrando a influência da

formação de géis álcali-sílica para os incrementos de resistência em idades iniciais com posteriores perda a partir do momento que tensões de tração são empreendidas pelas fases expansivas. As Figura 111(a) e (b) apresentam partículas de agregado com característica de reação álcali agregado com as fases reativas solubilizando-se na solução alcalina.

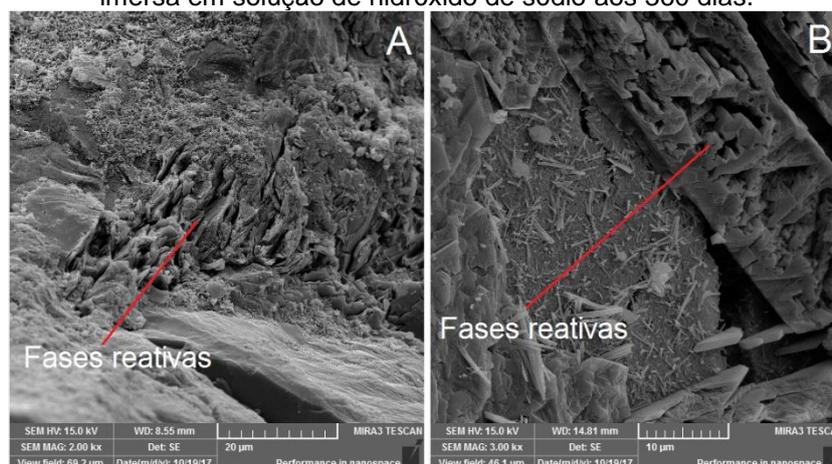
Figura 111 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio aos 28 dias.



(Fonte: o autor)

As Figura 112 (a) e (b) apresentam partículas de agregados com fases reativas aos álcalis totais, demonstrando o surgimento de poros e fissuras decorrentes deste processo.

Figura 112 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio aos 360 dias.

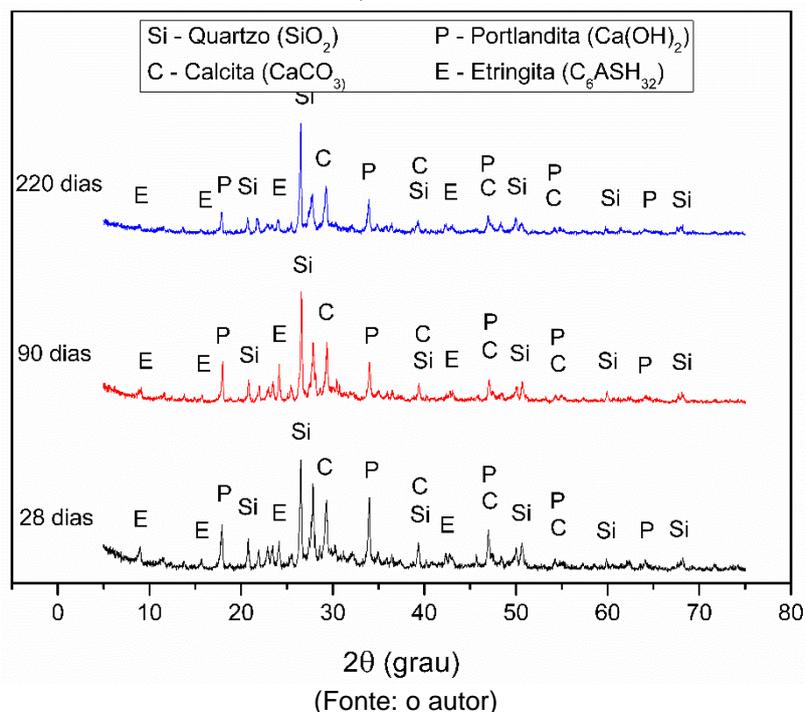


(Fonte: o autor)

A Figura 113 apresenta as análises de DRX dos corpos de prova com agregado RAA, onde não foi possível ser observada nenhuma alteração significativa entre as idades de controle, assim como não foi possível identificar

a formação de fases cristalinas referentes a RAA assim como a inalteração do halo amorfo.

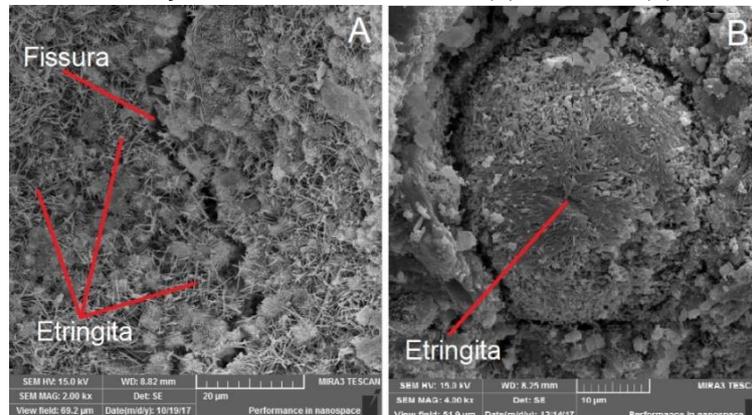
Figura 113 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado RAA em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.



As resistências à compressão referentes ao agregado Pirita apresentaram um aumento entre as idades de 28 e 90 dias de 10,9%, com um posterior comportamento de estagnação nas demais idades. As resistências à tração por compressão diametral apresentaram um pico aos 220 dias de cerca de 22,2%, sendo que os demais valores permaneceram sem variações significativas. As variações neste caso podem ter ocorrido pela oxidação dos sulfetos contaminantes do agregado e consequente formação de cristais de sulfatos, os quais em um primeiro momento auxiliam nas resistências mecânicas pelo efeito de refinamento e tamponamento de poros e que em um segundo momento geram tensões internas ao material com uma consequente formação de fissuras e diminuição das resistências. A Figura 114 apresenta a formação de cristais de sulfatos dentro de poros da argamassa aos 220 e 360 dias. A Figura 114(a) apresenta um detalhe de um poro com a sua superfície toda preenchida por cristais de sulfatos, inclusive no interior de uma fissura, e a Figura 114(b)

apresenta um poro já colmatado por estes cristais, demonstrando o avanço das reações.

Figura 114 - Microscopia das argamassas constituídas com agregado Pirita em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio: (a) 220 dias; (b) 360 dias.



(Fonte: o autor)

Nos resultados das análises de DRX (Figura 115) pode ser observado a ocorrência de gipsita aos 220 dias, fato que, juntamente com as resistências mecânicas crescentes até esta idade, ensaios de variação dimensional de barras de argamassa e imagens de microscopia comprovam a ocorrência do ataque por sulfatos até mesmo em ambiente extremamente alcalino e com proporção restrita de oxigênio devido a cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio.

Figura 115 - Difratomogramas de raio X dos corpos de prova confeccionados com o agregado Pirita em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente aos 28,90 e 220 dias.

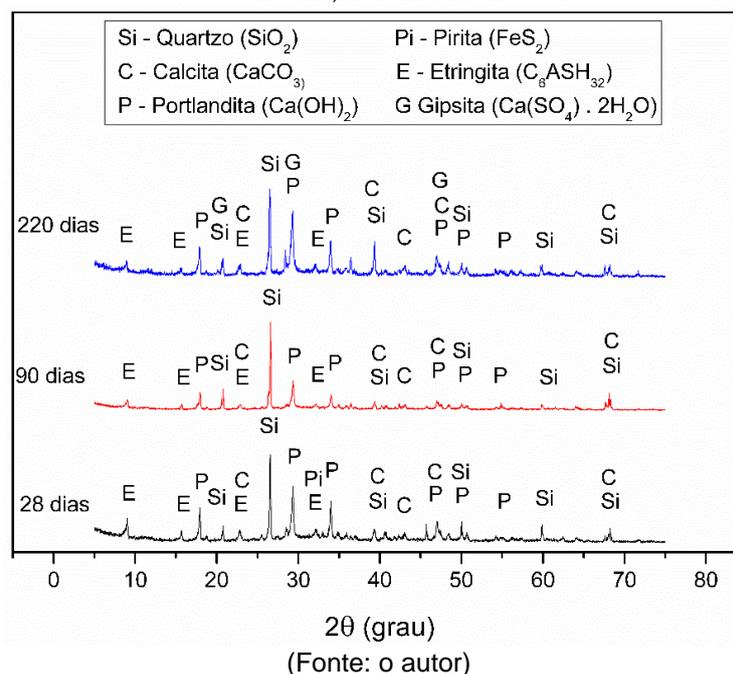
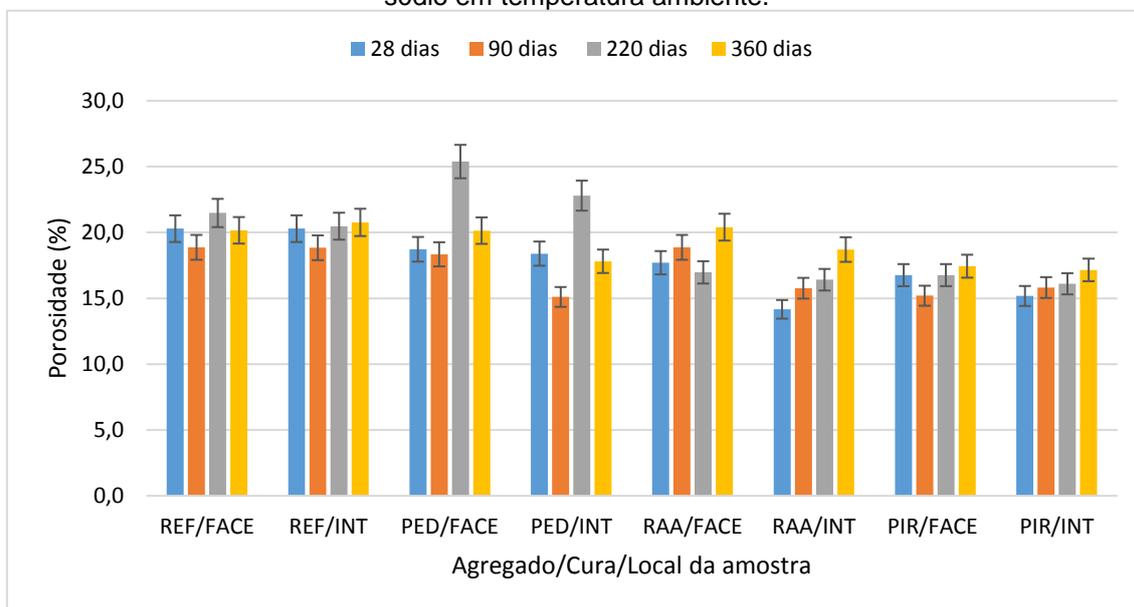
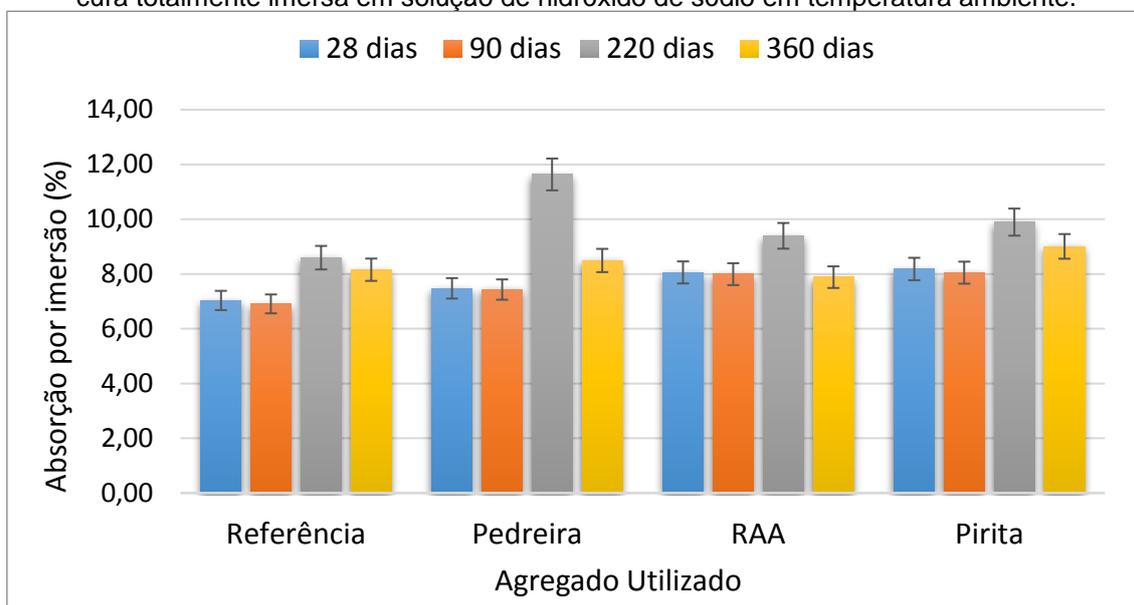


