

OCORRÊNCIA DE SULFOALUMINATO E CLOROALUMINATO HIDRATADOS EM CONCRETOS DE OBRAS MARÍTIMAS NO BRASIL

* INGLEZ A.G.

* KIHARA Y.

RESUMO

A deterioração de concretos de obras marítimas pode estar vinculada à diversas causas, e em particular, à formação de sulfo e cloroaluminato hidratados, o que se processa com aumento de volume. O desenvolvimento destes componentes envolve, normalmente, o ataque a um concreto permeável e com disponibilidade de aluminatos. Entretanto, a formação destes hidratos não exclui a atuação ou predominância de outros mecanismos deteriorantes, com participação do meio e/ou da própria natureza do concreto.

A ausência de descrição destas substâncias, até o presente estudo, em concretos de obras marítimas nacionais em fase inicial ou adiantada de deterioração, justifica-se pelo modo de ocorrência e cristalização das mesmas, pelo fato de sua identificação envolver métodos analíticos aprimorados, e principalmente, uma cuidadosa elaboração das amostras.

Estudos recentes por difratometria de raios X, revelaram a presença de etrinou, "Sal de Candlot" ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) caracterizado pelos espaçamentos interplanares principais $9,7 \text{ \AA}$ e $5,6 \text{ \AA}$, e de cloroaluminato ou "Sal de Friedelsches" ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) pelo espaçamento $7,8 \text{ \AA}$.

A preparação das amostras obedeceu às seguintes operações: exame da amostra sob lupa ($\times 20$) com coleta de material em áreas selecionadas, moagem branda com duração máxima de 1 minuto e passagem do material pela peneira de 200 mesh, objetivando a obtenção da maior quantidade possível de pasta de cimento com um mínimo de componentes do agregado.

* Geólogo, Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IG-USP).

** Geólogo, Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP)

INTRODUÇÃO

A deterioração de concretos submetidos à ação da água do mar é função de inúmeras causas, que podem atuar isoladas ou simultaneamente, e com graus de intensidade dependentes do meio e/ou da própria natureza do concreto.

Entre as causas relativas ao meio temos a temperatura, a umidade, o teor de CO₂ na atmosfera, a salinidade da água do mar, a ação das ondas, as variações provocadas pelas marés e a posição do concreto com relação ao nível d'água. Quanto à natureza do concreto importam o tipo de cimento e sua dosagem; a relação água/cimento; a incorporação de ar deliberada ou eventual; a natureza, granulometria e proporcionamento dos agregados graúdo e miúdo; os aditivos; a compacidade e densidade do concreto.

As interações entre o concreto e o meio particular em que se encontra e que intervêm na sua durabilidade, podem ser de natureza química, física, fisico-química e/ou eletroquímica, no caso de estruturas de concreto armado.

Os fenômenos químicos que provocam a deterioração de concretos em água do mar envolvem, particularmente, os íons SO₄⁻² e Mg²⁺; atua também o CO₂ dissolvido na água, e os processos são facilitados pela disponibilidade de aluminatos e concretos de estrutura permeável. Embora, a quantidade de íons presentes na água do mar seja detritual, sua ação é menos danosa do que o esperado.

Dentre os processos de deterioração por sulfatos, a cristalização de gipso, pela reação entre o íon SO₄⁻² do meio e o Ca(OH)₂ liberado pela hidratação do cimento, tem importância secundária. O aumento de volume provocado por sua cristalização, é segundo R. H. Bogue (1934) da ordem de 17,7%. Por outro lado, a cristalização do sulfoaluminato de cálcio hidratado (2CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O) etringita ou "Sal de Candlot", ocorre com um aumento de volume da ordem de 227% segundo R.H.Bogue, W. Lerch, W.C. Taylor (1934) e F. Henkel (1953), provocando pressões de 200 a 300 kg/cm² de acordo com cálculos recentes de G. L. Kalousek, forças superiores à resistência de um concreto à tração. A formação deste componente, em linhas gerais, ocorre em meio básico pela reação entre o alumínato tricálcico, disponível, isto é, aquêle que não foi consumido pela hidratação do cimento e o Ca SO₄, original ou aquêle formado pela reação anteriormente mencionada.

