Ensaaios de expansão acelerada em barras de argamassa sujeitas ao ataque interno por sulfatos devido a presença de pirita

Flavio Augusto Sansana¹, Rafael Antunes Dotti², Marcelo Miranda Farias³ e Eduardo Pereira⁴

¹ Graduando em Engenharia Civil, UEPG, flavio.a.sansana@gmail.com

² Graduando em Engenharia Civil, UEPG, rafaelantunesdotti@gmail.com

³ Graduando em Engenharia Civil, UEPG, marcelomirfa@gmail.com

⁴ Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, UEPG, eduardopereira@uepg.br

Resumo: O ataque interno por sulfatos pela presença de pirita em composições cimentícias é resultado da oxidação do mineral e liberação do íon sulfato na matriz que, em estágios avançados, promove a fissuração do concreto e perda de suas propriedades. Neste artigo foram avaliadas configurações de ensaio acelerado para avaliar a expansão de barras de argamassa contendo diferentes percentuais de pirita em condições de parcial e total imersão em água. Nas barras com imersão parcial verificou-se um período de retração. As maiores expansões foram verificadas nas barras totalmente imersas.

Palavras-chave: pirita; sulfato; oxidação, argamassas, ataque interno por sulfatos (ISA).

Abstract: The internal sulfate attack by pyrite presence in cement compositions is a result of the mineral oxidation and liberation of ion sulfate in cement paste that, in late stages, promotes concrete cracking and loss of its properties. In this paper, it was evaluated configurations of accelerated mortar bar tests in which there were different percentages of pyrite under conditions of partial and total immersion in water. On partial immersion bars, it was verified a period of retraction. The largest expansions were verified on total immersion bars.

Keywords: pyrite; sulfate; oxidation, Internal sulphate attack (ISA)

1. Introdução

No Brasil, o concreto é empregado em larga escala em todo tipo de obras da engenharia. Ele possui a capacidade de moldagem com uso de formas no estado fresco e, quando endurecido, tem boa compacidade e resistência. Segundo Pedroso [1] sua grande utilização é explicada pelos baixos custos e grande disponibilidade dos materiais componentes, como os agregados.

Dentro deste contexto, os sulfetos de ferro são encontrados em alguns tipos de rochas, constituindo uma classe de minerais metálicos. Estes minerais, ao passarem por um processo de oxidação, liberam dois agentes de decomposição sendo eles: íons de sulfato e óxidos e hidróxidos de ferro [2]. Esta reação é o primeiro estágio do ataque por sulfatos de origem interna em materiais cimentícios. A segunda fase do ataque gera cristais expansivos na estrutura do concreto. O concreto com essa manifestação terá como consequência manchas superficiais, fissuração, desagregação, perda de massa e de resistência [2-3].

O sulfeto mineral mais comum no Brasil é a pirita, um sulfeto de ferro. Quando em contato com oxigênio e água, a pirita é propícia a oxidar, formando Fe^{2+} e SO_4^{2-} (Eq. 1). Logo então acontece uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} (Eq. 2). Por consequência ocorre a hidrólise do Fe^{3+} , formando hidróxido de ferro (Eq. 3). Os sais de sulfato de ferro formados nessa etapa precipitam para a superfície e podem alterar a coloração da estrutura. Ainda, a pirita é oxidada pelo íon férrico formado na segunda etapa, assim, um ciclo de reação é formado (Eq. 4). [3-4]

Conforme descrito por Gomides et al. [5], os fatores que aceleram o processo de oxidação são: concentração elevada de oxigênio, alto nível de umidade e temperatura, elevada superfície específica, alto teor de ferro nos sulfetos, presença de bactérias aeróbicas, alto valor de pH (acima de 10) e morfologia do sulfeto. Para Rodrigues et al. [6], com o aumento da temperatura, haverá aumento na oxidação do sulfato, mas, por outro lado, temperaturas muito altas, acima de 80°C, afetariam a geração de etringita. Sabe-se que a etringita é a responsável pela expansão no concreto.

O conhecimento de manifestações patológicas e como elas ocorrem é de extrema importância para a manutenção das obras de engenharia. Porém, como é destacado por Gomides [2], há uma carência de estudos na área de ataque interno por sulfato e os fatores que influenciam a manifestação a ocorrer, como temperatura, presença de oxigênio, porcentagem de sulfeto mineral na pasta de cimento. Portanto, é necessário um aprofundamento na área de conhecimento para garantir maior durabilidade ao concreto.

Com a falta de estudos, ainda não existe uma metodologia que categorize ensaios de aceleração da oxidação do sulfeto em compósitos de matriz cimentícia. Assim sendo, há uma busca para uma melhor configuração dos ensaios. Pereira [3], em seu trabalho, utilizou a medição linear como acompanhamento de barras de argamassa contaminadas com sulfeto em condições de exposição natural e em soluções de H_2O_2 . Esse método quantifica a expansão que os cristais proporcionam na estrutura da barra com o passar do tempo. [3-6]. Rodrigues et al. [6] procedeu análises similares utilizando além da solução de H_2O_2 , solução de hipoclorito de sódio. Nesta solução, as barras eram imersas por um período de três horas por semana e depois estocadas em diferentes temperaturas (23°C, 38°C, 60°C e 80°C).