Figura 116 - Porosidade interna e externa por intrusão de mercúrio de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imerso em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



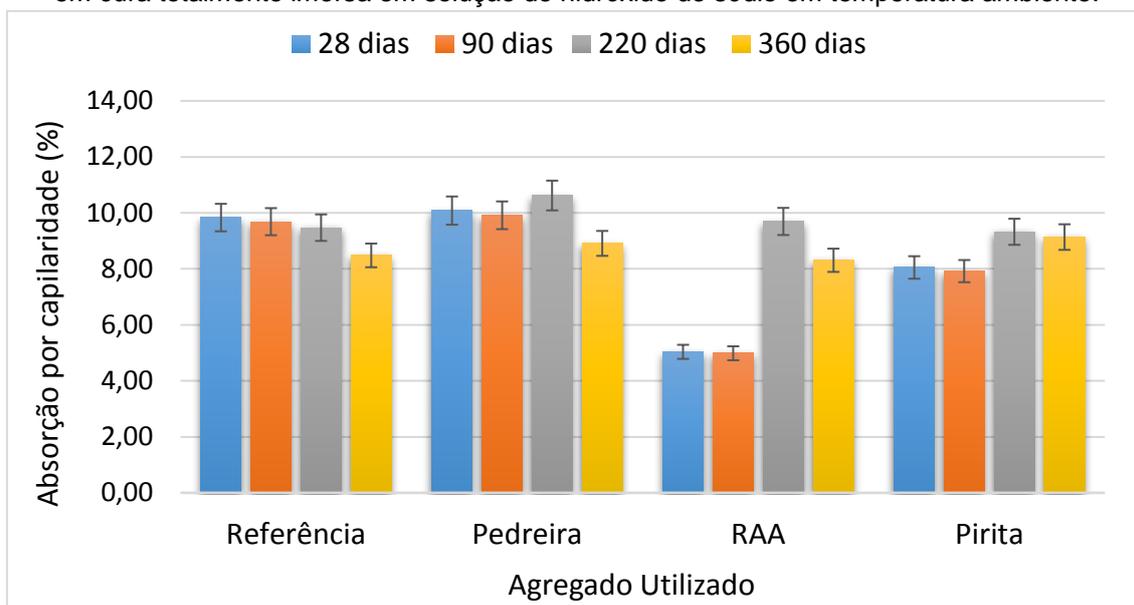
(Fonte: o autor)

Figura 117 - Absorção por imersão de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

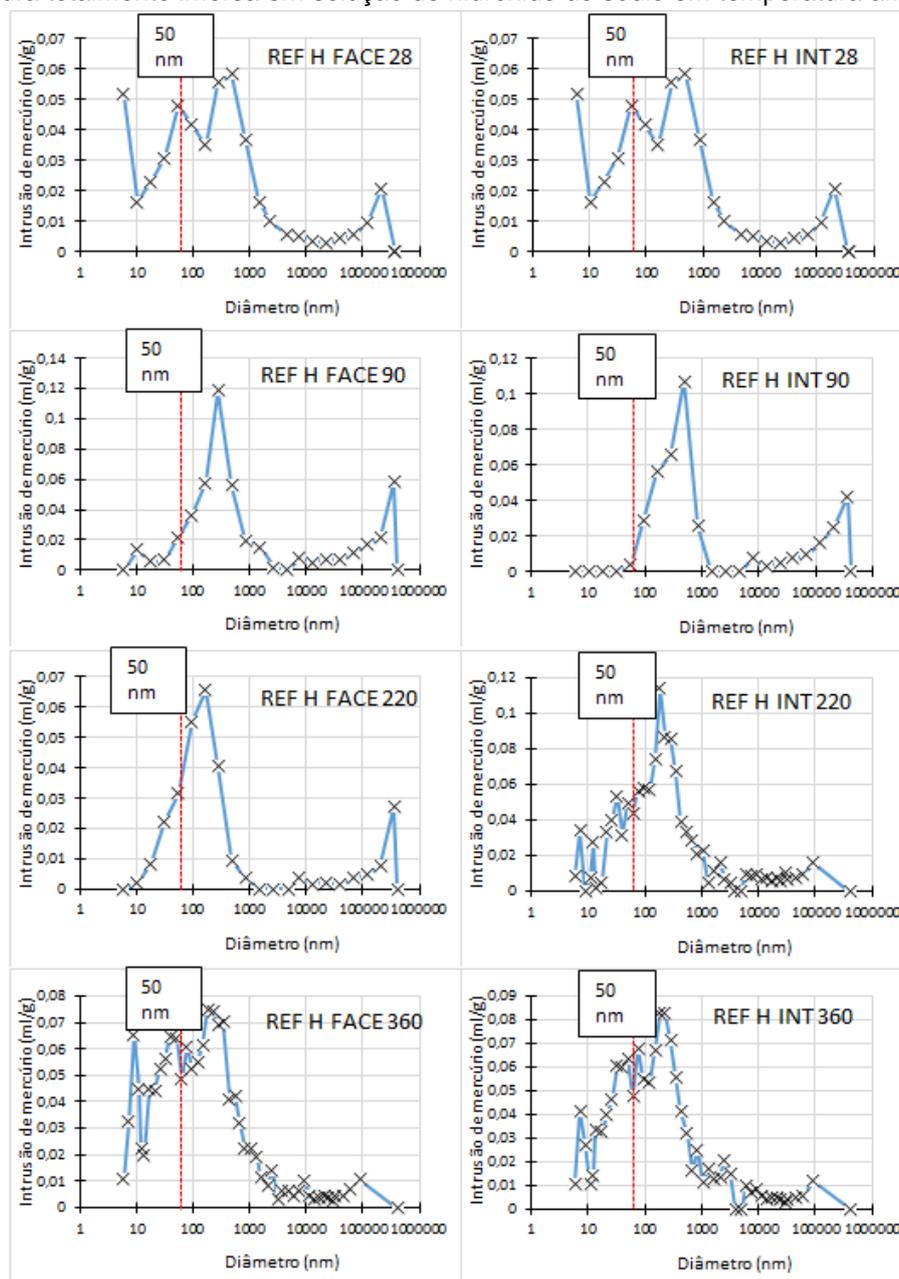
Figura 118 - Absorção por capilaridade de corpos de prova cilíndricos de argamassa mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

As porosidades tanto da face externa quanto das porções internas dos corpos de prova referentes ao agregado Referência (Figura 116) apresentaram comportamento análogo, com uma pequena queda aos 90 dias, mas retornando a valores sem variação significativa em relação aos iniciais. As absorções por imersão apresentaram um aumento aos 220 dias de 19,6% mantendo-se sem alterações significativas aos 360 dias. As absorções por capilaridade apresentaram uma diminuição significativa apenas aos 360 dias de 10,5%. Estas variações de pequena magnitude demonstram a inércia frente ao ambiente alcalino assim como ao ataque interno por sulfatos. A Figura 119 apresenta a distribuição de diâmetros de poros por intrusão de mercúrio referentes ao agregado Referência.