Estudos de obras portuárias de Portugal, desenvolvidos por A. de Souza Coutinho (1966), demonstraram a formação de sulfoaluminato a partir da reação entre a alumina (Al₂O₃) liberada por feldspatos cárnicos caolinizados do agregado granítico e íons SO₄⁻² do meio, fornecendo o cimento tão somente o meio básico necessário à reação.

Os efeitos de soluções contendo íons Cl⁻ sobre o cimento portland, tem recebido atualmente maior atenção; G. Batta (1948) e T.Thorvaldson (1952) ob-

servaram que a adição de íons Cl^- em soluções sulfatadas, reduziam ou inibiam a expansão em concretos. Forém, estudos desenvolvidos por L.Heller e M.Ben-Yair (1961), demonstraram o contrário, e a cristalização do cloroaluminato e o efeito de íons Cl^- sobre a estabilidade de outros componentes, particularmente sobre o sulfoaluminato, foram considerados para justificar as expansões observadas; assim, a cristalização de cloroaluminato de cálcio hidratado ($2\text{CaO}\text{Al}_2\text{O}_3\text{.CaCl}_2\text{.10H}_2\text{O}$) ou "Sal de Friedelsches", é deletéria e sua ação se soma àquela provocada pela cristalização do sulfoaluminato.

A identificação destes componentes hidratados secundários, exige técnicas especializadas como difração de raios X e análise termodiferencial, além de cuidadosa e laboriosa preparação das amostras; êstes fatos provavelmente, retardaram no meio técnico nacional a constatação dos mesmos em concretos deteriorados.

A ocorrência destes hidratos em concretos alterados, não implica em responsabilidade exclusiva nem preponderante, de corrosão química por ação de sulfatos e cloretos. Evidentemente tomaram parte nos processos de deterioração, nos quais muitos outros fatores podem ter sido envolvidos.

MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

As amostras de concretos deteriorados foram estudadas por difração de raios X e análise termodiferencial. As condições de operação dos aparelhos e dos registros, são mencionadas nos difratogramas e termogramas correspondentes.

A preparação das amostras, já mencionada como ponto crítico para o feito de identificação destes hidratos, foi conduzida na tentativa de obter a pasta do concreto, a mais isenta possível de agregados, os quais prejudicam a interpretação dos resultados por superposição, e de evitar modificações químicas e estruturais nos componentes, passíveis de ocorrerem nos processos de Trituração e moagem mais severos a seco.

Na elaboração das mesmas, foram obedecidas as seguintes etapas:

- 1- coleta de material sob lupa em áreas de interesse da amostra,
- 2- moagem branda de duração pouco prolongada, em meio contendo benzeno,
- 3- secagem em corrente de ar seco ou a vácuo, e
- 4- peneiramento em malha de 270 mesh.

RESULTADOS DAS ANÁLISES

O difratograma e termograma da amostra de concreto estudada SM-10 são apresentados a seguir, como também o difratograma e o termograma da amostra SM-15, corpo de prova de argamassa submetido a uma solução de Na_2SO_4 a 10%.

