

Emprego de adições minerais para mitigação de reacções expansivas internas

Dora Soares¹, A. Santos Silva¹, Lina Matos¹, M. Manuela Salta¹, Arlindo Gonçalves¹, A. Bettencourt Ribeiro¹, António Candeias², José Mirão³, João Labrincha⁴, Víctor Ferreira⁵, Ana Velosa⁵, Rui M. Ferreira⁶, Said Jalali⁶

1- LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Materiais, Lisboa.

2- Universidade de Évora, Departamento de Química e Centro de Química de Évora, Évora

3 -Universidade de Évora, Departamento de Geociências e Centro de Geofísica de Évora, Évora

4 -Universidade de Aveiro, Departamento de Cerâmica e Vidro, Aveiro

5 - Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Civil, Aveiro

6 – Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Guimarães

RESUMO

A degradação de estruturas de betão causada pela formação de etringite retardada (DEF, do inglês *Delayed Ettringite Formation*) é um problema que actualmente afecta estruturas de betão em todo o mundo. Esta anomalia é devida à formação de etringite, um composto que resulta da hidratação do cimento e que em determinadas condições se torna expansivo levando à fissuração do betão.

Esta degradação é muitas vezes difícil de detectar precocemente necessitando também de meios de diagnóstico que exigem elevada especialização. Assim, torna-se urgente encontrar métodos preventivos que possibilitem a inibição da DEF em novas estruturas de betão, face aos elevados custos envolvidos numa possível reabilitação.

Esta comunicação tem por objectivo apresentar os resultados de um estudo a longo prazo que pretende avaliar a eficácia do emprego de adições minerais na mitigação da DEF, através da análise de resultados de expansão e da evolução da microestrutura dos vários betões. As diferentes composições de betão utilizam o mesmo tipo de cimento, agregado e razão água/cimento.

PALAVRAS-CHAVE

Delayed Ettringite Formation, Cinzas Volantes, Metacaulino, Escórias granuladas de alto-forno, Sílica de Fumo, Filer Calcário.

1. INTRODUÇÃO

A durabilidade do betão não é uma propriedade intrínseca do material, pois o seu desempenho ao longo da vida depende das condições de exposição [1]. A deterioração e degradação do betão resultam na alteração das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, acompanhada, na maioria dos casos, de sintomas visuais como fissuração, destacamento e desagregação do material.

Em Portugal, nos últimos anos, diversas estruturas de betão, como pontes e barragens, têm apresentado uma degradação precoce e com níveis muito acentuados [2-5]. Em alguns casos, a natureza da degradação é caracterizada macroscopicamente pelo aparecimento de destacamentos e fissuração [6]. O diagnóstico da causa dessa fissuração tem levado à identificação de dois mecanismos distintos: Reacção Álcis-Sílica (RAS) e Formação de Etringite Retardada (DEF), que em alguns casos podem ter ocorrido simultaneamente. Estes mecanismos são normalmente designados como reacções expansivas internas, porque as suas causas estão relacionadas com os constituintes internos do betão (álcalis e sulfatos, essencialmente).

Os sulfatos representam um elevado risco químico para o betão e o ataque por sulfatos está identificado como a segunda causa mais importante de degradação de estruturas de betão. Os sulfatos envolvidos no ataque sulfático interno ao betão podem provir de diversas fontes, tais como, a libertação tardia dos sulfatos do clínquer, a dissolução seguida de reprecipitação da etringite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) resultante da hidratação normal dos cimentos e a formação de etringite secundária devido ao efeito da temperatura. Esta última é usualmente denominada por etringite retardada e referenciada pelo termo inglês de *delayed ettringite formation* (DEF). A DEF tem sido diagnosticada em betões expostos a humidade frequente e sujeitos a tratamento térmico ($> 65^\circ\text{C}$), ou tendo atingido temperaturas equivalentes por outros motivos (peças maciças de betão, betonagem em período estival, etc.) [7].

O desenvolvimento da DEF no betão depende de vários factores que influenciam não só o início da sua formação, mas também a progressão da reacção. Como exemplo desses factores estão alguns relacionados com a composição do betão, como o tipo de agregado, tipo de cimento, razão água/cimento, e as condições ambientais, nomeadamente a temperatura e a humidade a que irá estar sujeito.

