

Reacción Sulfática Interna (RSI) como degradación de la matriz cementante: comportamiento de mezclas dosificadas con diferentes contenidos de contaminación por sulfato

A. P. Brandao Capraro^{1*}, M. H. F. de Medeiros¹, J. H. Filho², M. O. G. P. Bragança³, K. F. Portella³, I. C. de Oliveira⁴.

Autor de contacto*: anapcapraro@gmail.com

DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i1.142>

Recibido: 30/06/2016 | Aceptado: 16/02/2017 | Publicado: 31/05/2017

RESUMEN

El presente trabajo, desarrollado en el marco del Programa de P&D ANEEL, proyecto 6491-0301/2013, tiene por objetivo evaluar diferentes contenidos de contaminación por sulfatos que interfieren en las características microestructurales y mecánicas de mezclas, cuando estas son sometidas a dos diferentes condiciones de exposición: ciclo de mojado y secado y tanque aireado. Para el análisis del mecanismo deteriorante, se evaluaron cuatro series de mezclas, una referencia y tres contaminadas por azufre, por medio de ensayos en estado fresco (consistencia y peso específico) y endurecido (resistencia a la compresión axial y la tracción en la flexión, variación dimensional y DRX). Al final del período estudiado (84 días) se notó que los ensayos ayudaron en el entendimiento del mecanismo, pero que esta unión estaría en una etapa inicial.

Palabras clave: contaminación por sulfuros; mecanismo de deterioro; exposición ambiental; estado inicial.

Citado como: A. P. Brandão Capraro, M. H. F. de Medeiros, J. H. Filho, M. O. G. P. Bragança, K. F. Portella, I. C. de Oliveira (2017). “Reacción Sulfática Interna (RSI) como degradación de la matriz cementante: comportamiento de mezclas dosificadas con diferentes contenidos de contaminación por sulfato”, Revista ALCONPAT, 7 (2), pp. 119-134, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i1.142>

¹ PPGCEC. Universidad Federal do Paraná (UFPR), Brasil.

² CCET. Universidad Federal do Oeste da Bahia (UFOB), Brasil.

³ LACTEC. Institutos Lactec.

⁴ COPEL. Companhia Paranaense de Energia Elétrica, Brasil.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2018 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2017.

Internal Sulphate Reaction (ISR) as degradation of the cement matrix: behavior of pastes dosed with different amounts of contamination by sulfate

ABSTRACT

The present work, developed in the scope of the R&D Program of ANEEL, project 6491-0301/2013, aims to evaluate how different levels of sulfide contamination interfere with the microstructural and mechanical characteristics of the cement pastes when they are submitted to two exposure conditions: wetting and drying cycle and aerated tank. For an analysis of the deteriorating mechanism, four series of cement pastes, one reference and three contaminated by sulfur, were evaluated by non-fresh tests (consistency and specific mass) and resistance (axial compression and flexural tensile strength, dimensional variation and XRD). At the end of the study period (84 days) it was noted that the auxiliary assays did understand the mechanism but that it would still be at an early stage.

Keywords: contamination by sulfides; deteriorating mechanism; environmental exposure; initial stage.

Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato

RESUMEN

El presente trabajo, desarrollado en el ámbito del Programa de P&D ANEEL, proyecto 6491-0301/2013, tiene el objetivo de evaluar cómo las diferentes concentraciones de contaminación por sulfuros interfieren en las características microestructurales mecánicas de mezclas, cuando son sometidas a dos diferentes condiciones de exposición: ciclo de humectación y secado en tanque aireado. Para el análisis del mecanismo de deterioro fueron evaluadas cuatro series de mezclas, un patrón y tres contaminadas por Azufre, por medio de ensayos en estado fresco (consistencia y peso específico) y en estado endurecido (resistencia a la compresión axial y la tracción en la flexión, variación dimensional y DRX). Al final del período estudiado (84 días) se notó que los ensayos apoyaron el entendimiento del mecanismo, pero que aún se encuentra en una fase.

Palabras clave: contaminación por sulfuros; mecanismo de deterioro; exposición ambiental; estado inicial.

1. INTRODUCCIÓN

El ataque interno de sulfatos al concreto, conocido también como reacción sulfática interna (RSI), es un campo de estudio relativamente nuevo, aún cuando se compara con mecanismos de deterioro como la reacción álcali-agregado (RAA) hasta el propio ataque externo de sulfatos (CASANOVA et al., 1997; CENTURIONE et al., 2003; PEREIRA et al., 2014). Los estudios específicos en esa área comenzaron a surgir al inicio de los años 80 en Europa y América del Norte (KHELIL, 2014).

Los mecanismos de degradación en estructuras de concreto, que contienen agregados contaminados, son causados inicialmente por el fenómeno de oxidación del sulfato mineral en presencia de humedad.

Ese proceso, en agua, es responsable por la formación de productos solubles, el sulfato de hierro y el ácido sulfúrico. Para la formación de esos productos es indispensable la presencia de oxígeno y humedad en el ambiente, como indica la (1) (CZEREWKO y CRIPPS, 1999).



La reacción de oxidación genera variaciones volumétricas y fisuraciones en el concreto, justamente por la tensión interna causada por la formación de los nuevos productos, los cuales tienen volumen superior al volumen del sulfato mineral que los originó. Además los productos generados por ese fenómeno reaccionan con los compuestos del cemento, aluminato tricálcico (C_3A), silicato de calcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formando nuevos compuestos cristalinos hidratados, como la gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) (CENTURIONE et al., 2003; COUTINHO 2001; PEREIRA et al., 2014).

Los principales factores intervinientes sobre el proceso de oxidación son: concentración de oxígeno, presencia de humedad, superficie específico del sulfato mineral, concentración de hierro en el sulfato, presencia de bacterias, temperatura del ambiente, morfología del sulfato y pH del sistema (GOMIDES, 2009).

El uso de agregados contaminados por sulfatos en estructuras de concreto no es recomendado. Hasparyk et al. (2003), por ejemplo, consideran que los agregados que contienen sulfatos son materiales inadecuados para su uso en estructuras de concreto. Entretanto, en algunos casos el uso de estos materiales de hace necesario, bien sea por escasez de recursos considerados más apropiados ó por el costo. Siendo así existen normativas que establecen límites máximos de contaminación por SO_3 para el uso en estructuras de concreto. Dos normas, internacionalmente difundidas, son:

- Instituto Americano de Concreto – ACI 201 (1991) – establece como límite 0,5% de SO_3 con relación al peso total de agregado;
- Norma francesa AFNOR NF P 18-541 (1997) – establece, para concretos hidráulicos, el límite máximo de azufre (S) expresado en SO_3 de 1% ou 0,75% de pirita (FeS_2) en relación al peso del agregado.

La norma brasileña, NBR 7211 (2009), establece un límite de SO_4^{2-} , de todos los componentes del concreto (agua, agregados, cemento, adiciones y aditivos químicos), con relación al peso total de la mezcla, igual a 0,2%.

