

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**MARCELO MIRANDA FARIAS**

**CARACTERIZAÇÃO DA REATIVIDADE DE AGREGADOS  
DOS CAMPOS GERAIS DO ESTADO DO PARANÁ**

**PONTA GROSSA**

**2019**

**MARCELO MIRANDA FARIAS**

**CARACTERIZAÇÃO DA REATIVIDADE DE AGREGADOS  
DOS CAMPOS GERAIS DO ESTADO DO PARANÁ**

Trabalho apresentado à disciplina de OTCC como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

Coorientador: Prof. MSc. Elias Pereira

**PONTA GROSSA**

**2019**

**MARCELO MIRANDA FARIAS**

**CARACTERIZAÇÃO DA REATIVIDADE DE AGREGADOS DOS  
CAMPOS GERAIS DO ESTADO DO PARANÁ**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Eduardo Pereira

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

---

Prof. MSc. Patrícia Kruger

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

---

Prof. MSc. Ítalo Sérgio Grande

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 31 de outubro de 2019

*A Deus, que me deu forças para essa longa jornada. Aos meus pais Wanderley e Kátia e à minha família, que sempre acreditaram no meu potencial e estiveram ao meu lado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Eduardo Pereira e ao Prof. Msc. Elias Pereira, que me proporcionaram o crescimento acadêmico durante três anos de trabalhos científicos em conjunto. Um agradecimento especial pela orientação, apoio e confiança.

A Prof. Msc. Patrícia Krüger, pelo incentivo de sempre e por inúmeras vezes esclarecer dúvidas e questionamentos.

Ao funcionário Paulo Ubirajara dos Santos, a Mestranda Fernanda Brekailo e ao acadêmico Matheus Villian Valenga pelo apoio em diversos trabalhos experimentais realizados e pelas trocas de conhecimentos.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa pela infraestrutura oferecida ao desenvolvimento deste trabalho, em especial ao C-LABMU/UEPG e ao Laboratório de Construção Civil.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa auxílio.

As diversas pedreiras da região dos Campos Gerais, no estado do Paraná, pela cessão de agregados para a realização do trabalho.

Aos meus amigos e todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação acadêmica, o meu muito obrigado.

*“Ou escreves algo que valha a pena ler, ou fazes algo acerca do qual valha a pena escrever.”*

*Benjamin Franklin*

## RESUMO

O concreto, um dos materiais mais utilizados na construção civil, pode estar sujeito a diversos tipos de manifestações patológicas que podem causar sua degradação. Entre estas manifestações pode-se citar o ataque interno por sulfatos (ISA) e a reação álcali-agregado (RAA), que vêm afetando diversas obras em diferentes países, principalmente as que estão em contato direto com umidade, como fundações e barragens. Tanto um ataque quanto outro, podem estar relacionados com o tipo de agregado utilizado no concreto e, por esse motivo, é de extrema importância o conhecimento de como os constituintes do concreto se comportam em contato com esses minerais. No presente trabalho, realizou-se o estudo de agregados da região dos Campos Gerais, no estado do Paraná, caracterizando-os quanto às suas composições e como esses reagem com os componentes do concreto. Foram realizadas coletas de agregados em seis pedreiras regionais, as quais foram submetidas a ensaios de caracterização física e química, assim como ensaios para observação de seu comportamento em contato com a pasta de cimento, sendo comparadas com os resultados de ensaios de um agregado referência, o qual não sofre processos de RAA e ISA. Avaliou-se a expansão de barras de argamassa a partir de ensaios para verificação de variação dimensional linear, possibilitando observar alterações dimensionais das mesmas devido aos ataques. Ensaios complementares de difratometria e fluorescência de raios X, assim como microscopias também foram realizados, possibilitando a verificação dos produtos formados no interior das barras de argamassa. Dos sete agregados estudados, cinco se mostraram reativos em contato com o cimento, ou seja, quase 70% dos agregados apresentaram formação de compostos expansíveis em suas respectivas matrizes cimentícias. Constatou-se também que teores de cálcio maiores que 7% e de sódio maiores que 5% na composição química do agregado, influenciaram na formação do gel higroscópico advindo da RAA. Notou-se também a difusão de íons ferro do agregado para a matriz cimentícia, fato que pode influenciar na formação de cristais do ISA. A caracterização dos agregados, obtida neste trabalho, alerta sobre a importância do estudo prévio de agregados na região dos Campos Gerais do estado do Paraná, evitando posteriores manutenções em peças de concreto que estejam suscetíveis à RAA e ISA.