A prevenção da DEF pode ser efectuada pelo controlo de pelo menos um dos factores que promovem a sua formação: temperatura máxima do betão teor máximo de álcalis e hidróxido de sódio no betão; teor de aluminatos e sulfatos no cimento; humidade [8].

Outra forma de prevenir a DEF, e a conseqüente degradação, é através da utilização de adições minerais em substituição de uma parte do cimento [9]. Julga-se que as adições ao reagirem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para formarem compostos hidratados similares aos da hidratação do cimento, como os CSH (silicatos de cálcio hidratados), reduzem a alcalinidade do meio evitando a formação de produtos expansivos.

As adições podem ser classificadas em dois tipos: adições tipo I, “quase inertes” (ex. filer calcário) e adições tipo II: pozolânicas (ex. cinzas volantes, metacaulino e sílica de fumo) ou hidráulicas latentes (ex. escórias granuladas de alto-forno).

O trabalho apresentado neste artigo é parte de um extenso estudo que visa elucidar o papel que as adições minerais têm no mecanismo de inibição da formação da DEF no betão, apresentando-se os resultados obtidos em ensaios acelerados de expansibilidade que foram complementados com a avaliação da microestrutura dos diferentes betões. Usaram-se diferentes composições de betão utilizando o mesmo tipo de cimento e de agregado e idêntica razão água/ligante (a/l) variando o tipo e o teor de adições minerais.

2. ESTUDO EXPERIMENTAL

Os betões foram produzidos utilizando um cimento portland CEM I 42.5R, com 0,50% de álcalis, expresso na forma de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ e com 6,4% de C_3A e 3,11% de SO_3 . Os agregados utilizados como brita e areia foram da mesma origem, de natureza quartzítica, e não são reactivos aos álcalis.

A composição química do cimento, cinzas volantes (CV), metacaulino (MK), escórias granuladas de alto-forno (ES), sílica de fumo (SF) e filer calcário (FC) empregues no fabrico dos betões é apresentada no quadro 1.

Quadro1. Composição química do cimento e das adições minerais (% em massa)

Óxido	Cimento	CV	MK	ES	SF	FC
SiO ₂	19.74	53.22	54.66	38.09	96.9	0.09
Al ₂ O ₃	4.14	23.20	37.98	9.38	0.52	0.04
Fe ₂ O ₃	2.69	5.85	1.22	0.89	0.14	0.06
CaO	63.54	5.36	0.01	36.24	0.58	55.66
MgO	2.42	1.63	0.46	7.40	0.00	0.10
SO ₃	3.11	1.00	0.01	0.27	0.13	0.02
K ₂ O	0.64	1.42	3.09	0.52	0.42	0.04
Na ₂ O	0.08	0.44	0.00	0.25	0.04	0.02
Na ₂ O _{eq.}	0.50	1.37	2.03	0.59	0.32	0.05
Perda ao Rubro	3.13	5.16	0.94	2.66	1.47	43.23

As composições de betão usadas na formulação dos provetes de betão são apresentadas no Quadro 2. A par das composições fabricadas com os diferentes tipos de adições, foi ainda fabricado uma composição (Referência) sem adições.

Quadro2. Composições de betão usadas

Betão	Referência	CV	MK	ES	SF	FC
		-	5	-	5	
		10	10	10	10	10
Teor de substituição (% massa)	0	15	15	15	-	15
		20	20	20	-	20
		30	-	-	-	30
		-	-	40	-	-

A fim de promover a formação de DEF, imediatamente após a amassadura os betões foram colocados numa câmara climática, com controlo de temperatura e humidade, tendo sido sujeitos a um tratamento térmico. O ciclo térmico usado (figura 1) reproduz o aumento de temperatura no interior de uma peça maciça de betão com dimensões de 14 m x 3,5 m x 1,5 m (comprimento x largura x altura), betonada in-situ com uma temperatura externa média de 23º C. O betão atinge uma temperatura máxima de 80º C após 15 horas e é mantido a temperaturas acima 70º C durante 3 dias. O programa de temperaturas foi modelado pelo método dos elementos finitos no módulo Texo do programa de cálculo CESAR-LCPC.