Sobre la base de las informaciones disponibles en el medio técnico, se evalúa por medio de un estudio experimental, como la aplicación de diferentes contenidos de contaminación por sulfatos interfiere en las características micro estructurales, físicas e mecánicas de mezclas cementantes.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Considerando los factores citados por Gomides (2009) para la aparición del RSI, se optó por la exposición de los materiales con dos diferentes condiciones de exposición ambiental. El objetivo fue evaluar hasta que punto el ataque es influenciado por la presencia de oxígeno y de humedad.

Las dos condiciones de exposición utilizadas en el estudio fueron:

- I. Tanque con solución acuosa continuamente aireada: Los materiales fueron sometidos a inmersión total y continua en un tanque con agua aireada constantemente.
- II. Ciclo de mojado y secado: las probetas tuvieron sus condiciones alternadas semanalmente entre una cámara seca (U.R $50 \pm 5\%$ y $20 \pm 2^\circ\text{C}$), y un tanque aireado.

Para la evaluación de los contenidos de contaminante y de las condiciones de exposición fueron realizados ensayos en mezclas, tanto en estado fresco como endurecido.

Los ensayos realizados en estado fresco, que sirvieron para la caracterización del material, fueron: peso específico y consistencia por medio del ensayo en mini tronco de cono de Kantro.

Los ensayos seleccionados para la evaluación del desarrollo del ataque fueron realizados en diferentes edades de las mezclas, siendo estos: variación dimensional, resistencia a la compresión, tracción en la flexión y difracción de rayos-X.

2.1 Materiales

Los materiales utilizados en el estudio fueron el cemento CP V – ARI, ceniza volante, pirita y filler calcáreo.

La composición del sistema cementíceo fué realizado en laboratorio, sustituyendo 35% del CP V – ARI, en peso, por ceniza volante, contenido entre 15% y 50%, en peso, establecido por la NBR 5736 (1991), para clasificar la composición como un cemento de tipo CP IV.

El cemento CP V – ARI usado presenta peso específico de 3,13 g/cm³ y área específica BET de 1,07 m²/g. La ceniza volante, proveniente de la combustión del carbón mineral del yacimiento del Valle del Río Tubarao, presentó un peso específico de 1,95 g/cm³ y un área específica BET de 1,09 m²/g.

El contaminante adicionado a las mezclas fué la pirita (FeS₂), resultado del beneficio del carbón mineral da la región de Figueira – Paraná. Ese material, estudiado también por Pereira (2015), presentó, en su caracterización química, una pureza de 94%. El material tiene peso específico de 4,95 g/cm³ y, luego de la molienda, fué clasificado como un material pasante nm el tamiz con abertura de malla de 2,4 mm.

El filler calcáreo, material inerte, fué usado para la compensación de peso de contaminante en las mezclas, siendo su porcentaje variable de acuerdo con la cantidad de pirita adicionada a la mezcla. El peso específico del material carbonático fué de 2,84 g/cm³.

2.2 Mezclas con adiciones minerales

El desarrollo de las reacciones siguientes del RSI y las consecuentes implicaciones en las propiedades mecánicas de la matriz hidratada fueron evaluados por medio del estudio en la pasta de cemento Portland. El motivo de hacer efectivo el estudio en la pasta fué facilitar la identificación de los productos formados por el mecanismo de degradación, una vez que la presencia de arena y la piedra generaria la aparición de picos cristalinos, de mayor intensidad, en la difracción de rayos-X, dificultando la identificación de los compuestos formados por la RSI.

2.2.1 Contaminación

Para la contaminación de las mezclas fueron adoptados tres contenidos de SO₃ además de la referencia (0% de contaminación), de los contenidos citados como limites por normas, 0,5% y 1,0%, y uno por encima de los permitido por estas (concentración de 5,0%).

Para la adecuación de los contenidos (SO₃xFeS₂) fué necesario una estandarización de la cantidad de azufre presente en los elementos. Considerando los pesos atómicos de los elementos estudiados (S=32,06 u.m.a; O=15,99 u.m.a; Fe=55,85 u.m.a), los pesos molares de las moléculas estudiadas (SO₃=80,03 g/mol y FeS₂=119,97 g/mol) y los contenidos de composición del anhídrido sulfúrico, obtenidos por medio de las (2)-(3), fué posible la obtención del factor entre la pirita y el SO₃ (4).

$$\%S = \frac{\text{Atomic mass S}}{\text{Molar mass SO}_3} = \frac{32,06}{80,03} = 40,06\% \quad (2)$$

$$\%O_3 = \frac{\text{Atomic mass O}_3}{\text{Molar mass SO}_3} = \frac{47,97}{80,03} = 59,94\% \quad (3)$$

$$\text{FeS}_2 = \text{Sulphur content} \times \frac{\text{Molar mass FeS}_2}{\text{Atomic mass S}_2} = 40,06 \times \frac{119,97}{64,12} = 74,95\% \approx 75\% \quad (4)$$

En la Tabla 1 están presentados los contenidos usados en esta investigación, en SO₃ y en pirita.

Tabla 1. Contenidos de SO₃, teórico, proporcionales en pirita.

| Contenido de SO ₃ | Contenido de pirita |
|------------------------------|---------------------|
| 0,00% | 0,00% |
| 0,50% | 0,38% |
| 1,00% | 0,75% |
| 5,00% | 3,75% |

Las normas, citadas anteriormente, limitan el contenido de uso de materiales conteniendo sulfatos en relación al peso total de agregados. Como las mezclas no tienen agregado para la aplicación de los contenidos, fué adoptado un traço de concreto base, para entao determinar os contenidos com relación à peso de cemento.

O traço de concreto adotado fué: 1,0 kg cemento, 2,7 kg agregado miúdo, 2,7 kg agregado grueso e 0,6 kg agua. A elección de esta proporción ocurre por la aplicación de un contenido promedio em la elaboración del concreto convencional en ena planta hidroeléctrica. Los porcentajes de contaminación fueron aplicadas sobre el peso total de agregados (2,7 kg agregado fino + 2,7 kg agregado grueso) y fué determinada la contaminación proporcional con relación al peso de cemento, conforme resultados presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Contenidos contaminantes teóricos, en peso, del concreto utilizado como referencia.

| Series estudiadas | Contenido de Pirita en relación al peso total de agregados | Contenido de Pirita em relación al peso de cemento |
|------------------------|--|--|
| Ref. (0,0%) | 0,00% | 0,00% |
| SO ₃ (0,5%) | 0,38% | 2,02% |
| SO ₃ (1,0%) | 0,75% | 4,05% |
| SO ₃ (5,0%) | 3,75% | 20,25% |

La pasta patrón fué preparada con cemento puzolánico con la adición de 20,25% de filler calcáreo sobre el peso del material cementante (cemento CP V + ceniza volante). La relación agua/cemento utilizada en la mezcla de la pasta fué 0,6, mantenida constante en todos los sistemas estudiados.

En las mezclas contaminadas, el filler calcáreo fué gradualmente sustituido, en peso, por pirita, en función de los diferentes contenidos de contaminación, hasta que, en la pasta el grupo con 3,75%, en peso, de pirita, todo el filler calcáreo fué sustituido por el agente contaminante.