Figura 119 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Referência mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

É possível observar que os diâmetros de poros tanto para as porções internas quanto da face externa não apresentaram variações significativas no decorrer das idades de controle, onde apenas ocorreu uma pequena diminuição dos poros acima de 1,0 μm nas idades finais.

As porosidades da face externa e porções internas referentes ao agregado Pedreira (Figura 116) apresentaram comportamentos similares, onde aos 220 dias ocorreram aumentos significativos das porosidades. Para a face

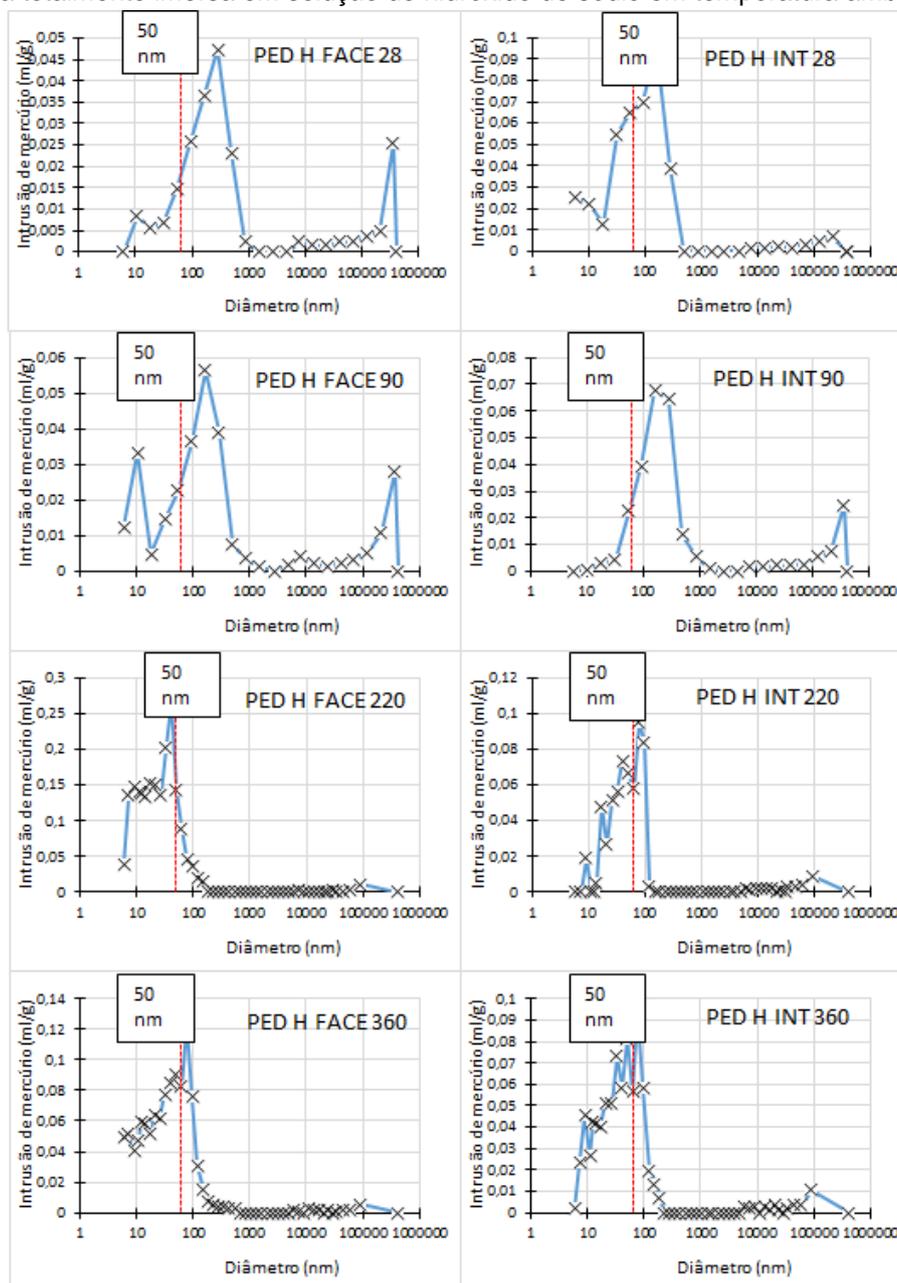
externa este aumento foi de 27,9%, com uma queda de 20,9% aos 360 dias. Para as porções internas o aumento foi de 33,8% aos 220 dias com uma diminuição de 21,9% aos 360 dias.

As absorções por imersão referentes ao agregado Pedreira (Figura 117), apresentaram um aumento aos 220 dias de 36,1% com uma posterior queda de 27,0% aos 360 dias. Este comportamento juntamente com os valores de porosidade demonstra que aos 220 dias ocorreu uma intensificação da formação de fases expansivas decorrentes da RAA e ISA, com a consequente formação de fissuras. Aos 360 ocorreu uma queda tanto das absorções assim como nas porosidades, demonstrando a colmatação de poros e fissuras pelos produtos das reações.

As absorções por capilaridade referentes ao agregado Pedreira (Figura 118) apresentaram uma queda de 16,1% aos 360 dias. Estes resultados denotam que os poros capilares não foram influenciados pela geração de fissuras nas idades finais, visto que não foram observados aumentos de absorção mesmo com o refinamento de poros, como observado nos ensaios de microscopia.

A Figura 120 apresenta os resultados de distribuição de diâmetros de poros por intrusão de mercúrio referentes ao agregado Pedreira.

Figura 120 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pedreira mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

A distribuição de poros da face externa e porções internas referentes as argamassas com agregado Pedreira, apresentaram nas idades de 220 e 360 dias uma maior proporção de poros próximos a 50 nm, podendo atribuir este fator a microfissuração ocasionada pela RAA assim como pela possível dissolução das fases reativas na zona de transição nestas escalas.

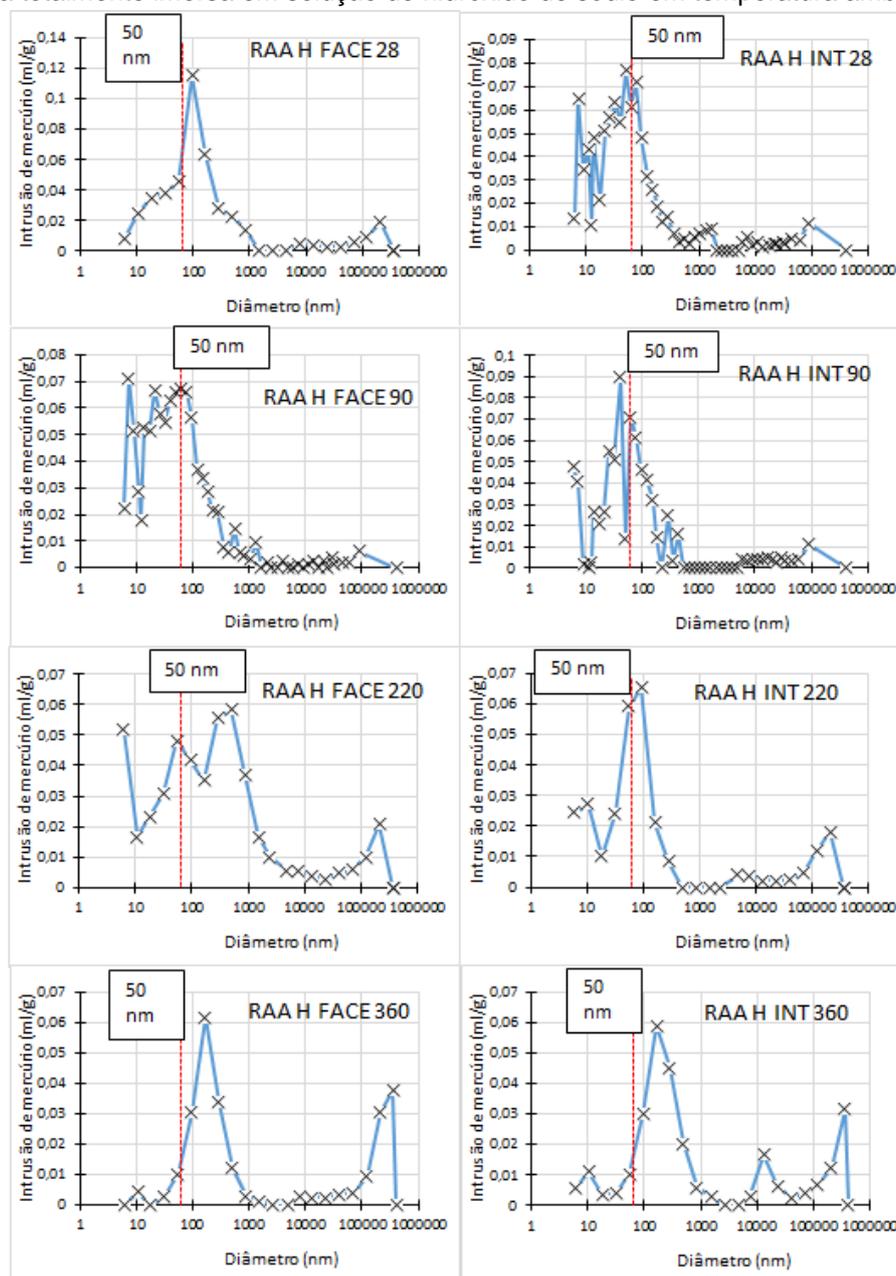
As porosidades da face externa referentes ao agregado RAA (Figura 116) apresentaram uma constante variação no decorrer das idades de medida,

sendo que aos 220 dias ocorreu uma redução de 10,1% com um posterior aumento de 16,7% aos 360 dias. As porosidades das porções internas apresentaram um aumento gradativo de 24,1% durante as idades de controle. Estas variações demonstram que a face externa apresenta uma maior capacidade de reatividade com a solução de hidróxido de sódio, visto a maior variação das porções externas. As absorções por imersão (Figura 117) apresentaram um aumento de 14,9% aos 220 dias com uma posterior queda aos 360 dias. Estes aumentos de absorção, em conjunto com os aumentos de porosidade externa e interna, demonstram que a reação álcali-agregado pode ter gerado tensões internas nas argamassas com possível fissuração e aumento da porosidade.