Após o final do ciclo térmico, os diferentes provetes de betão (cilindros com 220 mm de comprimento e 110 mm de diâmetro) foram desmoldados e posteriormente sujeitos a dois ciclos de secagem-humidificação de forma a acelerar a cinética da formação de etringite. Cada ciclo teve a duração de 14 dias e é composto de duas fases: secagem durante 7 dias a 38 ± 2º C e a HR < 30%, seguida de imersão durante 7 dias a 20 ± 2º C. Após a realização dos ciclos de secagem-humidificação os provetes foram imersos em água a 20 ± 2º C, onde ficaram guardados definitivamente. As medidas de expansão e variação de massa foram realizadas periodicamente de acordo com o método acelerado LPC nº 59 para avaliação da formação de etringite retardada em betão [10].

Para verificar a importância do ciclo térmico na formação de DEF, foi também usado um outro betão de referência, sem adições, que não foi sujeito a tratamento térmico, mantendo-se sempre à temperatura ambiente de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

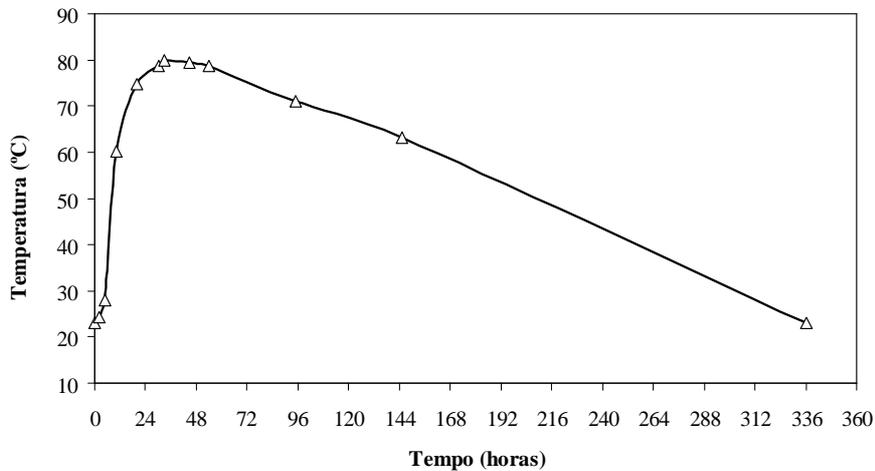


Figura 1. Ciclo térmico usado na cura dos provetes ($T_{\text{máx}} = 80^{\circ}\text{C}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Medidas de Expansão

A figura 2 mostra as curvas de expansão obtidas para a composição de referência, com e sem tratamento térmico. Os resultados mostram que o betão sem tratamento térmico não apresenta expansão, contrariamente ao que se verifica quando sujeito a tratamento térmico em que se atingiu aos 1000 dias 0,49% de expansão. Este resultado demonstra bem a importância da temperatura de cura na potencialidade de formação da DEF no betão.

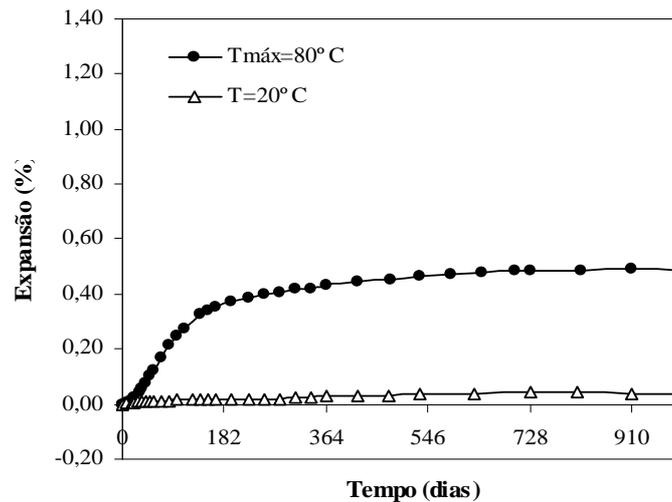


Figura 2: Curvas de expansão para a composição de referência com ($T_{\text{máx}}=80^{\circ}\text{C}$) e sem tratamento térmico ($T=20^{\circ}\text{C}$)

Na figura 3 apresentam-se as curvas de expansão para as várias composições com adições minerais.