2.2.2 Vaciado

Para los ensayos de resistencia a compresión y a la tracción en la flexión fueron vaciados probetas prismáticas de dimensiones (4 x 4 x 16) cm. Para el ensayo de variación dimensional fueron vaciados probetas, también prismáticas, con dimensiones (2,5 x 2,5 x 28,5) cm. Estas fueron recolectadas y acondicionadas, en frascos hermeticamente cerrados, muestras de

aproximadamente 10 g, para el ensayo de difracción de rayos-X (DRX). Todos los materiales fueron sometidos a curado sumergido, saturada con cal, hasta los 28 días de edad.

Las mezclas fueron colocadas en el mezclador mecánico, conforme lo descrito en la NBR 13276 (2005). La compactación, para retirar el aire atrapado, fué realizado con golpes de espátula y al terminar el llenado de los dos moldes, la sección superior de la pasta fué nivelada.

Pasadas las 48 h, siguiendo las recomendaciones de la NBR 13279 (2005), las probetas y muestras de DRX fueron retirados del molde y sometidos al curado húmedo, en agua saturada con cal, hasta los 28 días de edad. El mismo día los materiales fueron sometidos a las condiciones de exposición, ciclo de mojado y secado, y tanque aireado.

Para los ensayos de resistencia a la compresión y tracción en la flexión fueron vaciados corpos de probetas para ruptura a los 28 y 84 días de edad. Para la difracción de rayos-X, fueron recolectadas muestras para la realización del ensayo en las edades de 28 y 56 días. Para el ensayo de variación dimensional fueron vaciadas barras para realización de lecturas en fechas predeterminadas.

2.2.3 Ensayos en estado fresco

Luego de mezclar, fué realizada, por medio del ensayo de mini tronco de cono de Kantro, la consistencia (KANTRO, 1980).

Posteriormente, fué realizado el ensayo de peso específico del material en estado fresco, atendiendo las recomendaciones da NBR 13278 (2005).

2.2.4 Ensayos en estado endurecido

Para la determinación de las propiedades mecánicas de las mezclas fueron realizados ensayos de acuerdo con las recomendaciones de la norma NBR 13.279 (2005), siendo realizado primero el ensayo de tracción en flexión seguido de la compresión axial. Las probetas propuestas por la norma son prismas de (4 x 4 x 16) cm.

Para el análisis de la variación dimensional de las probetas prismáticas (2,5 x 2,5 x 28,5) cm fueron realizadas mediciones en un pórtico estándar donde se ha acoplado un reloj comparador de precisión de 0,001 mm. Como no hay ninguna recomendación normativa de este ensayo para barras sometidas al ataque interno de sulfatos, fué tomado como base lo dispuesto en la norma NBR 13583 (2014), la cual estandariza los ensayos de variación dimensional en barras de mortero de cemento Portland, expuestas en solución de sulfato de sodio. Por la sensibilidad del ensayo se optó por la realización diaria de lecturas en los primeros 28 días de edad y posteriormente, lecturas semanales.

El principal objetivo de realizar el ensayo de DRX fué la identificación de fases químicas, etringita y gipsita, oriundas del RSI. En las edades de ensayo, las muestras fueron fragmentadas en pedazos con dimensión máxima de 5,0 mm, acondicionadas en recipientes poliméricos y sumergidas en alcohol etílico p.a. durante 24 horas. Pasado ese período, las muestras fueron retiradas del alcohol, secadas en estufa a 40 °C y nuevamente acondicionadas en el recipiente polimérico con tapa, los cuales fueron almacenados en el dessecador conteniendo sílica gel hasta el momento de la realización del ensayo (PAN et al., 2002). El equipo utilizado fué un RIGAKU Ultima IV X-ray Diffractometer, sobre los siguientes parámetros de ensayo: paso de 0,02 °2θ y tiempo por paso de 1 segundo, utilizando tubo con ánodo de cobre, 40 KV / 30 mA y hendidura divergente de 1°. El análisis fué realizado a partir de 5° 2θ hasta 75° 2θ.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Consistencia de las mezclas por el ensayo del mini cono de Kantro

El grupo de referencia, sin adición de pirita, presentó el mayor esparcimiento entre los demás grupos. Observando la Figura 1 es posible percibir que el esparcimiento fué decreciente cuando se aumentaba la adición de material contaminante.

Eso va de acuerdo con lo expuesto por Katsiadramis *et al.* (2010), pues los materiales de mayor granulometría, en este caso la pirita ($D_{m\acute{a}x}$ igual a 2,4mm), actúan como obstáculos, aumentando la viscosidad del compuesto, al contrario de los granos finos, en este caso el filler, que actúa como lubricantes aumentando la fluidez del material.

Además del efecto físico mencionado, hay la posibilidad de un efecto químico, consecuente de la interacción de las partículas de cemento con los iones de la pirita.

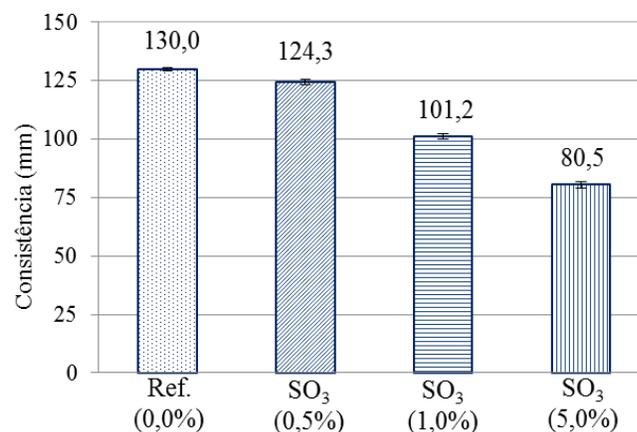


Figura 1. Consistencia de la serie de mezclas ensayadas obtenidos por medio del ensayo de cono de Kantro.

3.2 Peso específico en estado fresco

La Figura 2 indica el crecimiento del peso específico a lo largo de la sustitución de filler por pirita.

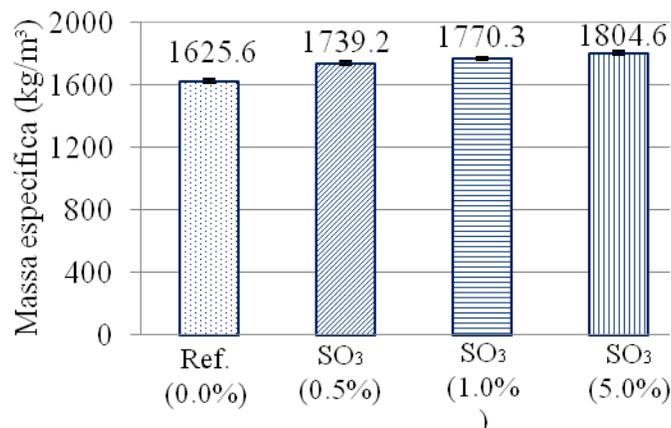


Figura 2. Peso específico en estado fresco de las series de mezclas ensayadas (NBR 13278:2005).