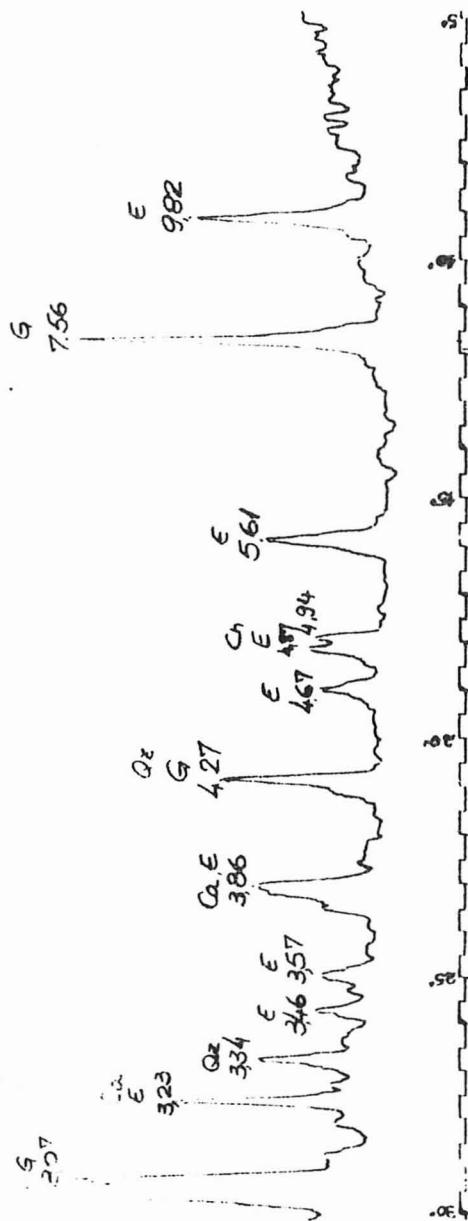
SM-15

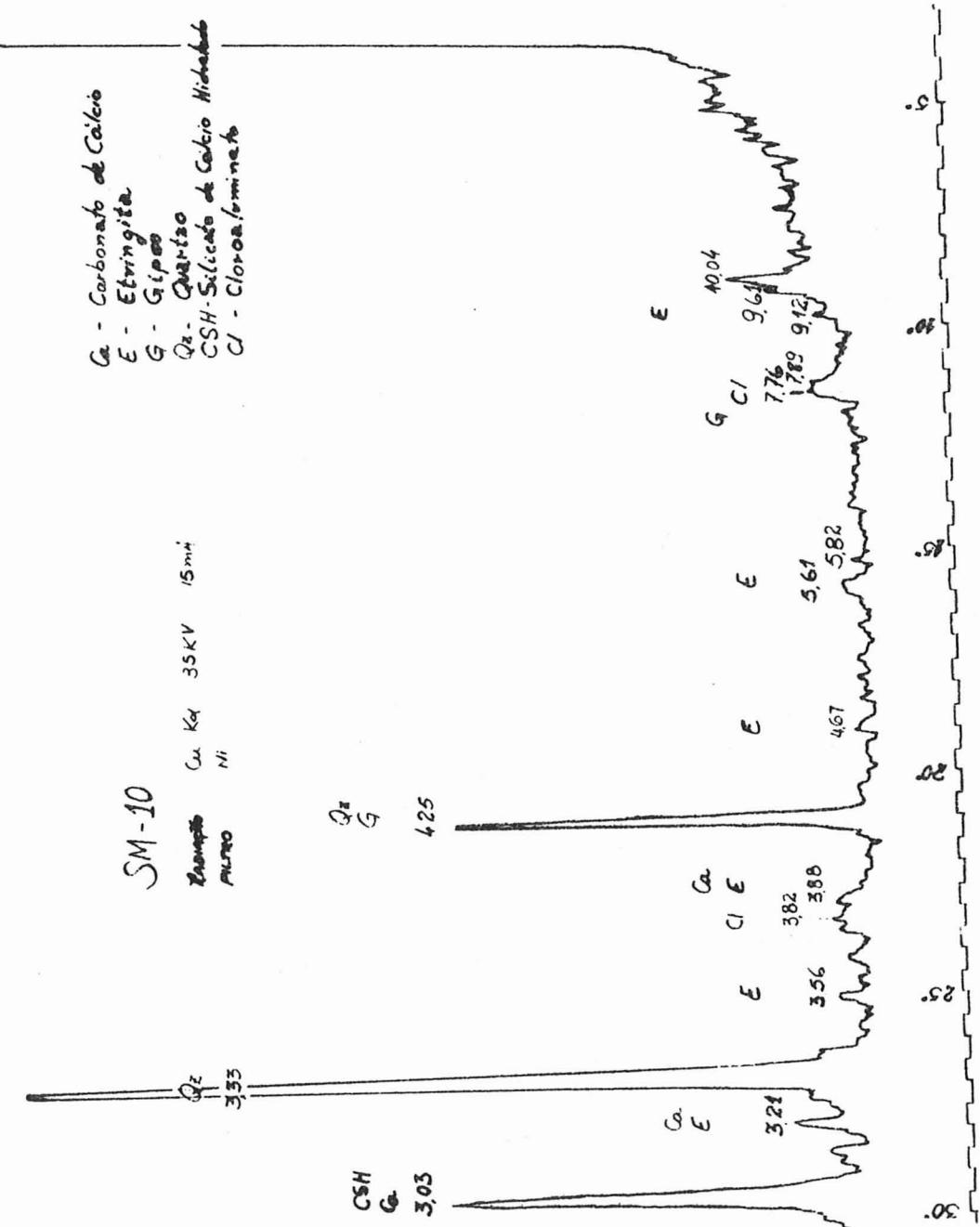
Campo de Prova da Argamassa em
cimento de Na_2SO_4 10%.