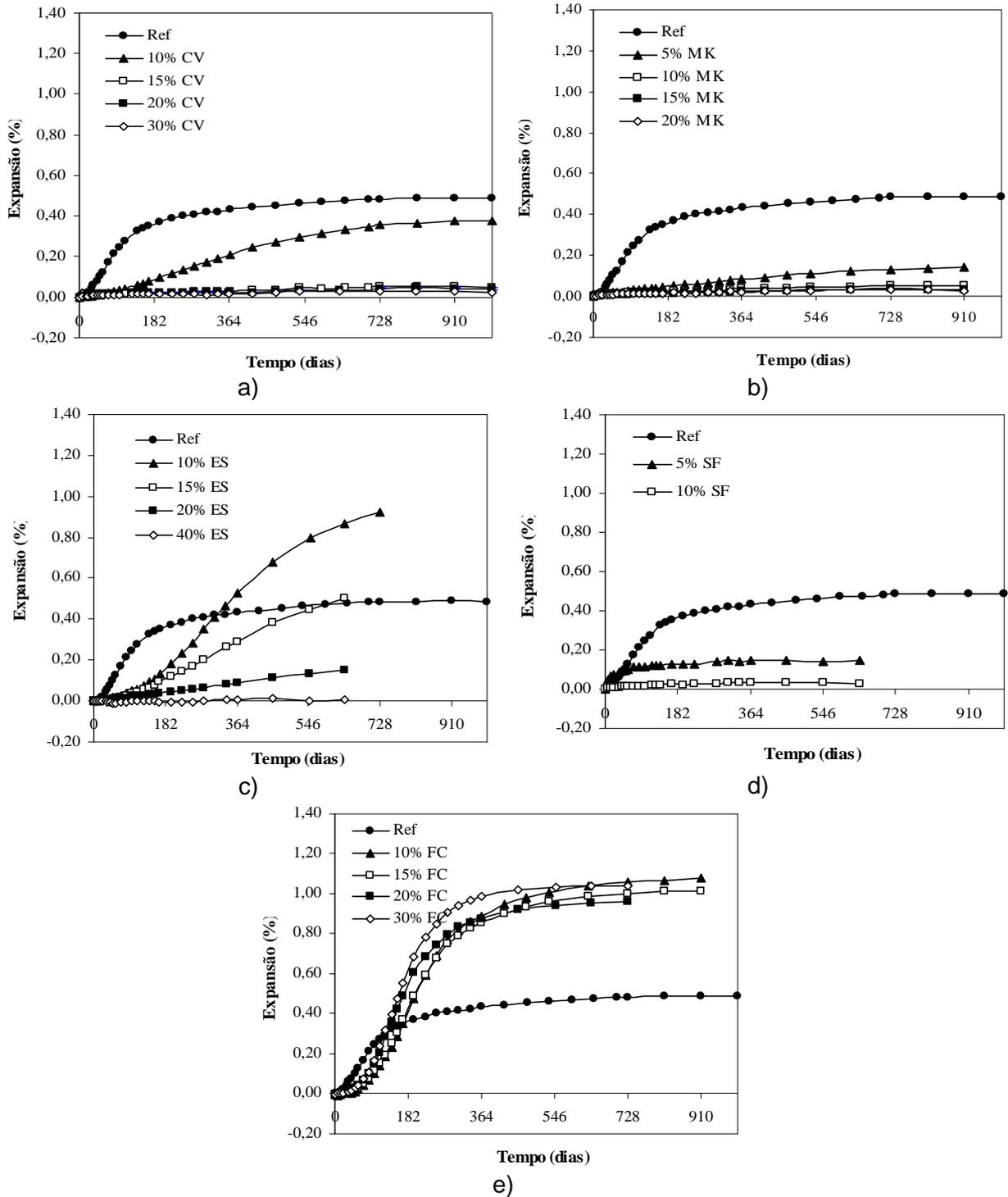


Figura 3: Curvas de expansão para as diferentes composições de betão.