Em este caso se percibe el comportamiento opuesto al presentado en el ensayo de consistencia, conforme fué hecha la sustitución de filler por pirita, al peso específico en el estado fresco de las series fué aumentada. Ese comportamiento se debe al hecho de que la sustitución ocurre entre dos materiales de peso específico diferentes: filler ($2,84 \text{ g/cm}^3$) y pirita ($4,95 \text{ g/cm}^3$), una vez que es retirado un material de menor peso específico es hecho, que el aumento es mayor, a peso específico del compuesto es aumentada. La sustitución gradual del filler también colaboró para el aumento del consumo de cemento en la pasta, en volumen. Se observó que el consumo para la serie Ref. (0,0%) fué de $943,162 \text{ kg/m}^3$, mientras que las series SO_3 (0,5%), SO_3 (1,0%) y SO_3 (5,0%) presentan consumos iguales a $945,857 \text{ kg/m}^3$, $948,588 \text{ kg/m}^3$ y $971,820 \text{ kg/m}^3$, respectivamente.

3.3 Resistencia a la compresión axial y a tracción en la flexión

En las Figuras 3 y 4 están presentados los valores de resistencia a la compresión axial para todos los grupos analizados (28 e 84 días).

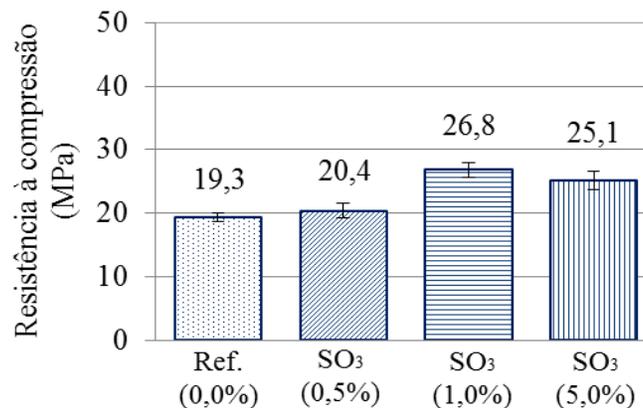


Figura 3. Resistencia a la compresión de las mezclas a los 28 días en condición de curado sumergido.

Con los valores obtenidos a los 28 días fué posible observar que los grupos referencia y 0,5 % de SO_3 presentan resistencias a la compresión de 20 MPa, consideradas estadísticamente iguales, según el test de Tukey, con 95% de confianza. Las series 1% y 5% de SO_3 , a pesar de la proximidad de los valores y la sobreposición de la barra de error, no pudieron ser consideradas estadísticamente equivalentes por el test usado. De esta forma, en la edad de 28 días, la serie que presentó mayor resistencia fué la de 1% de contaminación por SO_3 .

Los mayores valores de resistencia a la compresión axial de las series con mayores contenidos de contaminación, SO_3 (1,0%) y SO_3 (5,0%), pueden ser explicados por diferentes factores. En primer lugar, como se explicó anteriormente, estas dos proporciones presentaron mayor consumo de cemento (3,03%). Eso puede haber contribuido para que a la edad de 28 días la resistencia haya sido mayor que las demás. Otro factor que podría explicar ese aumento de resistencia es el llenado de los vacíos de las mezclas por productos consecuentes del ataque interno de sulfatos. Eso va de acuerdo con lo expuesto por Araújo (2008), pues la formación de los productos oriundos del ataque interno de sulfatos, en los vacíos, completa los espacios, promoviendo ganancias de resistencia en un estado inicial. Biczók (1972) y Ouyang et al. (2014), estudiando el ataque externo de sulfato de sódio, también relatan que con el aumento de la compacidad se promueve la ganancia de la resistencia en el estado inicial.

Además el análisis entre los grupos fué posible, para la edad de 84 días, evaluando la influencia de la exposición. Nuevamente con la aplicación del test, fué observado que las dos condiciones de exposición presentan resistencias estadísticamente equivalentes.

En cuanto a las series se notó, a esa edad, que las series Ref. (0,0%) y SO₃ (0,5%) continúan indicando semejanza estadística, en ambas condiciones de exposición. Entre tanto, también fué notada equivalencia estadística de la serie SO₃ (0,5%) con la SO₃ (5,0%), en las dos condiciones estudiadas. Esa semejanza entre el grupo de menor contaminación con el grupo de mayor contaminación, no indica disminución de resistencia del último, pero un crecimiento de la resistencia inferior a los demás. En la condición de mojado y secado, por ejemplo, el grupo Ref. (0,0%) presentó, a los 84 días, una ganancia de aproximadamente 69%, en cuanto al grupo SO₃ (5,0%), en la misma condición, presentó aumento de 38,1%. Por más que no haya caída en el valor obtenido, se aprecia el cambio en el comportamiento de los grupos en la edad de 84 días. A serie SO₃ (1,0%) fué a que presentó, nuevamente, mayor valor de resistencia.

El retardo en el incremento de la resistencia observado para la serie SO₃ (5,0) va de acuerdo con los resultados obtenidos por Pereira (2015) y Oliveira (2013). Se supone de esa forma, que el sulfato disponible por las reacciones iniciales de oxidación de la pirita alteró la cinética de hidratación del cemento, presentado diferencias nas resistencias obtidas já aos 84 dias.

Na Figura 5 estao mostrados os valores de resistencia à traccão na flexão obtenidos para as mezclas aos 28 dias de edad. En este caso, se percibe que la pasta de referencia y las mezclas con los contenidos de contaminación por SO₃ presentan resistencias estadísticamente iguales, entre 5 y 6 MPa.

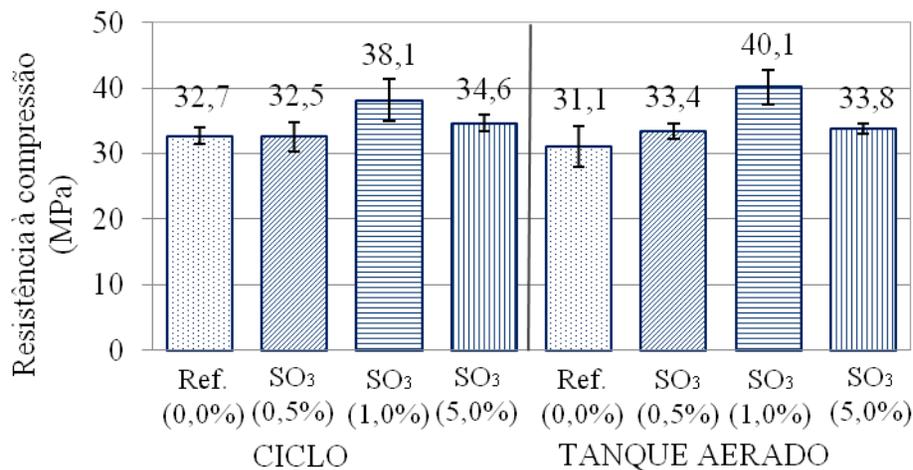


Figura 4. Resistencia a la compresión de las mezclas a los 84 días (28 días de curado sumergido + 56 días de exposición: ciclo de mojado y secado y tanque aireado).