As absorções por capilaridade (Figura 118) tiveram um aumento de 48,5% aos 220 dias, com uma redução de 14,2% aos 360 dias. Tal comportamento demonstra o refinamento dos poros pelos produtos da reação álcali-agregado e um conseqüente aumento das forças capilares nas argamassas.

A Figura 121 apresenta a distribuição de diâmetros dos poros referente ao agregado RAA.

Figura 121 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado RAA mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

Pela distribuição de diâmetro de poros do agregado RAA da face externa ocorreu um aumento gradativo da proporção de poros maiores que 50 nm, processo que demonstra a evolução das reações álcali-agregado devido à propagação de fissuras. Aos 90 e 220 dias é possível observar um aumento da proporção de poros menores que 50 nm, os quais não influenciam em resistências mecânicas e absorções, mas denotam o processo de reação devido a formação de microfissuração além da dissolução das fases reativas dos

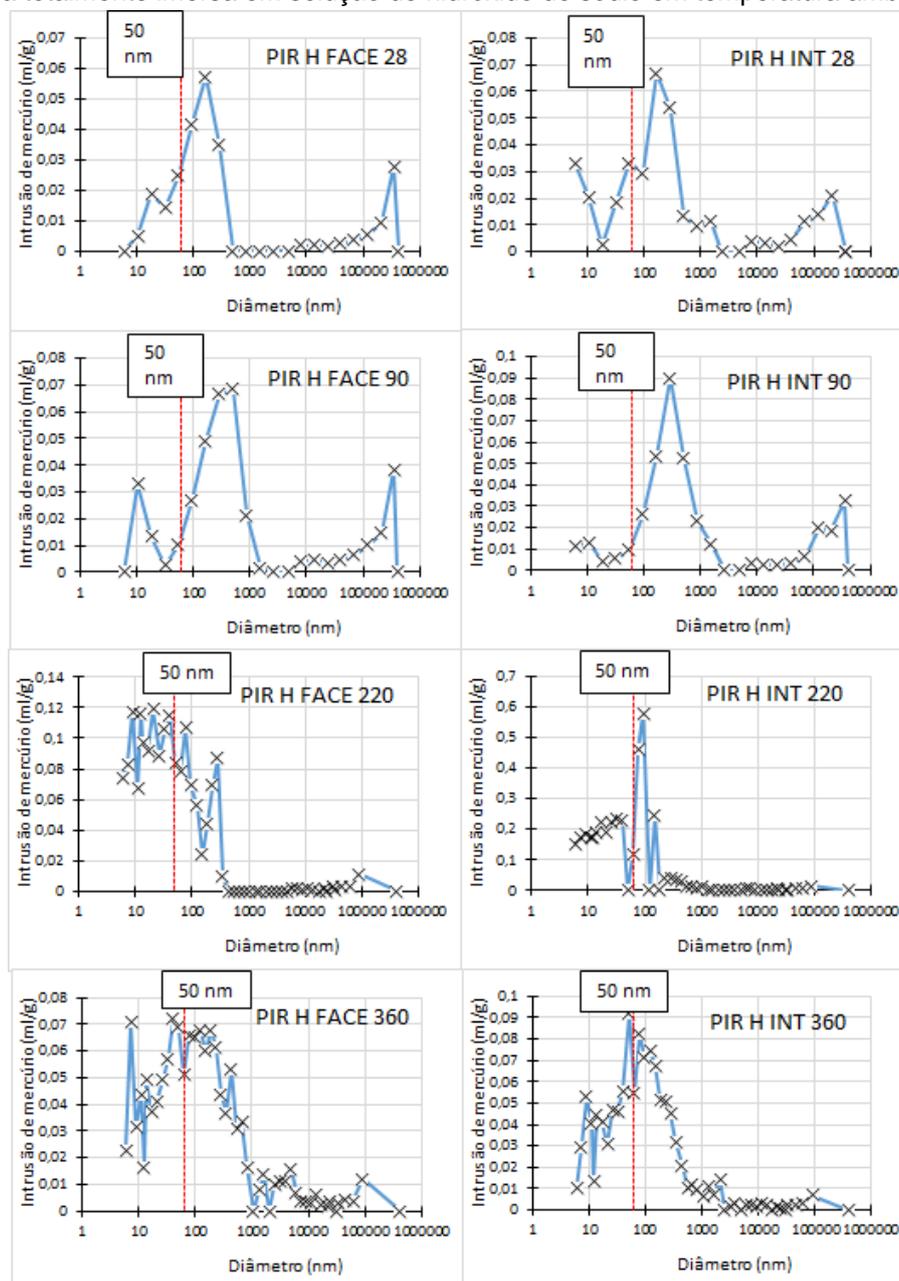
agregados na zona de transição. É importante salientar que as resistências mecânicas apresentaram um aumento gradativo com uma posterior queda aos 360 dias, fato que pode ser explicado pelo aumento de macroporos referentes ao processo de fissuração. O aumento da proporção de poros entre 100 e 1000 nm a partir da idade de 220 dias explica o aumento da absorção por capilaridade dos corpos de prova, onde o refinamento dos poros aumenta a pressão capilar.

O diâmetro de poros referentes a porção interna dos corpos com agregado RAA apresenta um aumento gradativo dos poros maiores que 50 nm assim como na face externa, demonstrando o avanço das reações álcali-agregado pela formação de fissuras. Na porção interna a tendência foi de tamponamento dos poros inferiores a 50 nm devido a colmatação pelas fases da RAA, assim como um aumento da proporção de poros entre 110 e 1000 nm corrobora com a afirmação de aumento de absorção por capilaridade pelo aumento de poros capilares.

As porosidades da face externa dos corpos de prova referentes ao agregado Pirita (Figura 116), apresentaram uma diminuição entre as idades de 28 e 90 dias de 9,5%, demonstrando que a reação dos sulfetos na face ocorre mais intensamente desde o início do processo de cura devido a maior proporção de oxigênio. Ocorreu um aumento gradativo de 12,6% até os 360 dias, demonstrando o processo de fissuração recorrente do ISA. A porosidade interna apresentou um aumento gradual de 11,6% durante as idades de medida, processo característico da formação de fissuras decorrentes do ISA.

As absorções por imersão referentes ao agregado Pirita (Figura 117), apresentaram um processo de dormência inicial e um aumento de 18,6% aos 220 dias sem alteração significativa aos 360 dias. Este processo demonstra a ocorrência de fissuração causado pelo crescimento de cristais referentes ao ataque por sulfatos internos. As absorções por capilaridade referente ao agregado Pirita apresentaram um aumento de 15,0% aos 220 dias, se mantendo sem alterações significativas até os 360 dias. Este comportamento, juntamente com as porosidades, demonstra o refinamento dos poros pelos produtos de ISA.

Figura 122 - Diâmetro dos poros por intrusão de mercúrio das regiões interna e externa de corpos de prova cilíndricos de argamassa confeccionados com agregado Pirita mantidos em cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.



(Fonte: o autor)

Os diâmetros de poros referentes as porções internas e face externa dos corpos de prova com agregado Pirita apresentaram o mesmo comportamento aos 220 dias, onde ocorreu uma diminuição da proporção de macroporos acima de 1,0 mm, com um aumento aos 360 dias, demonstrando que o ataque por sulfatos promoveu o refinamento de poros com posterior formação de fissuras pelas tensões de tração exercidas pela formação de cristais expansivos. O aumento da proporção de poros inferiores a 50 nm nas duas últimas idades de

controle demonstrou que a fissuração nanométrica pode estar ocorrendo devido ao processo constante de oxidação dos sulfetos e formação de cristais de sulfatos.

4.5.1 Considerações sobre as análises feitas acerca da cura totalmente imersa em solução de hidróxido de sódio.

Não foi possível observar o efeito combinado do ISA e RAA nas análises referentes a esta forma de cura, visto que o agregado Pedreira apresentou apenas características referentes a reatividade dos agregados, fato que ocorreu pela menor proporção de sulfetos em sua composição assim como uma menor disponibilidade de oxigênio devido a cura totalmente imersa.

As resistências mecânicas das argamassas com agregado Pirita apresentaram pequenas variações, o que representa que a o ISA ocorreu de forma menos intensa na cura totalmente imersa na solução, muito provavelmente pela redução da proporção de oxigênio disponível. As resistências mecânicas dos agregados Pedreira e RAA apresentaram aumentos significativos, fato que ocorreu pela intensificação da reação álcali-agregado devido a cura em solução alcalina, a qual acelerou a colmatação de poros na zona de transição agregando resistências.

As porosidades e absorções das argamassas com agregado Pedreira apresentaram picos aos 220 dias, sendo que isto pode ter ocorrido pela dissolução de fases reativas dos agregados como foi possível observar nas microscopias assim como a formação de fissuras decorrentes da formação de gel expansivo. Para o agregado RAA foi possível identificar uma variação maior das absorções capilares, onde o refinamento de poros e surgimento de microfissuras capilares podem ter acarretado este comportamento visto que foi possível observar que as reações álcali-agregado tem ocorrido em escalas micrométricas. As argamassas com agregado Pirita não apresentaram variações significativas quanto as porosidades e absorções, fato que ocorreu pela diminuição da intensidade do ISA devido a redução da oxigenação pela forma de cura totalmente imersa.