Os resultados mostraram claramente que, no geral, as adições têm elevado efeito na inibição da expansão devida à DEF (Figuras 3a, b, c e d), com excepção das composições com filer calcário, para as quais se verifica um aumento da expansão (Figura 3e). Neste caso, esta adição não inibe a formação de DEF, aumentando os valores de expansão aproximadamente para o dobro em relação à composição de referência.

Uma possível interpretação para o desempenho das composições com filer calcário pode estar relacionada com o facto de se tratar duma adição inerte, que torna mais densa a pasta, e portanto não participar nas reacções de hidratação do cimento. Por outro lado, as partículas de filer poderão ainda funcionar como centros de nucleação para a hidratação

dos grãos de C_3S e C_2S e consequente precipitação da etringite, a par de que a sua presença pode activar reacções que não estão presentes ou são menos relevantes nos betões convencionais [11].

Para as restantes adições, verifica-se que a partir de um determinado teor mínimo de adição é visível o efeito de inibição na expansão. Os teores a partir dos quais se verifica a inibição da reacção expansiva são de 15% para cinzas volantes, 10% para metacaulino, 40% para as escórias granuladas de alto-forno e 10% para a sílica de fumo. As diferenças que se obtêm nestes teores para as várias adições parecem estar relacionadas com o grau de consumo de hidróxido de cálcio. Em todos estes casos a expansão apresentada é muito baixa, em comparação com a composição de referência.

3.2 Caracterização microestrutural por MEV/EDS

Para analisar as características microestruturais associadas à formação da DEF, nomeadamente o padrão de fissuras microscópicas e a presença de bandas de etringite, foi utilizada a técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento acoplada com Microanálise de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS). Para tal procedeu-se à observação de amostras de superfícies polidas dos vários betões no modo de electrões retrodifundidos e ainda amostras de superfícies de fractura no modo de electrões secundários.

As figuras 4 e 5 apresentam as principais características microestruturais obtidas para as diferentes composições dos betões em estudo, após 730 dias de ensaio.

As imagens de MEV mostram a presença de etringite em elevadas quantidades nas amostras de betão em que se registaram maiores valores de expansão. A etringite nessas amostras encontra-se localizada nas interfaces agregado-pasta, e nalguns casos também na matriz cimentícia. Estas bandas de etringite apresentam uma densa morfologia, típica da etringite que cristalizou em locais sem suficiente espaço, o que origina a rede de fissuras que se estende por toda a pasta e a consequente expansão do betão (figuras 4a, 4b, 5d, 5e, 5f).

Nas composições em que não se registou expansão, ou em que é muito diminuta, por exemplo a composição com 20% de cinzas volantes (figuras 5a e 5b) ou de metacaulino (figura 5c), a etringite também ocorre mas encontra-se localizada em zonas com capacidade de atenuação das expansões (poros e vazios na pasta) e com uma morfologia acicular, a qual não tem carácter expansivo. Os resultados das observações ao MEV/EDS corroboram os resultados de expansão.