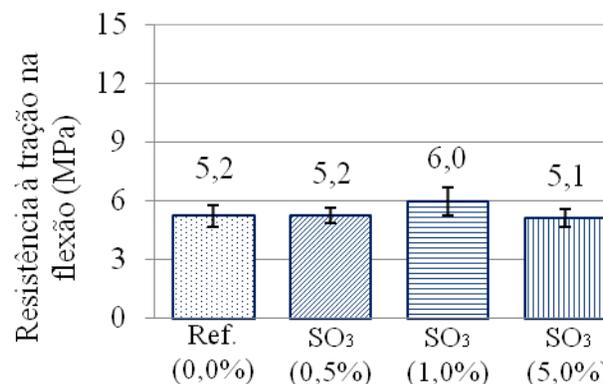


Figura 5. Resistencia a la tracción en la flexión de las mezclas a los 28 días en condición de curado sumergido.

En la figura 6 se presentan los resultados de tracción a la flexión para los 84 días de edad. Se observó que la desviación estándar entre las muestras fué elevado, con coeficientes de variación próximos a 20%, lo que colaboró para que el test deTukey no indicase diferencia estadística entre todas las muestras. Analizando las condiciones de exposición, a los 84 días, se nota que apenas la serie SO₃ (1,0%) presentó diferencia estadística con relación a ella misma, siendo el menor valor obtenido en la condición de ciclo.

Además de la equivalencia estadística observada entre las series en la edad de 84 días fué percibido que también no hubo diferencia significativa entre la edad de 28 días y la edad de 84 días, entre todas las series estudiadas. De esa forma, no se puede afirmar que hubo ganancia ó pérdida de resistencia entre las dos edades (28 y 84 días) para todos los grupos.

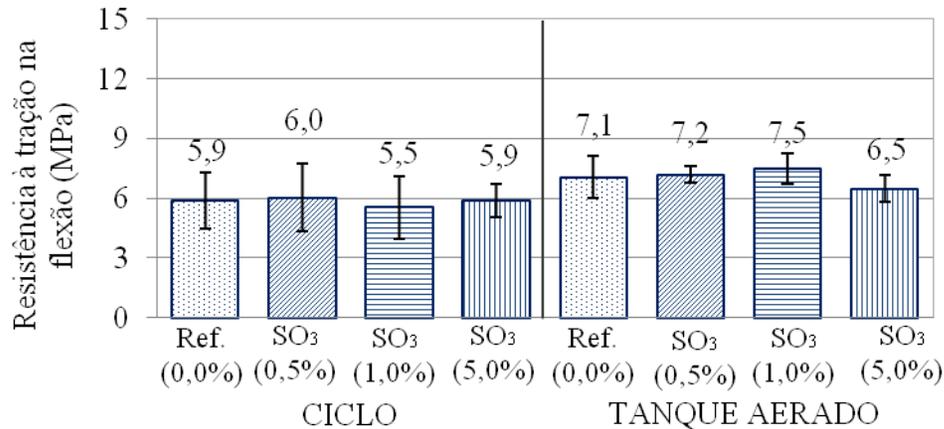


Figura 6. Resistencia a la tracción en la flexión de las mezclas a los 84 días (28 días de curado sumergido + 56 días de exposición: ciclo de mojado y secado y tanque aireado).

3.4 Variación Dimensional

En la Figura 7 está presentada la variación dimensional de las mezclas, cuando son sometidas a ciclos semanales de secado y mojado. La pasta de referencia presentó la mayor retracción entre las mezclas estudiadas. La retracción ocurrió progresivamente hasta la edad de 11 días, momento en que se estabilizó y pasó a fluctuar en función del tipo de exposición a que está sometida. La sustitución parcial del filler calcáreo por la pirita, en diferentes contenidos, causó la reducción de la retracción de las mezclas. El uso de material contaminado con el contenido de 1,0% SO₃ redujo la retracción para, aproximadamente, la mitad de la retracción observada en la pasta de referencia. Con el contenido de 5,0% SO₃ prácticamente no fué observada retracción, lo que puede ser verificado a la edad de 28 días, momento que precede a la exposición a los ciclos de secado y mojado. Este comportamiento indica el inicio de la oxidación de la pirita y la formación de compuestos hidratados expansivos, que será analizado cuando al presentar los resultados de la difracción de rayos-X. A partir de 28 días de edad, la exposición a los ciclos de secado y mojado propició la variación dimensional (retracción/expansión) de la pasta que, en promedio se asemejó a la dimensión observada a los 28 días, momento que antecedió los procedimientos de mojado y secado. Tal comportamiento indicó que la reacción de oxidación de la pirita no fué significativamente influenciada por la variación de la condición de exposición (hasta 84 días de edad de los compuestos evaluados), la cual pretendía disponibilizar, sobre todo, oxígeno para la ocurrencia.

En la figura 8 están presentados los resultados de variación dimensional de las mezclas cuando sometidas, luego del curado inicial sumergido de 28 días, al tanque con agua constantemente aireada. La variación dimensional hasta la edad de 28 días fué equivalente a la observada en la figura 8. En este caso no fueron notadas variaciones (oscilaciones) como en la condición de

exposición anterior, se notó que, a partir de los 28 días de edad, no hubo variación significativa en ninguna de las series estudiadas.

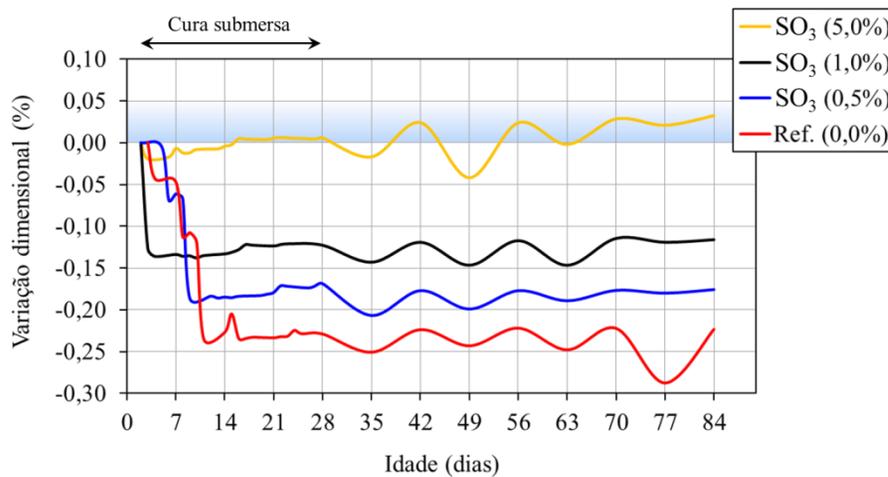


Figura 7. Variación dimensional de las probetas sometidas al ciclo de mojado y secado a partir de 28 días de edad.