Pereira [3] verificou inflexão na tendência de expansão nas barras com 10% de pirita em massa, sujeitas ao envelhecimento natural, já aos 30 dias. Nas barras usadas como referência (0% de pirita) só houve a inflexão de retração para expansão aos 240 dias. Também se verificou que a concentração de peróxido de hidrogênio diluída na solução influencia na expansão das barras.

Rodrigues et al [6], em sua pesquisa, concluiu que a temperatura mais efetiva para oxidação foi de 80°C, com dois ciclos de banho de 3 horas por semana em solução de 6% de hipoclorito de sódio para as barras de argamassa. Aos 90 dias os valores de expansão chegaram a 1,4%.

Baseado no exposto, o objetivo deste artigo foi o desenvolvimento e teste de configurações de ensaio acelerado para avaliar o ataque interno por sulfatos em argamassas contendo pirita em sua composição.

2. Materiais e métodos

Os experimentos foram programados com objetivo de aumentar o conhecimento sobre o ataque interno do sulfato, na forma em que barras de argamassas se comportam frente a meios que desencadeiam a oxidação da pirita quando ela é colocada como parte do agregado que constitui a argamassa. E, também, a avaliação do meio em que as barras de argamassa estão dispostas e sua eficácia em acelerar a oxidação, sendo eles totalmente submerso e parcialmente submerso.

2.1 Variáveis de Análise

Baseados nos experimentos de Pereira [3], as barras foram acondicionadas em ambientes que desencadeiem a oxidação da pirita. Sabe-se que quanto maior a temperatura, até determinado ponto, mais acelerada será a oxidação da pirita. Portanto, a temperatura foi fixada a 40°C a todos os grupos de barras neste estudo. Este valor foi definido por ser o utilizado por outras metodologias de ensaios acelerados, como, por exemplo, o ataque por sulfatos externo, conforme NBR 13583: 2014 [7].

Outro fator importante para que haja oxidação é a presença de oxigênio e umidade no meio. Para que esse fator fosse validado, as barras ficaram em contato com a água, alguns grupos de barras totalmente submersos e outros parcialmente submersos.

E, por último, a porcentagem de pirita foi variada, testando em barras livre do mineral e em barras que possuísem 5%, em massa, de pirita em sua composição de agregado. [3-6-8]

2.2 Materiais

Como aglomerante foi usado o cimento Portland CII-F 32. Na Tabela 1 está apresentado a caracterização química do cimento e na Tabela 2 consta a caracterização físicas do cimento.

Tabela 1: Caracterização Química do cimento CII-F 32.

Ensaio Químico									
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Perda Fogo	CaO Livre	Resíd. Insol.	Equiv. Alcal.
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
4,22	18,62	2,62	61,00	3,93	2,74	4,89	0,62	1,44	0,70

Tabela 2: Caracterização Física do cimento CII-F 32.

Ensaio Físicos										
Exp. Quente	Tempo de Pega		Cons. Normal	Blaine	#200	#325	Resistência à Compressão			
	Início	Fim					1	3	7	28
							dia	dias	dias	dias
mm	h:min	h:min	%	cm²/g	%	%	MPa	MPa	MPa	MPa
0,21	04:17	05:01	26,8	3,248	1,95	12,63	13,0	27,2	33,6	41,0

Como agregado miúdo foi utilizado uma areia natural de rio de origem quartzosa e sua curva granulométrica foi definida conforme NBR 7214 [9].

A pirita utilizada é proveniente da região de Figueira - PR. O material é derivado do processo de beneficiamento do carvão mineral. O uso da pirita varia de duas formas, de acordo com sua porcentagem em massa, em 0 (argamassas de referência), e 5% do total de massa de agregado.

2.3 Método de ensaio

A mistura dos materiais seguiu as recomendações da NBR 7215 [10]. O ensaio foi baseado na NBR 13583 [7] para o tempo de cura e determinação da variação dimensional linear das barras de argamassa.

As barras foram divididas em quatro grupos:

- REF (0% de pirita) – Totalmente Submersa
- REF (0% de pirita) – Parcialmente Submersa
- PIR5 (5% de pirita) – Totalmente Submersa
- PIR5 (5% de pirita) – Parcialmente Submersa

A norma [7] diz que deve ser realizada uma medida por barra, mas, para uma melhorar precisão, cada barra foi medida três vezes para obtenção do valor médio.

A variação dimensional linear das barras de referência (REF) foi monitorada durante 120 dias. E as barras com 5% de pirita, em massa, foi monitorada durante 90 dias. A Figura 1 exibe o instrumento de leitura do comprimento das barras.