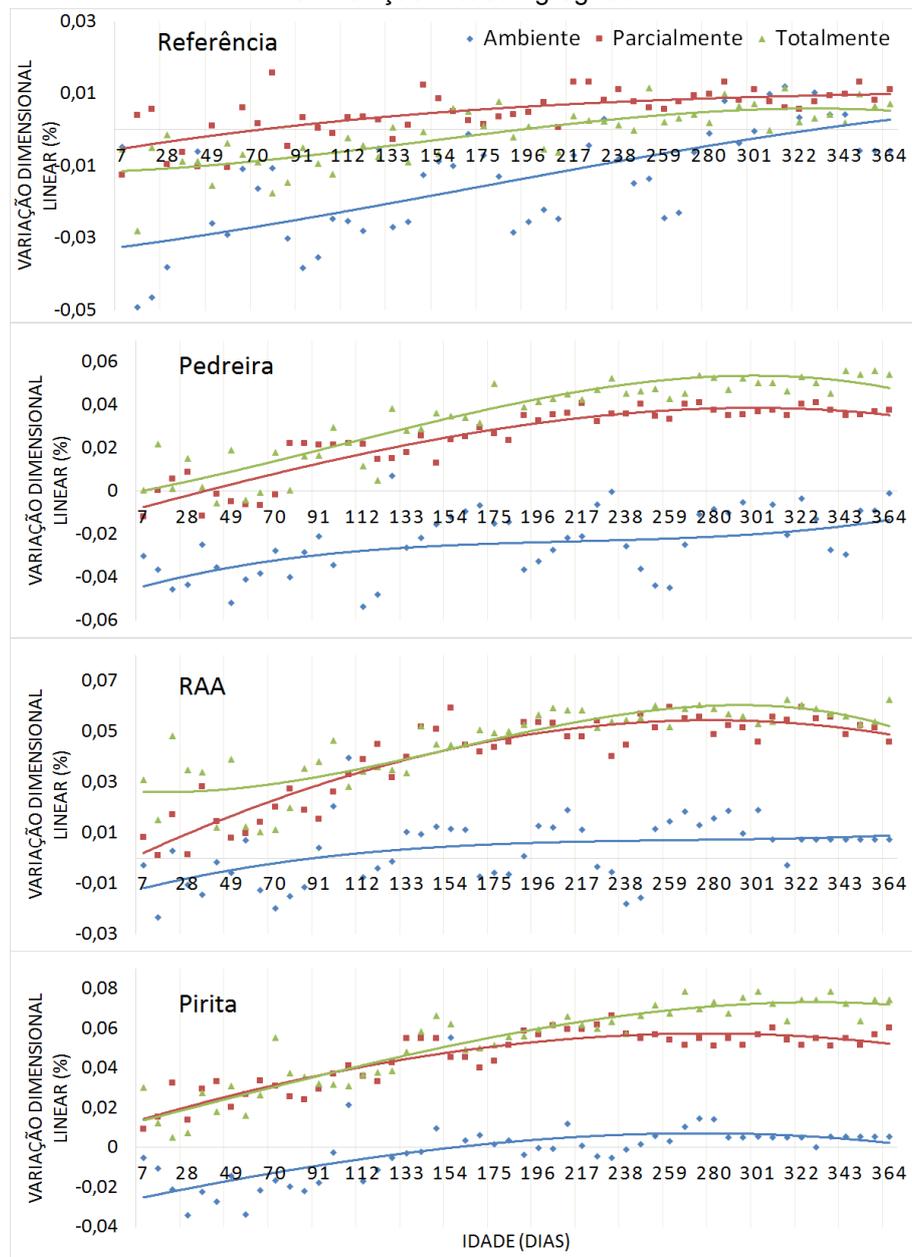
Quanto ao diâmetro de poros das argamassas Pirita, foi possível observar uma diminuição da proporção dos poros acima de 1,0 mm, processo

característico da ISA pelo refinamento dos poros como foi possível ser observado nas microscopias. Para o agregado RAA foi possível observar uma redução dos poros abaixo de 50 nm juntamente com um aumento gradativos dos poros acima de 1,0 mm, fatos que ocorreram pela colmatação dos poros menores pelos produtos da RAA assim como a dissolução dos agregados reativos e fissuração decorrentes das suas expansões, como pode ser observado nas microscopias.

4.6 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A Figura 123 apresenta as curvas de variação dimensional das barras de argamassa compostas pelos mesmos agregados para as formas de cura empregadas.

Figura 123 – Variações dimensionais das barras de argamassa comparando as formas de cura em relação a cada agregado.



(Fonte: o autor)

Após o monitoramento das barras de argamassa foi possível observar que a forma de cura ambiente apresentou as menores proporções de expansões em todos os agregados utilizados, fato que demonstra que o processo de cura autógena, autodetecção e a ausência de umidade e temperatura controlados tem grande influência sobre as variações dimensionais.

Para as barras compostas pelo agregado Referência em cura ambiente foi possível observar que as variações em cura parcialmente imersa apresentaram maiores expansões, fato que pode ser explicado pela ocorrência

de regiões de molhagem e secagem, as quais promovem o efeito parede e consequentemente fissuração. As variações dimensionais das barras referentes aos agregados Pedreira, RAA e Pirita, demonstram que a forma de cura totalmente imersa em água apresentou uma tendência a maiores valores de expansões, podendo identificar que a presença de umidade constante é mais relevante do que os demais catalizadores das reações álcali-agregado e ataque por sulfatos.

Para as análises de resistências à compressão, tração por compressão diametral, porosidades e absorções por imersão e capilaridade foi procedido o teste de Tukey, com 5% de probabilidade de erro, para o diagnóstico da influência das formas de cura.

Segundo as análises estatísticas, as resistências à compressão apresentaram variação significativa para o agregado de Referência com cura em solução de hidróxido de sódio, assim como para o agregado Pirita em cura totalmente imersa em água a 40 °C, como foi possível ser observado no Apêndice de Análises Estatísticas. As absorções por imersão e capilaridade apresentaram variações significativas apenas nos agregados de Referência em cura na solução de hidróxido de sódio. Alterações estatísticas foram observadas também nas porosidades da face externa para o agregado Pedreira nas formas de cura ambiente e totalmente imersa em água a 40 °C.

Desta forma, ficou evidente que as formas de cura diferenciadas não influenciaram significativamente os resultados obtidos, visto que a quase totalidade dos ensaios não apresentaram variações estatísticas significativas para 5% de probabilidade de erro. Sendo assim, entende-se que o meio de cura mais indicado para a análise combinada do efeito da RAA e ISA é o parcialmente imerso em água mantida a 40 °C, devido a formação de uma zona de contato direto com a umidade e oxigênio da atmosfera. Esta zona de molhagem e secagem proporcionou a intensificação da fissuração dos corpos de prova com agregado Pirita, assim como a aparente oxidação da pirita e formação de lixiviados de óxidos e hidróxidos de ferro. A umidade constante desta interface também propicia a contínua ocorrência da reação álcali-agregado.

As análises petrográficas se mostraram eficientes para a demonstração de agregados reativos e sulfetos minerais contaminantes. Foi possível observar

o intercrescimento mirmequítico e ângulo de extinção ondulantes nos silicatos dos agregados Pedreira e RAA, os quais se mostraram precursores das reações com os álcalis. A identificação de minerais opacos com frações de sulfetos nos agregados Pedreira também apresentou caráter de reatividade às argamassas com estes em sua composição, acarretando na formação de produtos de oxidação e de cristais expansivos. As análises de DRX e FRX também se mostraram eficientes para a identificação de fases deletérias nos agregados, mas servindo apenas como indicativos da reatividade assim como as petrografias.

Os agregados apresentaram pelas análises de DRX, FRX e petrografias, fases minerais deletérias, sendo que com a adição destas fases nas argamassas, foi possível observar os processos de formação das manifestações patológicas e a sua influência sobre as resistências mecânicas, porosidades e absorções, além de variações dimensionais. Estes resultados, juntamente com resultados da literatura, servem de base para o entendimento das reações da RAA e ISA para o entendimento das alterações cíclicas da microestrutura dos produtos de matriz cimentícia, assim como o surgimento de eflorescências macroscópicas de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície das argamassas.

Os efeitos deletérios da RAA e ISA são amplamente abordados na literatura, onde os efeitos iniciais de retração iniciais são comuns pelo processo de cura das argamassas, sendo que as expansões subsequentes ocorrem pela geração de tensões internas pela formação de cristais e géis expansivos, os quais podem ocasionar fissuração e perda resistências mecânicas iniciais. Foi possível observar uma fase inicial de dormência tanto para a RAA quanto a ISA, onde este período representa as oxidações dos sulfetos minerais e processo de borda de reação dos agregados reativos pelo contato com os íons hidroxila e álcalis, sendo que para a RAA a idade de 360 dias não foi suficiente para apresentar o seu gel característico em grande quantidade e em exsudações na face dos corpos de prova.

As resistências mecânicas, absorções e porosidades foram os ensaios mais representativos para a ocorrência das reações deletérias da RAA e ISA. Foi possível comparar os aumentos gradativos de resistências e posteriores quedas com os mesmos comportamentos das absorções e porosidades, demonstrando

que a ocorrência de cristais de sulfatos, óxidos e hidróxidos de ferro pela oxidação da pirita, géis álcali-sílica e agregados em dissolução e com expansões, são capazes de alterar significativamente as propriedades das argamassas, em alguns casos até de forma cíclica.

O ataque por sulfatos decorrente da presença de pirita nos agregados, após um período inicial de dormência, acarretou na formação de cristais de etringita, gipsita, thenardita e mirabilita em quantidade significativa, podendo ser observados na interface dos agregados juntamente com os óxidos e hidróxidos de ferro característicos da oxidação dos sulfetos. Foi possível observar também a ocorrência de cristais de gipsita em forma prismáticas e rosácea, demonstra que a solução de poros das argamassas apresenta variação de pH, aluminatos e diferentes proporções de íons sulfatos.

Foi possível observar fissurações macroscópica nas argamassas com adição de pirita nas formas de cura em contato constante com a água, sendo que tal fissuração também foi possível ser observada em escala microscópica, demonstrando a intensidade da reação. Nas argamassas com agregados reativos não foi possível a identificação de fissuras macroscópicas nos corpos de prova, sendo que nas microscopias foi possível observar a fissuração e dissolução dos agregados reativos, mas não decorrentes dos géis álcali-sílica.