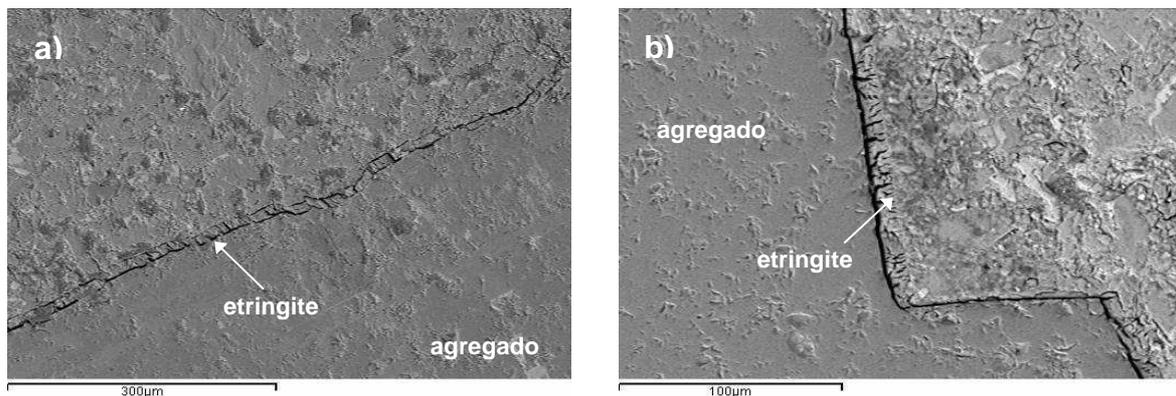


Figura 4: Imagens de MEV da composição de betão de referência.