**Palavras-Chave:** reação álcali-agregado, ataque interno por sulfato, concreto, durabilidade.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bloco de fundação afetado pela reação álcali-agregado. ....	18
Figura 2 - Etapas da desdolomitização. ....	19
Figura 3 - Estrutura molecular da sílica cristalina (A) e da amorfa (B) .....	22
Figura 4 - Textura, morfologia e composição de algumas rochas suscetíveis a RAA, antes e depois do ataque. ....	23
Figura 5 - Textura, morfologia e composição de riólitos, antes e depois do ataque. .	24
Figura 6 - Textura, morfologia e composição de rochas silicosas, antes e depois do ataque. ....	25
Figura 7 - Textura, morfologia e composição de xistos e gnaisses folhados, antes e depois do ataque. ....	25
Figura 8 - Textura, morfologia e composição de granitos e gnaisses distorcido, antes e depois do ataque. ....	26
Figura 9 - Estrutura afetada por ISA. ....	29
Figura 10 - Rocha com presença de pirita. ....	30
Figura 11 - Processo de degradação do concreto com sulfetos reativos. ....	32
Figura 12 - Regiões da Bacia sedimentar do Paraná. ....	35
Figura 13 - Etapas do planejamento experimental. ....	39
Figura 14 - Área de influência das pedreiras estudadas. ....	40
Figura 15 - Relógio comparador utilizado para aferir expansões. ....	42
Figura 16 - Análise Granulométrica dos Agregado A, B, C e Referência. ....	46
Figura 17 - Análise Granulométrica dos Agregados D, E, F e Referência. ....	47
Figura 18 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado Referência. ....	49
Figura 19 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado A. ....	50
Figura 20 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado B. ....	50
Figura 21 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado C. ....	51
Figura 22 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado D. ....	51
Figura 23 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado E. ....	52
Figura 24 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado F. ....	52
Figura 25 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2014). ....	54
Figura 26 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da NBR 15577-1 (ABNT, 2018). ..	54



Figura 27 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite de Stark et al. (1993). .....	55
Figura 28 - Superfície da barra de argamassa com agregado Referência (a) e agregado “E” (b) por meio de microscópio ótico.....	59
Figura 29 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado Referência. ....	59
Figura 30 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “E”....	60
Figura 31 – a) Gel higroscópico formado no agregado “A” devido ao RAA. b) Gel exsudado nos poros da superfície da barra com agregado da pedreira “A”.....	61
Figura 32 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “A”....	62
Figura 33 – a) Fases reativas solubilizando-se na solução alcalina no agregado “B” devido ao RAA, formando fissuras no poro. c) Presença de gel no exterior das barras de argamassa.....	63
Figura 34 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “B”....	64
Figura 35 - a) Presença generalizada de gel na argamassa com presença do agregado C e formação de fissuras. b) Presença isolada de cristais de etringita. c) Exsudação de gel nos poros externos das barras de argamassa com agregado da pedreira “C”. .....	65
Figura 36 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “C”....	66
Figura 37 - a) Presença de gel cristalizado com formação de fissuras. b) Presença generalizada de gel gretado em poro da argamassa com presença do agregado “D” e formação de fissuras. c) Exsudação do gel higroscópico em poro superficial. ....	67
Figura 38 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “D”....	68
Figura 39 - a) Presença generalizada de cristais de etringita formadas sobre o próprio agregado “F”. b) Presença generalizada de gel em poro da argamassa com presença do agregado “F”. c) Gel exsudado na região periférica da barra de argamassa. ....	69
Figura 40 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “F”....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química do cimento por fluorescência de raios X. ....	41
Tabela 2 - Especificações do Hidróxido de Sódio. ....	43
Tabela 3 - Resumo das caracterizações físicas dos agregados. ....	45
Tabela 4 - Caracterização química dos agregados por fluorescências de raios X (%). .....	48
Tabela 5 - Caracterização química elementar dos agregados por fluorescências de raios X (%). ....	48
Tabela 6 - Resumo da reatividade dos agregados em contato com o cimento. ....	57
Tabela 7 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado A, obtido por EDS. ....	61
Tabela 8 - Caracterização química da argamassa “F” por fluorescências de raios X (%). ....	70
Tabela 9 - Caracterização química da argamassa “D” por fluorescências de raios X (%). ....	71
Tabela 10 - Caracterização química da argamassa por fluorescências de raios X (%). .....	72
Tabela 11 - Caracterização química elementar da argamassa por fluorescências de raios X (%). ....	72
Tabela 12 - Tabela resumo de manifestações patológicas observadas por meio de microscopia, resultantes de reação álcali-agregado e ataque interno por sulfatos. ..	72
Tabela 13 - Resumo das reatividades observadas em cada um dos agregados estudados. ....	73