Este trabalho traz um caráter de originalidade, pois as mudanças de microestrutura das argamassas foram obtidas pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, onde constatou-se que a RAA tem maior influência em poros de diâmetros próximos a 50 nm em um primeiro momento, e a ISA tem influência sobre todas as gamas de diâmetros de poros pela formação de cristais de sais de sulfatos de formas e tamanhos variados, fato que pôde ser observado pelas análises de FEG, EDS e DRX. O efeito combinado da RAA e ISA sobre o diâmetro de poros pôde ser observado nas análises feitas sobre o agregado Pedreira, aonde ficou nítido a maior influência da reação álcali-agregado nos poros de menor magnitude, e os macroporos decorrentes de fissurações pelo ataque interno por sulfatos. Foi possível também observar o refinamento de macroporos pelo ISA e colmatação de microporos pela RAA conjuntamente neste agregado, sendo importante ressaltar que todas as outras análises mecânicas e físicas são dependentes destes comportamentos microestruturais.

5 CONCLUSÕES

Os efeitos isolados e combinados da RAA e ISA sobre a microestrutura das argamassas, com foco nas porosidades e absorções de água, puderam ser analisados neste trabalho, onde lacunas acerca destas reações puderam ser elucidadas, principalmente pelos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, que demonstraram a colmatação de poros e surgimento de fissuras. Os agregados utilizados na pesquisa são característicos da região sul do Brasil, com fases reativas aos álcalis e sulfetos minerais, sendo de grande importância para a indústria da construção a análise das suas influências quando utilizados em concretos e argamassas.

A forma de cura parcialmente imersa foi a mais indicada para a análise isolada e combinada das manifestações patológicas dos agregados desta pesquisa. As resistências mecânicas, quando do ataque combinado, demonstraram que a ISA foi visivelmente acelerada pelo contato com o oxigênio atmosférico, com a ocorrência de oxidações e fissurações visíveis nos corpos de prova, assim como a observação dos ciclos de ganhos e perdas de resistências, sendo que a reação álcali-agregado se apresentou na mesma constância que em cura totalmente imersa em água. A cura parcialmente imersa deixou nítida a ocorrência dos ciclos de refinamento, colmatação e fissuração de poros pela formação de cristais de sais de sulfatos assim como a formação dos géis expansíveis da RAA de formas isoladas e combinadas. Quanto as análises de diâmetros de poros, o contato com a atmosfera também demonstrou que a ISA foi intensificada, com a colmatação de poros e surgimento de novas fissuras mais rapidamente, sendo que a RAA ocorreu basicamente em microporos até as idades monitoradas.

Nas argamassas com ocorrência da reação álcali-agregado, foi possível observar aumentos de resistências mecânicas significativos, decorrentes das reações que ocorrem na zona de transição, onde os géis podem se tornar ricos em cálcio, agregando resistências no ponto que é considerado o mais frágil em argamassas e concretos convencionais. As variações de porosidades e absorções pelas diferentes formas de cura, demonstraram que as reduções ocorrem basicamente pelo processo de formação dos géis expansíveis e pela colmatação de poros, e os aumentos são decorrentes da dissolução e fissuração

das partículas de agregados e fissuração da matriz. Quanto ao tamanho de poros, foi possível observar que a reação álcali agregado inicialmente tem influência principalmente nos diâmetros próximos a 50 nm, devido a dissolução da face dos agregados na zona de transição.

As argamassas com o ataque por sulfatos demonstraram que os ciclos de ganhos e perdas de resistências mecânicas são decorrentes da colmatação de poros e fissuras pela formação de sais de sulfatos. O refinamento de poros ficou evidente pelo incremento das absorções capilares e reduções das absorções e porosidades, obedecendo os ciclos de ganhos e perdas de resistência para as variadas formas de cura. Os diâmetros de poros demonstram este processo, onde o refinamento de poros fica evidente nas primeiras idades pela redução dos macroporos, onde as posteriores fissurações são demonstradas pelo aumento destes poros, formando um ciclo de variação dos diâmetros acima de 50 nm, condizente com as variações de resistências mecânicas, porosidades e absorções.

Quanto ao efeito combinado da RAA e ISA, foi possível observá-lo nas resistências mecânicas, onde ocorre a soma dos aumentos de resistência decorrentes das duas manifestações, sendo que as quedas iniciais de resistência são decorrentes do ataque por sulfatos, visto que os picos se assemelham aos observados nos ensaios com agregados contendo pirita apenas. As absorções e porosidades apresentaram comportamentos característicos da ISA para as curas parcialmente imersa em água e ambiente, as quais potencializam esta reação devido a maior oxigenação, sendo que para as curas totalmente imersas em água e solução de hidróxido de sódio, as absorções e porosidades apresentaram comportamentos característicos da RAA. Os diâmetros de poros demonstram que a RAA ocorre principalmente nos microporos próximos a 50 nm devido ao seu caráter de borda de reação, sendo que o ISA se apresenta nos macroporos pelo refinamento e colmatação, assim como pelo surgimento de novas fissuras. Quando da ocorrência do efeito combinado, também foi possível observar a formação de sais de sulfatos alcalinos como a thenardita e mirabilita.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Baseado nos resultados obtidos com este programa experimental e com as limitações deste sugere-se como trabalhos futuros:

- ✓ estudar o comportamento de argamassas durante todo o período de dormência até o momento de início do período de propagação e consequente fissuração decorrentes da ISA e RAA de forma isolada e combinada;
- ✓ estudar a cinética da reação de borda entre agregados reativos e álcalis e a troca iônica entre sódio e potássio por cálcio;
- ✓ desenvolver procedimentos de reparo para estruturas de concreto que apresentem o ISA e RAA de forma isolada e combinada;
- ✓ desenvolver materiais a serem introduzidos no momento da mistura de produtos cimentícios os quais sejam mitigadores dos efeitos do ISA e RAA de forma isolada e combinada.
- ✓ desenvolver procedimentos simplificado de acompanhamento de variações dimensionais de peças de concreto e argamassa com a ocorrência de RAA e ISA.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM C150/05: Specification for Portland cement. Philadelphia, 2005.

AMO, D. G.; PÉREZ, C. B. Diagnosis of the alkali-silica reactivity potential by means of digital image analysis of aggregate thin sections. *Cement and Concrete Research*. v. 31, p.1449-1454, 2001.

ANDRADE, W. P. (Ed.). Concretos massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: ensaios e propriedades. São Paulo: Pini, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-1: agregados – reatividade álcali-agregado – parte 1: guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro, 2008a.

_____. NBR 15577-4: agregados – reatividade álcali-agregado – parte 4: determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2008b.

_____. NBR NM 45 - Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. NBR NM 46 - Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR NM 52 - Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

_____. NBR NM 248 - Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 5739 - Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

_____. NBR 7211 - Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

_____. NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. NBR 7222 - Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

_____. NBR 9778 - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

_____. NBR 9779 - Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

_____. NBR 11578 - Cimento Portland composto – Especificação. Rio de Janeiro, 1997.

_____. 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.

_____. NBR 7389: agregados – análise petrográfica de agregado para concreto. Rio de Janeiro, 2009.

_____. NBR 7389-1: Agregados - Análise petrográfica de agregado para concreto, Rio de Janeiro, 2009.

_____. NBR 7389-2: Agregados - Análise petrográfica de agregado para concreto, Rio de Janeiro, 2009.

AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M. F.; SALLA, J. M. Diagnóstico de Daños y Reparación de Obras Hidráulicas de Hormigón. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid, 1996.

AKASAKI, J, L.; ZOILO, C,S; FIORITI, C, F; PEREIRA, A,M; BERNARDES, H, M; SALLES, F,M. Cracking due to alkali–silica reaction in slab at the Jaguari hydroelectric power plant – a qualitative studye. Revista Ingeniería de Construcción RIC. Vol 28 N°3 , Santiago, 2013.

ALMEIDA, C. M. V. B. Estudo eletroquímico das interações entre sulfetos de ferro. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

ANTUNES, E. Efeitos estruturais das reações químicas expansivas no betão. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil: Instituto Superior Técnico, 181p. 2010.

ARAUJO, G. S. La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2008.

AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenees, Spain. Cement and Concrete Research, vol. 28, nº. 9, pp. 1223–1235, 1998.

BATISTA, Danilo Gonçalves. Investigação da deterioração de concretos de uhes por reações com os agregados. 2013. 310 f. Dissertação (Mestrado em

Geotecnia, Estruturas e Construção Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

BELZILE, N.; CHEN, Y.; CAI, M.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 84, p. 65-76. 2004.

BÉRARD, J. Black shale heaving at Ottawa, Canada: discussion. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 7, p. 113- 114, 1970.

BÉRUBÉ, Marc-André et al. Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 8, p. 1215-1227, 2002.

BÉRUBÉ, MA et al. Laboratório e pesquisas de campo sobre a influência do cloreto de sódio sobre a reatividade alcalina-sílica. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 1, p. 77-84, 2003.

BEYENE, A.; LEE, R.J.; BLAZKIEWICZ, M. Alkali Silica Reaction (ASR) as a root cause of distress in a concrete made from Alkali Carbonate Reaction (ACR) potentially susceptible aggregates. *Cement and Concrete Research*. vol. 51, pp. 85-95, 2013.

BOSCH, F. P. Estudio del diagnóstico y del tratamiento de presas de hormigón con expansiones. Projecte o tesina d'especialitat. Escola Tècnica superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2009.

BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; AL-MUKHTAR, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*. vol. 34, pp. 370–376, 2012.

CALDEIRA, C. L. Investigation of pyrite oxidation in alkaline solutions by thermodynamic modeling and analyses by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Tese (Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005.

CALLISTER, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais : Uma Introdução*. Rio de Janeiro : LTC , 2008 . 705 p.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – II. Physico-chemical modeling of sulfate attack. *Cement and concrete research*, v. 27, n. 11, p. 1627-1632, 1997.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation—I. Reaction system and rate model. *Cement and concrete research*, v. 26, n. 7, p. 993-998, 1996.