Radiacão $\text{Cu K}\alpha$ 35 KV 15 mA
 F_{16+23}
 Ni

$\text{Ca}_{3.05}$

Ca - Carbonato de cálcio
 ϵ - Etanogita
 G - Gipeto
 Qz - Quartzo
 CSH - Silicato de cálcio hidratado
 Ch - Hidroxido de cálcio





SM - 10

400°C

SM - 15

160°C Etringita

115°C

160°C Etringita

100°C

115°C

TAXA DE AQUECIMENTO: 10°C/MIN.

GRANULOMETRIA DAS AMOSTRAS < 270 MESH

pelo período de 8 meses.

Nos difratogramas, as raias principais dos componentes identificados são indicadas, e nos termogramas, o efeito endotérmico provocado pelo sulfoaluminato de cálcio.

COMENTÁRIOS

1- O número de componentes formados por ocasião da hidratação do cimento, e a inevitável influência dos agregados em maior ou menor escala, provocam superposição das raias nos difratogramas de raios X, dificultando a interpretação. Assim, o sulfoaluminato quando bem cristalizado exibe sómente os picos a 9,7 Å e 5,6 Å sem interferência; o outro pico interessante a 3,9 Å interfere com a calcita. Por outro lado, o cloroaluminato tem que ser caracterizado, únicamente, pelo pico a 7,90 - 7,97 Å.

2- Em trabalho recente, G.L.Kalousek e E.J.Benton (1970), identificaram duas formas de etringita: a "pobre", bem cristalizada, com picos afilados e intensos a 9,7 Å, 5,6 Å e 3,9 Å, e a etringita "rica", com picos de pequena intensidade superpostos em banda difusa, entre 9,0 e 10,0 Å, caracterizando um material criptocristalino. Estes dados vêm dificultar também a interpretação dos resultados, principalmente, se considerarmos que ao redor de 10 Å registram-se os espaçamentos importantes de micas e outros minerais do grupo dos argilo-minerais, passíveis de participarem como elementos dos agregados, ou como produtos da alteração dos mesmos.

3- A presença de gipso secundário, com espaçamento a 7,6 Å, pode dificultar a identificação do cloroaluminato, dependendo da quantidade relativa de ambos.

4- Entre outros fatores, como grau de cristalinidade e granulometria, a preparação das amostras pode prejudicar a interpretação dos termogramas, à medida em que o tratamento para eliminação da água livre, a qual pode interferir com os efeitos endotermicos de baixa temperatura, é severo e provoca também saída da água de cristalização dos hidratos. A etringita é caracterizada pelo pico endotérmico ao redor de 160°C e o cloroaluminato pelos picos endotérmicos a 190°C e 320°C.

5- A difratometria de raios X em paralelo à análise termodiferencial, permite também a identificação dos silicatos de cálcio hidratados, hidróxido de cálcio, carbonatos, gipsc e demais componentes dos concretos.

6- Consideradas as dificuldades para identificação destes hidratos, além dos métodos de investigação mencionados, faz-se normalmente uso de outras técnicas como absorção ao infravermelho, microscopia eletrônica e difração de elétrons.