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
4.1	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO .....	17
4.1.1	Mecanismo de reação .....	18
4.1.2	Reação Álcali-Carbonato .....	18
4.1.3	Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato .....	19
4.1.4	Fatores influentes.....	21
4.1.5	Características dos agregados.....	23
4.1.6	Profilaxia e correção da RAA .....	26
4.2	ATAQUE INTERNO POR SULFATOS.....	27
4.2.1	Processo de oxidação da pirita .....	29
4.2.2	Processo de reação do <i>ISA</i> .....	31
4.2.3	Fatores influentes.....	33
4.2.4	Características dos minerais sulfetados.....	34
4.2.5	Profilaxia do <i>ISA</i> .....	35
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>38</b>
5.1	VARIÁVEIS DE ANÁLISE .....	38
5.1.1	Variáveis independentes .....	38
5.1.2	Variáveis dependentes .....	38
5.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	39
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS AGREGADOS.....	45

6.2	EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA EM ENSAIO ACELERADO DE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO .....	53
6.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS ARGAMASSAS .....	58
7	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
8	<b>SUGESTÕES TÉCNICAS E DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>76</b>
9	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Inúmeras características fazem com que o concreto tenha o título de material de construção mais usado na Engenharia, ficando atrás talvez apenas da água. Isso se deve ao fato de que o concreto permite a construção de elementos estruturais de várias formas e tamanhos, além de ter um custo baixo e maior disponibilidade para seu uso no canteiro de obra, comparado a outros materiais. O concreto é um material versátil e há muito tempo vem sendo chamado de "material universal". Aparentemente tão durável, observou-se há algumas décadas que o concreto pode apresentar interações ambientais que, como consequência, dão origem a mudanças em propriedades e na sua microestrutura. A partir desse ponto, passou-se a ser questionada a durabilidade do concreto que, mesmo sendo projetado e executado de forma correta, pode apresentar sinais de deterioração (VALDUGA, 2004).

As deteriorações neste material podem ser devido a fatores extrínsecos e intrínsecos, sendo essas deteriorações classificadas em dois tipos, as físicas e químicas. Como físicas pode-se citar o desgaste devido a abrasão, erosão e cavitação. Além desses, têm-se as fissurações que podem ser originadas devido à temperatura, umidade e cargas excessivas. Já como deteriorações químicas pode-se citar a hidrólise dos componentes da pasta de cimento, as trocas iônicas entre pasta e fluídos agressivos, assim como as reações álcali-agregado (RAA), ataques internos por sulfatos (*ISA*), corrosão da armadura do concreto, entre outros. (HELENE; MATOS, 1992; PEREIRA, 2015).

Tanto a reação álcali-agregado (RAA), quanto o ataque interno por sulfatos (*Internal Sulfate Attack – ISA*), consistem da presença de componentes suscetíveis a reações físico-químicas com a pasta de aglomerante hidratada dentro da estrutura, que podem desencadear manifestações patológicas. O diagnóstico dessas manifestações é difícil nas primeiras idades, já que podem levar anos para que sejam observadas macroscopicamente (FORADADA, 2005; PEREIRA, 2015).

A reação álcali-agregado (RAA) é a formação de um gel higroscópico pela reação entre íons hidroxila e hidróxidos alcalinos (provenientes da hidratação do cimento) com alguns constituintes do agregado utilizado no concreto. Esse gel é uma substância viscosa, que atrai moléculas de água, fazendo com ele expanda e, conseqüentemente, gere tensões no interior da estrutura. As principais manifestações

patológicas observadas são a exsudação de gel na superfície do concreto, fissuras em “mapa”, formação de manchas, entre outros (FURNAS, 1997).