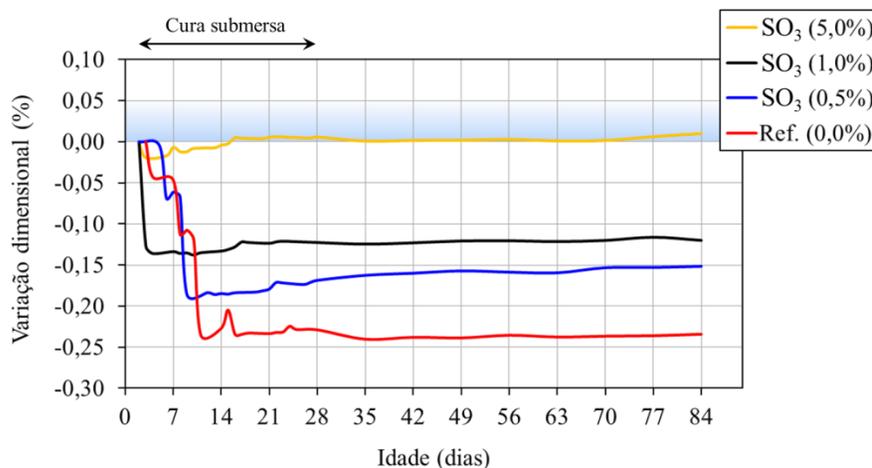


Figura 8. Variación dimensional de las probetas sometidas al tanque aireado a partir de 28 días de edad.

De manera general, hubo una tendencia de la formación de compuestos expansivos producto del ataque interno de sulfatos, cuando la exposición del material cementíceo contaminado ante ciclos de secado y mojado.

En la Figura 9 está presentada, comparativamente, la variación dimensional de las mezclas, en las edades de 28, 56 y 84 días, en función del contenido de SO_3 y de la condición de exposición luego del curado sumergido inicial en agua saturada con cal.

La exposición de las mezclas a los ciclos de secado y mojado (Figura 9-A) evidenció que, para contenidos de SO_3 hasta 1,0%, no fué verificada influencia, entre las mismas edades, de la variación dimensional observada a los 28 días. Para el contenido de SO_3 de 5,0%, la exposición a los ciclos de secado y mojado tendió a causar expansión en la pasta. En el caso de la exposición al tanque con agua constantemente aireada (Figura 9-B), independientemente del contenido de SO_3 , no hubo variación dimensional en relación a la edad de 28 días. Estos datos son indicios de la importancia de continuar el monitoreo de la variación dimensional a lo largo del tiempo, pudiendo generar mayor diferencia entre las series de ensayo a edades más avanzadas debido al progreso de la RSI.

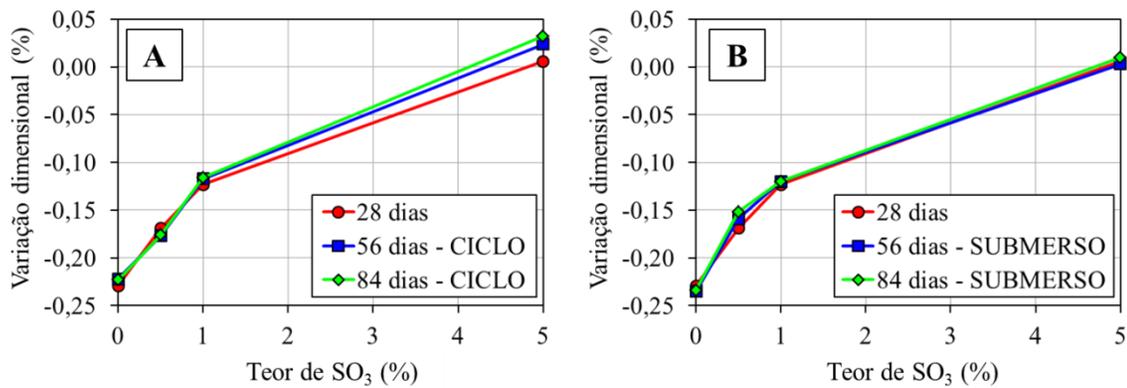


Figura 9. Variación dimensional *versus* contenido de SO₃ adicionado en las series de mezclas ensayadas.

La alineación de los resultados presentados en la figura 10, por medio de la raíz cuadrada del contenido de SO₃, permitió establecer el coeficiente angular de las líneas de tendencia para las edades de 28, 56 y 84 días, lo cual representó el coeficiente de ataque interno por sulfatos. En la figura 10 está presentada la variación dimensional en función del contenido de contaminante contenido en las mezclas y de la condición de exposición. Los coeficientes de determinación (R²) de las líneas de tendencia fueron superiores a 0,979, lo que indicó que el modelo lineal utilizado representó adecuadamente el comportamiento observado de las mezclas.

La Figura 10-A, está evidenciado que la condición de exposición de mojado y secado tiende a potencializar el ataque interno por sulfatos, pues hubo expansión de las mezclas a lo largo del tiempo cuando la contaminación en 5,0% SO₃. Tal comportamiento no fué observado cuando la exposición al tanque de agua aireada (Figura 10-B). A pesar de todo, las diferencias presentadas son pequeñas y el monitoreo debe proseguir para la obtención de informaciones a partir de mayor tiempo de exposición a la RSI.

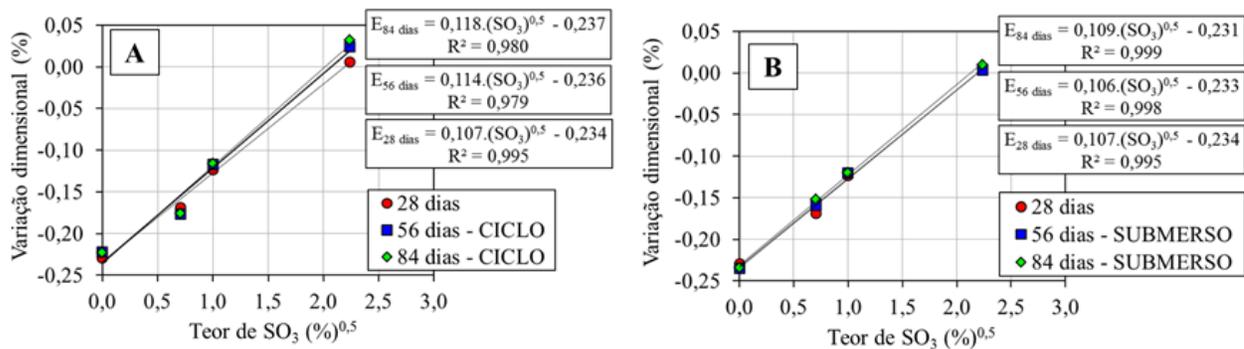


Figura 10. Variación dimensional en función del contenido de contaminante (SO₃) contenido en las mezclas y de las condiciones de exposición: A – ciclos de secado y mojado; B – tanque con agua aireada.

3.5 Difracción de rayos-X

El análisis de los compuestos hidratados formados posteriormente a los diferentes tipos de exposición, a la edad de 56 días, fué realizada comparativamente las respectivas muestras con 28 días, edad en que se inició la exposición de las mezclas el secado/mojado e inmersión en agua constantemente aireada, con la hipótesis de verificar si tales condiciones influyeron en la reacción de la pirita, responsable por la formación de compuestos hidratados deletéreos en la matriz hidratada.