Por outro lado, outras técnicas de preparação das amostras têm sido tentadas, como a centrifugação em meio líquido de densidade intermediária,

para a mais perfeita separação dos componentes hidratados.

7- A ocorrência destes componentes, como mencionado anteriormente, não implica na ação única dos sulfatos e cloretos nos processos de deterioração ; porém, participaram dos mesmos, e só o estudo global de todos os demais fatores, pode esclarecer sobre os seus graus de influência.

BIBLIOGRAFIA

van AARDT, J.H.P.- Deterioration of cement products in aggressive media. "In" Proceedings of the IV International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, vol. II : 835-848, 1960.

ASSOCIATION Française de Recherches et d'Essais sur les Materiaux et le Constructions - Comportement des bétons exposés à l'eau de mer. Colloque Rilem, Palermo, 1968.

BASÍLIO, Francisco de Assis - Ataque à estrutura de concreto armado em água do mar. Rio de Janeiro, Revista do Clube de Engenharia , 1944, (Divisão Técnica Especializada de Estruturas).

Durabilidade dos concretos. São Paulo, ABCP , 1972, 2^a ed.

BICZOK, Imre - Concrete corrosion and concrete protection. Budapest, Kiadó , 1964.

BOECKEL, Lili - Sobre o comportamento do concreto na água do mar. São Paulo, I.O.P., s.d.

BROCARD, J.& CIRGDE, R. - Recherches sur le comportement du béton en Méditerranée. Bulletin Rilem, (32) : 323-329, sep. 1966.

COUFIMHO, Antonio de Souza - Influence de la nature minéralogique de l'agrégat sur la décomposition des mortiers et bétons de ciment portland exposés à l'eau de mer. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1966 (Tech. Paper nº 279).

Tenue à la mer de bétons fabriques avec des agrégats décomposables. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1965 (Tech. Paper nº 276).

DURIEZ, M. - Action de l'eau de mer et des eaux aggressives sur les chaux et ciments. Travaux, 37 (221 à 225), mar. à jul. 1953.

ESTADOS UNIDOS Highway Research Board - Corrosion of reinforced steel and repair of concrete in a marine environment. Washington, 1958.

HADLEY, Homer M. - Concreto em água do mar : necessária revisão do ponto de vista. São Paulo, ABCP, 1948.

HELLER, L. & BEN-YAIR, M. - Formation of calcium chloraluminate by interaction of portland cement with sea-water and chloride solutions. Nature, 4787(191) : 488-489, july 1961.

KALOUSEK, G.L. & BENTON, E. J. - Mechanism of seawater attack on cement pastes. American Concrete Institute, Journal, 67(2) : 187-192, feb. 1970.

KALOUSEK, G. L. - Analysing SO_3 - bearing phases in hydrating cements materials. Research & Standards, 5 (6) : 292-304, junho 1965.

LEA, F. M. & DESCH, C. H. - The chemistry of cements and concrete. Edward Arnold LTD, London, 1956, 2nd ed.

MATHER, B. - Behavior of concrete exposed to the sea. Vicksburg, U.S. Army - Engineer Waterways Experiment Station, 1969.

MIDGLEY, H.G. & ROSAMAN, D. - The compositions of ettringite in set portland cement. "In" Proceedings of the IV International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, vol. I : 259-262, 1960.

MIDGLEY, H. G. - The mineralogical examination of set portland cement. "In" - Proceedings of the IV International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, vol. I : 479-490, 1960.

RAMACHADRAN, V. S. - Applications of differential thermal analyses in cement chemistry. Chemical Publishing Company, Inc, New York, 1969.

SILVA, Maurício Joppert - Evolução das idéias sobre o ataque do cimento portland pela água do mar. Rio de Janeiro, Concreto, 1948.

SMOLCZYK, H. G. Some observations and new aspects concerning sea water actions on concrete in Tidal zone. Bulletin Rilem, (32) : 299-304, sep. 1966.

TAYLOR, E. F. W. - The chemistry of cements. London Academic Press, vol. I e II , 1964.

TORRES, Ary Frederico - Considerações sumárias sobre o comportamento do concreto em água do mar. São Paulo, ABCP, 1954.