CHANG, Z. T.; SONG, X. J.; MUNN, R.; MAROSSZEKY, M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. *Cement and concrete research*, v. 35, p. 1486-1494, 2005.

CHATTERJI, S. The role of Ca(OH)_2 in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, New York, Pergamon Press, v. 9, n. 2, p. 185-188, Mar. 1979.

CHATTERJI S. Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates, *Cement and Concrete Composities*, v. 27, p. 788-795, 2005.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A. S.; CHINCHÓN. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. *Engineering Geology*. vol. 127, pp. 75-80, 2012.

CHINCHÓN, J. S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. J. S. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, nº. 6, pp. 1264-1272, 1995.

COLLEPARDI, M. A State-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and concrete composites*, v. 25, p.401-407, 2003.

COUTO, T. A. Reação Álcali-Agragado: Estudo do Fenômeno em Rochas Silicosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia de Goiás. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Goiânis, 2008.

CRAMMOND, N. J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. *Cement and concrete composites*, n. 25, p. 809-818, 2003.

ÇULLU, M.; ARSLAN, M. The effects of chemical attacks on physical and mechanical properties of concrete produced under cold weather conditions. *Construction and Building Materials*. vol. 57, pp. 53-60, 2014.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C.; DUFFELL, C. G.; REID, J. M. The distribution and evaluation of sulfur species in geological materials and manmade fills. *Cement and Concrete Composites*, v.25, p.1025-1034, 2003.

SILVA, Narciso Gonçalves da; CAMPITELI, Vicente Coney; GLEIZE, Philippe Jean Paul. A influência dos finos de areia de britagem de rocha calcária nas propriedades da argamassa de revestimento. UTFPR. Curitiba-PR, 2005.

SILVA, Narciso Gonçalves d; CAMPITELI, Vicente Coney. Influência dos finos e da cal nas propriedades das argamassas. 2006.

DE BELIE, N.; MONTENYA, J.; BEELDENS, A.; VINCKE, E.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research*. vol, 34, pp. 2223–2236, 2004.

DECHICHI, M. Reação álcali-agregado: estudo das propriedades elásticas e mecânicas através da utilização de inibidores. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

DIAMOND, S. "Alkali-Silica Reactions – Some Paradoxes", *Cement and Concrete Composites*, v. 19, pp. 391-401, 1997.

DROLET, C.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Effect of alkali release by aggregates on alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials*, v. 157, p. 263-276, 2017a.

DROLET, Cédric; DUCHESNE, Josée; FOURNIER, Benoît. Validation of the alkali contribution by aggregates to the concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, v. 98, p. 10-23, 2017b.

DRON, R., BRIVOT, F. Thermodynamic and Kinetic Approach to the Alkali-Silica Reaction. Part 1: Concepts. *Cement and Concrete Research*, v. 22, pp. 941-948, 1992.

DRON, R., BRIVOT, F. Thermodynamic and Kinetic Approach to the Alkali-Silica Reaction. Part 2: Experiment. *Cement and Concrete Research*, v. 23, pp. 93-103, 1993.

DUARTE, M. G. Ensaio laboratoriais para avaliação de drenagem ácida na barragem da UHE Irapé. Dissertação (Mestrado Profissional). Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2011.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. *Journal of Civil Engineering and Architecture*. vol. 7, nº. 8, pp. 922-931, 2013.

FAQUINELI, C. R. Estudo da reatividade de agregados contendo sulfetos em concretos e argamassas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

FIGUEIRÔA, J. D. P.; ANDRADE, T. O ataque da Reação Álcali-Agregado sobre as estruturas de concreto: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de ponte e edifícios na Região Metropolitana do Recife. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2007.

FORADADA, J. S. Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón. Minor thesis. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2005.

FU, Y.; GU, P.; XIE, P.; BEAUDOIN, J. J. A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 25, p. 63-70, 1995.

FURNAS. Equipe de Laboratório de Concreto. Concreto massa, estrutural, projetado e compactado com rolo - Ensaio e propriedades. São Paulo: Walton Pacelli de Andrade. PINI, 1997.

GARCIA-DIAZ, E. et al. Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. *Cement and concrete research*, v. 36, n. 2, p. 395-400, 2006.

GLASSER, L. S. "Osmotic Pressure and the Swelling of Gels", *Cement and Concrete Research*, 9, pp. 512-517, 1979.

GLASSER, LS Dent; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*, v. 11, n. 2, p. 191-196, 1981.

GLASSER, F. P. Chemistry of the alkali-aggregate reaction. The alkali-silica reaction in concrete, p. 30-53, 1992.

GOGTE, B. S. An evaluation of some common Indian rocks with special reference to alkali-aggregate reactions. *Engineering Geology*, v. 7, n. 2, p. 135-153, 1973.

GOMES, EA de O. et al. Recuperação estrutural de blocos de fundação afetados pela reação álcali-agregado—a experiência do Recife. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado), Universidade Católica de Pernambuco, Pós-graduação em Engenharia Civil, Recife. 2008.

GOMES NETO, D. P.; BARRETO, L. S. Uma discussão sobre a reação álcali agregado (RAA), seu mecanismo e os fatores que a influenciam. In: Anais do IX congresso internacional sobre patologia e recuperação de estruturas, CINPAR 2013.

GOMIDES, M. D. J. Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

GRATTAN, P.E.; CHANB, C. Comparison of the morphology of alkali-silica gel formed in limestones in concrete affected by the so-called alkali-carbonate reaction (ACR) and alkali-silica reaction (ASR). *Cement and Concrete Research*. vol. 47, pp. 51-54, 2017.

HAGERMAN, T. Chemical Reactions Involving Aggregate: Discussion. pp 783 – 784. In: *Chemistry of Cement: Proceedings of the Fourth International Symposium*. Vol. II. Washington, 1960.

HAYNES, Harvey et al. Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment. *Materials Journal*, v. 105, n. 1, p. 35-43, 2008.

HASPARYK, N. P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2005.

HASPARYK, N. P.; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P. Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos. 15ª. Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales. Santa Fé – Argentina, 2003.

HASPARYK, N. P. "Investigação dos Mecanismos da Reação Álcali- Agregado – Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa", *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, (1999).

HELENE, P. R. L.; MATOS, O.C. Avaliação experimental da corrosão de armaduras em concreto utilizando a técnica de medidas dos potenciais de eletrodo. São Paulo: EPUSP, 1992.

HOBBS, Don W. Alkali-silica reaction in concrete. Thomas Telford Publishing, 1988.

HOBBS, D. W.; TAYLOR, M. G. Nature of the thaumasite sulfate attack (TSA) mechanism in field concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 529- 533, 2000.

HOPPE, J. Filho et al. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores (Concrete attack by sodium sulfate: mineral additions as a mitigation tool). *Cerâmica*, v. 61, p. 168-177, 2015.

HOU, Xiaoqiang; STRUBLE, Leslie J.; KIRKPATRICK, R. James. Formation of ASR gel and the roles of CSH and portlandite. *Cement and Concrete research*, v. 34, n. 9, p. 1683-1696, 2004.

HUA, C.; ACKER, P.; EHRLACHER, A. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I. Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 7, p. 1457-1468, 1995.

HUA, C.; EHRLACHER, A.; ACKER, P. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste II. Modelling at scale of hydrating grains. *Cement and concrete research*, v. 27, n. 2, p. 245-258, 1997.

IDEKER, Jason H. et al. The current state of the accelerated concrete prism test. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 4, p. 550-555, 2010.

IGARASHI, T.; OYAMA, T. Deterioration of water quality in a reservoir receiving pyrite-bearing rock drainage and its geochemical modeling. *Engineering Geology*, v. 55, p. 45-55, 1999.

JANZEN, M. P.; NICHOLSON, R. V.; SCHARER, J. N. Pyrrhotite reactions kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p.1511-1522, 2000.

JAWED, Inam; SKALNY, Jan. Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation. *Cement and Concrete Research*, v. 7, n. 6, p. 719-729, 1977.

JOOSS, M. Leaching of concrete under thermal influence. *Otto-Graf-Journal*, v. 12, p. 51, 2001.

KATAYAMA, T; JENSEN, V; ROGERS, C. A. The enigma of the 'so-called' alkali-carbonate reaction. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, v. 169, n. 4, p. 223-232, 2016.

KIFURRI, M. V. A recuperação da barragem do Rio Descoberto. RECUPERAR. Maio / Junho, 2003. Disponível em: <http://www.rogertec.com.br/artigos/barragemriodescoberto.pdf>.

KIM, Taehwan; OLEK, Jan. Chemical Sequence and Kinetics of Alkali-Silica Reaction Part I. Experiments. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 7, p. 2195-2203, 2014a.

KIM, Taehwan; OLEK, Jan. Chemical Sequence and Kinetics of Alkali-Silica Reaction Part II. A Thermodynamic Model. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 7, p. 2204-2212, 2014b.

KIM, Taehwan; OLEK, Jan; JEONG, HyunGu. Alkali-silica reaction: kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. *Cement and Concrete Research*, v. 71, p. 36-45, 2015.

KLEINA, Mario Sergio Mandu et al. MONITORAMENTO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO EM BARRAS DE CONCRETO INSTRUMENTADAS POR SENSORES DE BRAGG EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO. *Revista Técnico-Científica*, v. 1, 2017.

KLEIN, C; DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. 23^a ed. Bookman: Porto Alegre, 2012.

KNIFE, S. W.; MYCROFT, J. R.; PRATT, A. R.; NESBITT, H. W.; BANCROFT, G. M. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 06, p. 1079-1090, 1995.

KURTIS, K. E.; MONTEIRO, P. Chemical additives to control expansion of alkali-silica reaction gel: proposed mechanisms of control. *Journal of Materials Science*. v. 38, p. 2027- 2036, 2003.

LARIVE, C. (1997), Apport Combinés de L'Alkali-Réaction et des ses Effets Mécaniques, thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.