Figura 1: Pórtico com relógio comparador de variação dimensional linear em barras de argamassa

3. Resultados e discussões

Na Figura 2 está representado a expansão das barras do grupo REF – Totalmente Submersa junto com a linha de tendência da expansão. Na Figura 3 estão apresentados os resultados de variação linear das barras de referência na condição de imersão parcial. Na Figura 4 estão apresentados os resultados de expansão do grupo de barras de 5% de pirita (PIR5) em massa que foram totalmente submersas por água. E a expansão do último grupo está representada pela Figura 5, este grupo é composto pelas barras com 5% de pirita que ficam parcialmente submersas em água. Nelas também é possível observar a linha de tendência.

Figura 2: Variação dimensional linear das argamassas de referência na condição de total imersão em solução.

Figura 3: Variação dimensional linear das argamassas de referência na condição de imersão parcial em solução.

Figura 4: Variação dimensional linear das argamassas com 5% de pirita na condição de imersão total em solução.

Figura 5: Variação dimensional linear das argamassas com 5% de pirita na condição de imersão parcial em solução

A Figura 6 é uma comparação da variação dimensional linear de cada grupo de barras de argamassa.

Figura 6: Comparação da variação dimensional linear das barras de argamassa

Nos grupos de barras totalmente submersas, independente da presença de pirita, não houve retração. A mesma afirmativa não é verificada nos grupos de barras parcialmente submersas em água, pois, como mostrado na Fig. 2, as barras apenas retraíram. Já as barras representadas na Fig. 4 retraíram antes de haver expansão. Pereira [8] atribui este efeito de retração à três processos, sendo eles a retração autógena, por secagem e auto secagem. A auto secagem é o resultado da formação de etringita e gipsita, as quais possuem água de cristalização nas suas estruturas. Não há perda de água nos grupos totalmente submersos pelo motivo de estarem envoltos em água, portanto não foi verificado retração.

As argamassas do grupo de referência (REF) totalmente submersas estão em tendência de estabilização de comprimento. Aproximadamente, no 80º dia, não há mais variação em sua expansão. As barras do grupo REF parcialmente submersas não expandiram e continuaram nesta tendência de retração, a qual está estabilizando com o passar dos dias.

O grupo de barras com pirita em sua composição apresentaram comportamentos diferentes quando expostos em meios diferentes. As PIR5 totalmente submersas apenas expandiram, com uma trajetória aguda e com tendência de continuar a expansão. Já as PIR5 parcialmente submersas passaram por uma leve retração inicial e, após isso, houve uma pequena expansão.

Comparando os dois grupos de barras parcialmente submersas, nota-se que as barras PIR5 expandiram provavelmente devido à presença de pirita, ao contrário elas continuariam retraindo, como ocorreu com REF.

5. Conclusão

Com a análise dos resultados de expansão, é possível afirmar que quando a barra está totalmente submersa em água, sua expansão é maior, já que não há perda de água para o ambiente.

Já barras parcialmente submersas possuem um período de retração pela perda de água e, só então, é vista expansão. Tal expansão foi observada apenas nas barras contaminadas por pirita, as barras de argamassa que não possuíam pirita na composição e estavam parcialmente imersas em água apenas retraíram.

Para que as expansões de barras contaminadas por pirita sejam mais significativas, o período de tempo deve ser maior que o apresentando se a solução usada for a mesma. Outra forma de oxidação mais rápida pode ser o emprego de outra solução como meio desencadeador e, assim, proporcionar uma oxidação e consequente expansão acelerada.

Dentre os grupos estudados, o ataque interno por sulfato foi melhor simulado em barras de argamassa que continham pirita e que estavam totalmente imersas em água, pois eles apresentaram o maior valor de expansão no menor número de dias. Deste modo, esta foi a melhor configuração para observar o ataque interno nas barras.

Para futuros estudos, outros meios que desencadeiem a oxidação da pirita devem ser experimentados para melhor eficácia na aceleração da oxidação.

6. Referências

- [1] PEDROSO, F. L. Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem, Revista Concreto e Construções, São Paulo, n. 53, p. 14-19, jan/fev/mar. 2009;
- [2] GOMIDES, M. J. Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto, Porto Alegre, 2009;
- [3] PEREIRA, E. Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades, Curitiba, 2015;
- [4] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. p 659;
- [5] GOMIDES, M. J et al. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto, Porto Alegre, 2005;
- [6] RODRIGUES, J; DUCHESNE, J; FOURNIER B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete, Cement and Concrete Research. vol. 73, p. 96-110, 2015;
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. NBR 13583. Rio de Janeiro, 2014;

- [8] PEREIRA, E. et al. Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna, Revista Matéria, São Paulo, v. 21, n. 02, pp. 342-354, 2016;
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Areia normal para ensaio de cimento. NBR 7214. Rio de Janeiro, 2012;
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland: Resistência à Compressão. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1997;