En la figura 11 están presentados los difractogramas de las cuatro composiciones cementantes estudiadas a los 28° día de edad. Analizando los difractogramas, se puede afirmar que los productos formados, independientemente de la composición de las diferentes mezclas, fueron los mismos, con algunas diferencias en Ip que se refiere a la calcita, la pirita y la etringita. La calcita (CaCO_3), forma parte del filler calcáreo, y posee un pico principal (de mayor intensidad) en la región de $29^\circ 2\theta$ e, de esta forma, según como el material fué sustituido por la pirita (FeS_2), pasó a destacarse conjuntamente con los picos de la pirita, localizados en $33, 37$ y $56^\circ 2\theta$. Las fases identificadas en los difractogramas fueron la mulita, el cuarzo, la calcita, a etringita, la portlandita, el monocarboaluminato de cálcio hidratado y la pirita, en las mezclas con adición, según se identificaron por el ICDD.

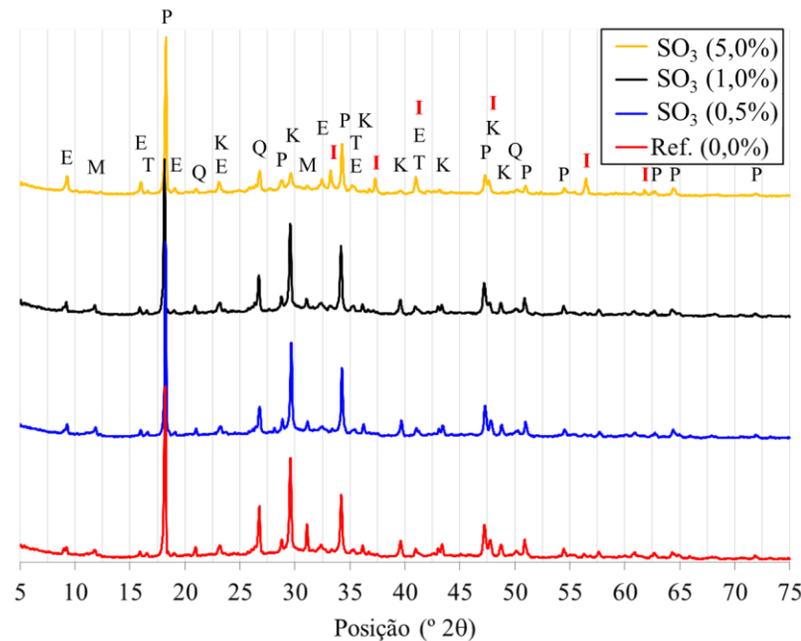


Figura 11. Difractograma de las mezclas a los 28 días de edad con curado sumergido (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Quartzo; I - Pirita).

La etringita, con el pico característico de mayor intensidad localizado en la posición de $9,1^\circ 2\theta$, fué identificada en todas las mezclas, por lo tanto con diferentes intensidades. A pesar de que la técnica de difracción de rayos-X es cualitativa/comparativa, la variación en la intensidad del pico característico puede indicar la presencia de esta fase en mayor ó menor contenido. El análisis de este pico evidencia que la contaminación de la pasta con pirita intensificó la formación de etringita lo que requiere, obligatoriamente, una fuente extra de iones sulfato además de aquellos disponibles por la gipsita que constituye al cemento Portland. Tal comportamiento es un indicio de que la pirita contenida en las mezclas está participando de las reacciones, es decir, hubo la oxidación del sulfato de hierro para la formación de fases intermediárias. La pasta con contenido de 5,0% de SO_3 presentó pico de etringita más pronunciadas que las otras mezclas. Este resultado corrobora con el comportamiento observado en la variación dimensional de las mezclas a la edad de 28 días. La pasta con mayor contenido de contaminante (5,0% SO_3) presentó mayor variación dimensional relativa, lo que se justifica por la probable formación de mayor contenido de etringita, fase esta de carácter expansivo.

La tendencia de mayor contenido de etringita en las mezclas contaminadas es corroborada por el estudio de Chinchón-Payá et al. (2012) y Hasparyk et al. (2003), que indican, por medio de los

ensayos de Difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido, mayor formación de etringita y consumo de Portlandita.

En la figura 12 se presentan los difractogramas de las cuatro composiciones cementantes comparando las fases químicas formadas a los 28 días de edad, após a cura sumergido, con aquellas formadas a los 56 días, para las dos condiciones de exposición (ciclo de mojado y secado y el tanque de agua aireada).