LIMA, A. L. C. Influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais. Dissertação (Mestrado Profissional). Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

LOPES, L. E. Modelagem Mecânica e Numérica da Reação Álcali Agregado com Aplicação a Barragens de Concreto. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

LOPES, Anne Neiry de Mendonça. Mitigação da retração autógena em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração e seus efeitos na macro e microestrutura. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2011.

LÓPEZ-BUENDÍA, A. M.; CLIMENT, V.; VERDÚ, P. Lithological influence of aggregate in the alkali-carbonate reaction. *Cement and concrete research*, v. 36, n. 8, p. 1490-1500, 2006.

LUGG, A; PROBERT, D. 'Mundic'-type problems: a building material catastrophe. *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 6, p. 467-474, 1996.

MA, Y.; LIN, C. Microbial Oxidation of Fe²⁺ and Pyrite Exposed to Flux of Micromolar H₂O₂ in Acidic Media. *Scientific Reports*. vol. 3, pp. 1-10, 2013.

MARAGHECHI, Hamed. Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure. The Pennsylvania State University, 2014.

MARAGHECHI, Hamed et al. Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. *Cement and Concrete Research*, v. 87, p. 1-13, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto - estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Ed. Pini, 2008.

MIZUMOTO, C. Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2009.

MONTENY, J.; VINCKE, E.; BEELDENS, A.; DE BELIE, N.; TAERWE, L.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, p. 623- 634, 2000.

MOURA, A. C. Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2012.

NEVILLE, Adam M. *Propriedades do Concreto-5ª Edição*. Bookman Editora, 2016.

OLIVEIRA, I. Reacción sulfáticas interna en presas de hormigón: cinética Del comportamiento. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2011.

OLIVEIRA, I. C. Análise de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição de CCR. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

OUYANG, Wei-yi; CHEN, Jian-kang; JIANG, Min-qiang. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. *Construction and Building Materials*, v. 53, p. 419-424, 2014.

PAN, J. W. et al. Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, v. 6, n. 1, p. 1-18, 2012.

PADILLA, G. D. G.; BIELEFELDT, A.; OVTCHINNIKOV, S.; HERNANDEZ, M.; SILVERSTEIN, J. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research*. vol. 40, pp. 293–301, 2010.

PAULON, V. A.; DECHICHI, M. Reações Alkali-Agregado no Concreto: Estudo das Propriedades Elásticas e Mecânicas através da Utilização de Inibidores. In: 41 Reunião anual do IBRACON, 1999, Salvador.

PEREIRA, Eduardo. Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

PEREIRA, Eduardo et al. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. *Revista Matéria*, v. 21, n. 2, p. 342-354, 2016.

PETERSON, M. G.; ULM, F. J. Chemoplasticity of the Alkali-Silica Reaction in Concrete: Modeling of Stress-Induced Anisotropy. CEE Report, R00-02, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, US, 2000.

POOLE, A. B. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. In: SWAMY, R. N. (Ed.). The alkali-silica reaction in concrete. Glasgow: Blackie and Son, p. 16-44, 1992

PONCE, J. M.; BATIC, Oscar R. Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. Cement and Concrete Research, v. 36, n. 6, p. 1148-1156, 2006.

POWERS, T. C., STEINOUR, H. H. "An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction: Part 1 – The Chemical Reactions and Mechanisms of Expansion", Journal of the American Concrete Institute Proc., 51, pp. 497-516. 1995a.

POWERS, T. C., STEINOUR, H. H. "An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction: Part 2 – A Hypothesis concerning Safe and Unsafe Reactions with Reactive Silica in Concrete", Journal of the American Concrete Institute Proc., 51, pp. 785-812.1955b.

POYET, Stéphane et al. Influence of water on alkali-silica reaction: Experimental study and numerical simulations. Journal of Materials in civil Engineering, v. 18, n. 4, p. 588-596, 2006.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P. J. M.; SPOSITO, G. The alkali-silica reaction, Part I: use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. *ACI Materials Journal*. v. 94, n. 1, p. 10-17, 1997.

PRINČIČ, T. et al. Observations on dedolomitization of carbonate concrete aggregates, implications for ACR and expansion. Cement and Concrete Research, v. 54, p. 151-160, 2013.

PRISZKULNIK, S. Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado, ISAIA, GC (Ed.), Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, v. 2, p. 1017-1071, 2005.

PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. Quarterly Journal of Engineering Geology, v. 23, p. 365-381, 1990.

QUÍAN, G.; DENG, M.; LAN, X.; XU, Z.; TANG, M. Alkali carbonate reaction expansion of dolomitic limestone aggregates with porphyrotropic texture. *Engineering Geology*. v. 63, p. 17-29, 2002.

RAJABIPOUR, Farshad et al. Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. Cement and Concrete Research, v. 76, p. 130-146, 2015.

ROISENBERG, C.; FORMOSO, M. L. L.; DANI, N.; LOUBET, M.; POZOCCO, E. Caracterização e evolução geoquímica das águas subterrâneas da mina de Candiota (RS), Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. vol. 38, nº.4, 2008.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; DURANT, B.; RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. *Cement and Concrete Research*. vol. 42, pp. 1336-1347, 2012.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look part 2. Proposed mechanisms. *Cement and concrete research*, n. 33, p. 341-346, 2003.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now?. *Cement and Concrete Research*. vol. 31, pp. 845 – 851, 2001.

SNYDER, Kenneth A.; LEW, Hai S. Alkali-Silica Reaction Degradation of Nuclear Power Plant Concrete Structures: A Scoping Study. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR)-7937, 2013.

SOBRAL, H. S. Durabilidade dos concretos. Associação brasileira de cimento Portland. São Paulo. 1990.

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.

ŠŤASTNÁ, A. et al. Factors affecting alkali-reactivity of quartz-rich metamorphic rocks: Qualitative vs. quantitative microscopy. *Engineering Geology*, v. 187, p. 1-9, 2015.

STANTON, T. E. Expansion of Concrete Through Reaction between Cement and Aggregate. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 1940, v. 66, pp. 1781-1811.

STEGER, H. F. Oxidation of sulfide materials, VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*, v. 35, p. 281-295. 1982.

STEFFENS, Alexander; LI, Kefei; COUSSY, Olivier. Aging approach to water effect on alkali-silica reaction degradation of structures. *Journal of engineering mechanics*, v. 129, n. 1, p. 50-59, 2003.

SHAFATIAN, Seyedmohammadhadi. Innovative methods to mitigate alkali-silica reaction in concrete materials containing recycled glass aggregates. 2012.

TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, n. 12, pp. 2669–2678, 1984.

TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TAZAWA, Ei-ichi; MIYAZAWA, Shingo. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 2, p. 281-287, 1995a.

TAZAWA, Ei-ichi; MIYAZAWA, Shingo; KASAI, Tetsurou. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and concrete research*, v. 25, n. 2, p. 288-292, 1995b.

TAZAWA, Ei-ichi; MIYAZAWA, Shingo. Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 8, p. 1633-1638, 1995c.

THOMAS, M.D.A., FOURNIER, B., FOLLIARD, K.J. *Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book*. Washington: Federal Highway Administration, 211 p. 2013.

THOMAS, J. E.; SKINNER, M. W.; SMART, R. S. C. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 1-12, 2001.

THOMAS, M. D. A.; NIXON, P. J.; PETTIFER, K. The effect of pulverized-fuel ash with a high total alkali content on alkali-silica reaction in concrete containing natural UK aggregate. In: *Durability of concrete. Second international conference*. August 4-9, Montreal, Canada. Volume II. 1991.

TIECHER, F. Influence of the crystallinity and deformation of quartz on alkali-aggregate reaction—in portuguese. Diss. Ph. D. Thesis, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TIECHER, F. *Reação álcali-agregado: avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

TORRES, E.; AYORA, C.; CANOVAS, C.R.; GARCÍA-ROBLEDO, E.; GALVÁN, L.; SARMIENTO, A.M. Metal cycling during sediment early diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*. p. 461-462, 2013.

ULM, F.-J., COUSSY, O., KEFEI, L. et. al (2000) “Thermo-Chemo-Mechanics of ASR Expansion in Concrete Structures”, *Journal of Engineering Mechanics*, v. 126, no 3, pp. 233-242, March.

VALDUGA, L.; PAULON, V. A. Reação Álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo. In: 46º Congresso Brasileiro do Concreto, 2004, Florianópolis. Anais do 46o CBC, 2004. v. 1. p. 143-152.

VAN AARDT, J. H. P.; VISSER, S. Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: possible relevance to cement-aggregate reactions. *Cement and Concrete Research*. v. 7, n.6, p.643-648, 1977.

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.

WERITZ, F.; TAFFE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. *Construction and Building Materials*. vol. 23, pp. 275 – 283, 2009.

YUAN, H.; DANGLA, P.; CHATELLIER, P.; CHAUSSADENT, T. Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research*. vol. 53, pp. 267–277, 2013.

YURTDAS, Ismael et al. Influence of alkali silica reaction (ASR) on mechanical properties of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 47, p. 165-174, 2013.

ZHOU, Q.; HILL, J.; BYARS, E. A.; CRIPPS, J. C.; LYNSDALE, C. J.; SHARP, J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, v.36, p.160-170, 2006.

APÊNDICE DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

AGREGDOS	ENSAIOS FÍSICOS															
	R. COMPRESSÃO		R. TRAÇÃO		ABS. IMERSÃO		ABS. CAPILAR		POROSIDADE FACE		POROSIDADE INTERNA					
	CURA	EST.	CURA	EST.	CURA	EST.	CURA	EST.	CURA	EST.	CURA	EST.				
Referência	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A				
	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A				
	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A				
	HIDRO	B	HIDRO	A	HIDRO	B	HIDRO	B	HIDRO	A	HIDRO	A				
	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	AB	AMB	A				
	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	AB	TOT	A				
Pedreira	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A				
	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A				
	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A				
	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A				
	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A				
	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A				
RAA	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A				
	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A				
	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A				
	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A				
	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A	AMB	A				
	TOT	B	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A	TOT	A				
Pirita	PARC	AB	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A	PARC	A				
	HIDRO	AB	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A	HIDRO	A				