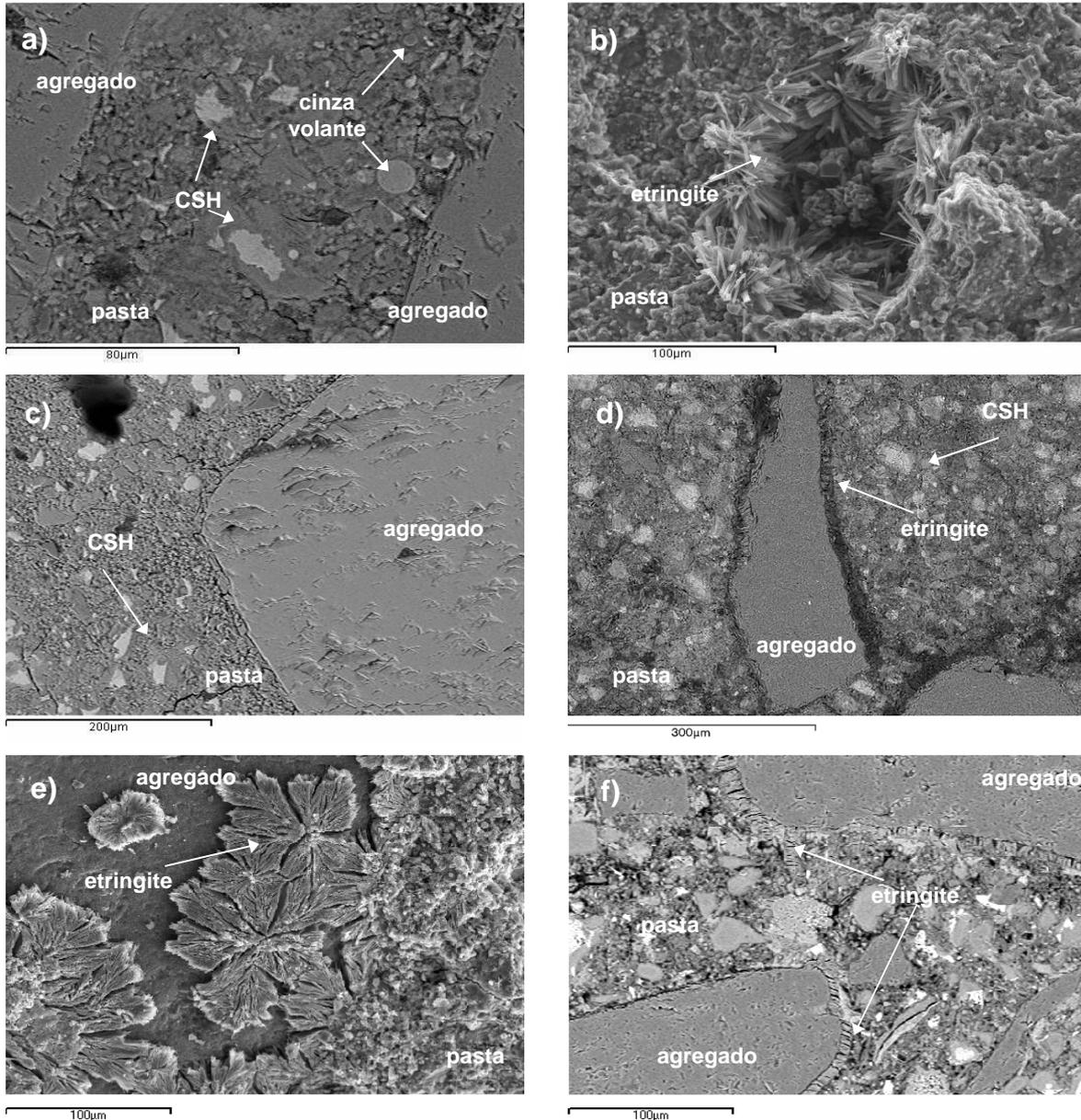


Figura 5: Imagens de MEV das composições de betão com adições: (a, b) 20% de cinzas volantes, (c) 20% de metacaulino, (d) 10% escórias granuladas de alto-forno e (e, f) 10% de filer calcário.

4. Conclusões

O trabalho apresentado integra-se num estudo que tem como objectivo avaliar a influência das adições minerais na mitigação da DEF no betão.

Os resultados obtidos até ao presente (cerca de 1000 dias em exposição acelerada) sugerem que a eficiência deste tipo de materiais depende do tipo de adição mineral, sendo que apenas são eficazes as de natureza pozolânica ou hidráulica latente (tipo II). Além disso, a eficiência da adição tipo II depende também da percentagem de material adicionada. Verificou-se que a taxa de substituição (% massa) a partir da qual a diminuição da expansão por DEF é eficiente é de 15% para as CV, 10% para o MK, 40% para as ES e 10% para a SF. O mecanismo de supressão da DEF, e a forma como estas adições actuam a esse nível, parece estar relacionado essencialmente com o grau de consumo de hidróxido de cálcio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) o apoio financeiro no âmbito do projecto EXREACT (Mitigação de reacções deletérias expansivas internas em estruturas de betão, PTDC/CTM/65243/2006), e ao projecto DURATINET (Durable Transport Infrastructures in the Atlantic Área Network) do Programa Operacional Espaço Atlântico 2007-2013, co-financiado pelo FEDER.

REFERÊNCIAS

[1] J.G. Cabrera, The use of pulverised fuel ash to produce durable concrete in Improvement of concrete durability, Thomas Telford, London (1985).

[2] M.O. Braga Reis, H.S. Silva, e A. Santos Silva, AAR in Portuguese structures. Some case histories, Proceedings of the 10th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Melbourne, Australia (1996), p.93-100.

[3] J.M. Ramos, A.L. Batista, S.B. Oliveira, A.T. Castro, H.S. Silva, J.S. Pinho, Reliability of arch dams subjected to concrete swelling – Three cases histories, Memória LNEC nº 808, (1996), 19 p.

[3] H.S. Silva, Manifestations de la réaction alcali-silice au Portugal, Actas do Seminário Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC, Lisboa (2001).

[5] A. Santos Silva, A., Degradação do betão por reacções álcalis-silica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para sua prevenção, PhD Thesis, Universidade do Minho-LNEC, Guimarães (2005).

[6] Manuel d'identification des réactions de dégradation interne du béton dans les ouvrages d'art, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris (1999) p. 42.

[7] L. Divet, Les réactions sulfatiques internes: les differentes sources de sulfates, les mécanismes et les facteurs determinants, in Seminário Luso-Francês – Degradação de estruturas por reacções expansivas de origem interna, LNEC/LCPC, Lisboa (2001).

[8] L. Divet, P. Fasseu, A. Santos Silva, Optimization of the choice of cement in order to reduce the expansion of concrete as a result of delayed ettringite formation (DEF), Seventh CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, 331-342, May 2006, Montreal, Canada (2006).

[9] A. Santos Silva, A.B. Ribeiro, S. Jalali, and L. Divet, The use of fly ash and metakaolin for the prevention of alkali-silica reaction and delayed ettringite formation in concrete, International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability, 19-21 March 2006, Madrid, Spain (2006).

[10] A. Pavoine, and L. Divet, Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de la réaction sulfatique interne. Essais de performance. Techniques et méthodes des LPC., Projet de méthode d'essai des lpc, vol. 59 (2003), p. 17.

[11] G. Ye, X. Liu, G. de Schutter, A. M. Poppe, L. Taerwe, Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, Cem. Concr. 29 (2007) 94-102.