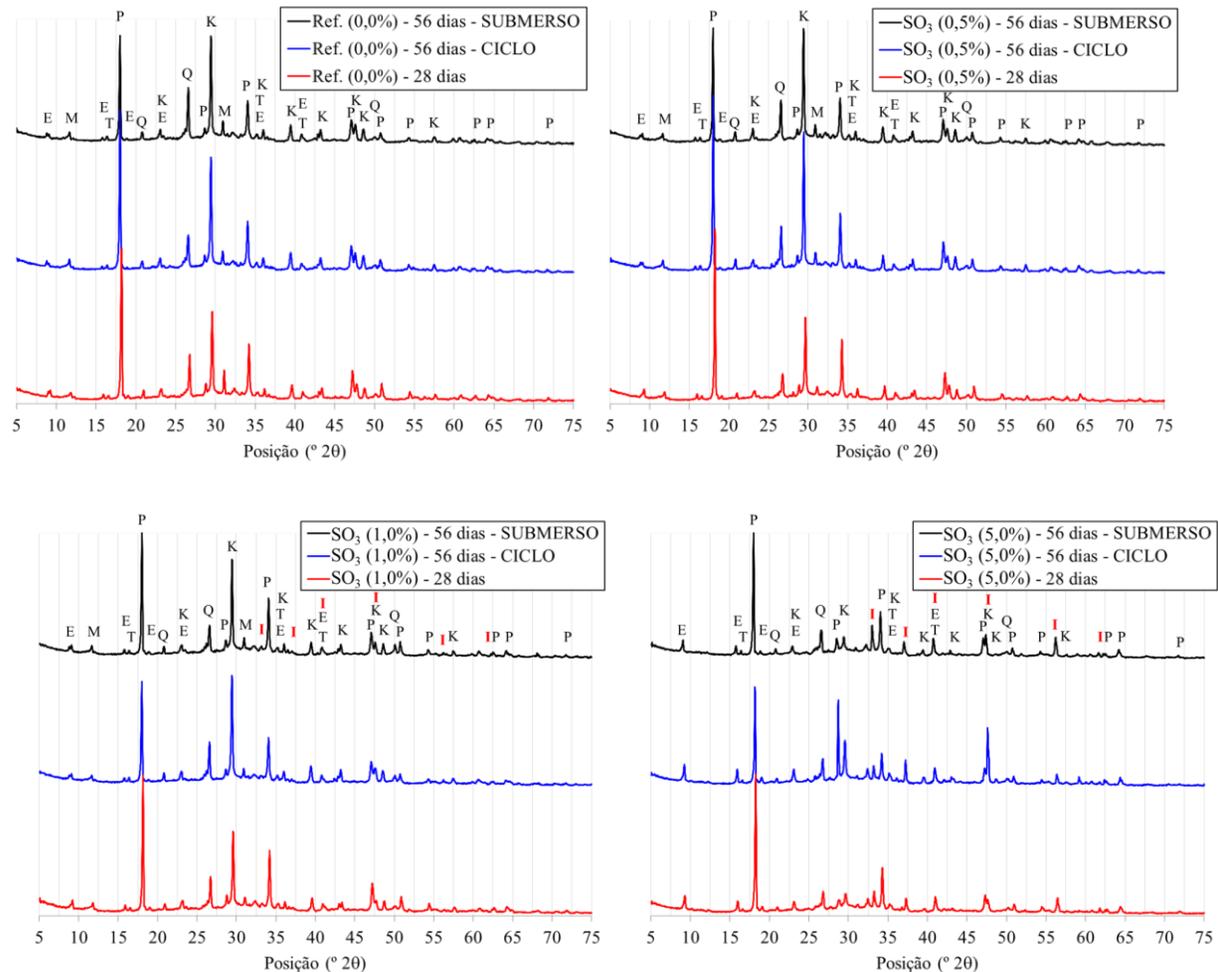


Figura 12. Difractograma de rayos-X para el análisis de la evolución de la RSI comparando el curad de 28 días y las alteraciones provenientes de los tipos de exposición (T – Mulita; P – Portlandita; E – Etringita; K – Calcita; M – Monocarboaluminato de cálcio hidratado; Q – Cuarzo; I - Pirita).

Las fases identificadas fueron las mismas comentadas para la Figura 12, destacándose la variación en la intensidad del pico de etringita, más pronunciado para el contenido de 5,0% de SO_3 .

4. CONCLUSIÓN

Los resultados de todos los ensayos utilizados en este estudio apoyan el proceso de entendimiento del mecanismo de degradación del ataque interno de sulfatos. Se percibe que son muchas las variables envueltas y que el tiempo de ocurrencia del ataque es un factor determinante.

Para los materiales y tiempos ensayados, el análisis de las propiedades mecánicas de las mezclas, por medio de la resistencia a la compresión axial y la tracción en la flexión, fué una herramienta satisfactoria, pero requiere ser realizada en edades mayores del material, para que se pueda hacer un análisis en cuanto a la durabilidad de las mismas a lo largo de sus vidas útiles.

El ensayo de resistencia a la compresión axial no indicó influencia de las condiciones de exposición usada en los materiales, los de resistencia a la tracción en la flexión, indicaron para la serie SO₃ (1,0%), menores resultados para el ciclo de mojado y secado.

La variación dimensional de las barras indicó una diferencia de comportamiento a edades tempranas, siendo que la pasta con contaminante de 5,0% de SO₃ fué la que presentó la mayor expansión, compensando completamente la retracción química del cemento Portland. Nuevamente, para ese ensayo, el ciclo de mojado y secado fué determinante como causal de mayores expansiones, siendo así la peor condición.

El análisis de las fases químicas por medio de la técnica de difracción de rayos-X evidenció que la contaminación de la pasta por pirita potencio la formación de etringita, fase hidratada responsable por la expansión de la matriz hidratada.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la infraestructura y el apoyo en recursos humanos y financiamiento a la COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, a la Coordinación de Aperfeccionamiento del personal de Nivel Superior (CAPES), a la Fundación Araucária, a los Institutos LACTEC, al CNPq Lei 8010/90 (LI 15/2187214-1; LI 14/4695814-5; LI14/3410726-9). Y a la Universidad Federal de Paraná – PPGCECC/UFPR.

6. REFERENCIAS

AFNOR. NF P 541: *Granulats – Granulats Pour Beton Hydrauliques – Specifications* 2^{ème} Tirage. França, 1994.

American Concrete Institute. *Guide to Durable Concrete*. Detroit – USA, 1991. (ACI 201).

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736: *Cemento Portland puzolánico*. Rio de Janeiro, 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13276: *Argapeso para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinación do índice de consistencia*. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13278: *Argapeso para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinación da densidad de peso e contenido de ar incorporado*. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13279: *Argapeso para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinación da resistencia à tracción na flexión e à compresión*. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7211: *Agregados para concreto - Especificação*. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13583: *Cemento Portland – Determinación da variación dimensional de barras de argapeso de cemento Portland expostas à solução de sulfato de Sódio*. Rio de Janeiro, 2014.

Araújo, G. S. (2008) “*La reacción sulfática de origen interno em presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis*”. Tesis Doctoral Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcción. Barcelona.

- Biczok, I. (1972) “*Concrete Corrosion and Concrete Protection.*” Chemical Publishing Company, Inc., New York.
- Casanova, I.; Aguado, A.; Agulló, L. (1997) “*Aggregate Expansivity due to sulfite oxidation. Physico-chemical modeling of sulfate attack.*” Cement and Concrete Research. Vol 27. Nº 11. p.1627-1632.
- Centurione, S. L., Kihara, Y., Battagin, A. F. (2003) “*Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato*”. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Joao Pessoa.
- Chinchón-Payá, Aguado, A., Chinchón, S. (2012) “*A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions.*” Engineering Geology 127. pp 75-80.
- Czerewko, M. A., Cripps, J. C. (1999) “*Sources of sulfur species – Identification and quantification. Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection.*” Halifax Hall: University of Sheffield.
- Coutinho, J. S. (2001) “*Ataque por Sulfatos*”. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal.
- Gomides, M. J. (2009) “*Investigação de agregados contendo sulfatos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto*” Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Hasparik, N. P., Nascimento, J. F. F., Andrade, M. A. S., et al. (2003) “*Estudio de laboratorio com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfatos*”. In: Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales, 15ª, Argentina.
- Kantro, D. L. (1980) “*Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes - A miniature slump test.*” Cement Concrete Aggregates.
- Katsiadramis, N. J., Sotiropoulou, A. B., Pandermarakis, Z. G. (2010) “*Rheological and mechanical response modifications for a self-leveling mortar.*” 14th International Conference on Experimental Mechanics. France.
- Khelil, N. et al. (2014) “*Development of an accelerated test for Internal sulfate attack study*” Université de Toulouse. France.
- Oliveira, I. C. (2013) “*Análisis de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfatos e sulfatos na composição de CCR*”. Dissertação mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Ouyang, W., Chen, J., Jiang, M. (2014) “*Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack.*” Construction and Building Materials, Vol. 53, p. 419 – 424.
- Pan, Z. et al. (2002) “*Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material.*” Cement and concrete research. Volumen 32, pp. 357-362.
- Pereira, E., Bragança, M. O. G. P., Oliveira, I. C, Godke, B., Portella, K.F. (2014) “*Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura*”. 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções. Foz do Iguaçu, Paraná.
- Pereira, E. (2015) “*Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades*”. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal do Paraná. Curitiba.