No meio técnico estão registrados mais de 140 casos de barragens que apresentam a RAA dentro da estrutura, as quais por terem equipamentos elétricos e hidrodinâmicos instalados, têm maiores impactos e custos devido à manutenção. Além de afetar barragens, essa reação tem degradado estruturas como fundações de pontes e estruturas marinhas (FORADADA, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Já o ataque interno por sulfatos (*ISA*) é a formação de compostos expansivos dentro dos poros do concreto, originados da reação entre sulfetos, oxigênio e umidade com os compostos hidratados do cimento. Esses compostos expansivos são cristais de etringita, gipsita e íons férricos. Esse ataque causa manifestações patológicas como fissuras e redução da resistência mecânica que, em casos mais avançados, pode levar a estrutura ao colapso (WERITZ *et al.*, 2009; ÇULLU *et al.*, 2014; PEREIRA, 2015).

Hagerman (1960) analisou e caracterizou a agressividade de diferentes agregados disponíveis na região da Suíça, sendo um dos primeiros a relatar casos de ataque interno por sulfatos em vigas de concreto armado. Já no Brasil o caso mais antigo é da barragem do Rio Descoberto, localizado próximo da cidade de Brasília, que apresentou vazamentos após poucos anos depois da finalização da obra, em 1974. A causa desse fenômeno foi a presença de pirita, um sulfeto mineral, em agregados utilizados no concreto da referida obra (KIFURRI, 2003).

Sendo assim, o estudo dessas duas manifestações, mesmo ainda apresentando muitas lacunas de conhecimento, é de suma importância para a engenharia civil e está diretamente ligado à durabilidade e segurança de futuras obras, assim como está ligado à conservação de estruturas que já foram afetadas por estes fenômenos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho o objetivo geral é avaliar agregados da região dos Campos Gerais no estado do Paraná, buscando identificar a presença de fases reativas nos grãos, que em contato com a pasta de cimento hidratada possam gerar processos de degradação como reações álcali-agregado ou ataque interno por sulfatos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Delimitar áreas em que podem ser encontrados agregados reativos e agregados inócuos tanto ao ataque interno por sulfatos quanto à reação álcali-agregado;
- Caracterizar por fluorescência e difratometria de raio X os agregados da região dos Campos Gerais, identificando possíveis fases reativas nestes minerais;
- Identificar produtos de reações expansivas no interior de argamassas oriundos de reações álcali-agregado ou ataque interno por sulfatos. Para tanto serão utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, fluorescência e difratometria de raio X;
- Definir um panorama geral sobre a reatividade dos agregados da região dos Campos Gerais em contato com o cimento. Estes resultados tem como objetivo levantar questão para esta problemática na região dos Campos Gerais pois entende-se que a comunicação sobre a temática pode contribuir com o meio técnico da região.

### 3 JUSTIFICATIVA

Como o concreto é utilizado em diversos tipos de obras civis, é de se esperar que esse material resista às solicitações a ele transferidas e ações que o sejam deletérias. O ataque interno por sulfatos e a reação álcali-agregado, como já dito, podem permitir mecanismos patológicos, os quais atuam tanto de forma individual como combinada, devendo-se maior enfoque em alguns tipos de obras.

Os agregados que são utilizados em concretos e argamassas estão suscetíveis aos álcalis, tão maior quanto mais reativo for o agregado, e podem ainda estar contaminados com minerais deletérios, como a pirita (dissulfeto de ferro) que são fontes de sulfatos no interior da mistura. Esses ataques vêm ocorrendo principalmente em obras hidráulicas já que, por serem de grande porte, demandam de grande quantidade de agregados, que não podem ser de origens longínquas à obra por motivos econômicos. Desse modo, há certa dificuldade na seleção e obtenção dos materiais que serão utilizados, devido a necessidade de agregados específicos para o serviço realizado e das diferenças geológicas das jazidas (GOMIDES, 2009).

Um dos benefícios de se ter conhecimento sobre os agregados utilizados, os respectivos malefícios para a estrutura, assim como meios de prevenir os ataques devido à presença deles, é evitar manutenções, relacionando-se com a justificativa econômica do trabalho. Os custos com reparos e substituição de peças em estruturas afetadas é crescente, fazendo com que seja repensado o conceito de durabilidade nos últimos anos. Estima-se que, em países desenvolvidos, 40% do total dos recursos da indústria de construção civil são investidos em obras de manutenção, mostrando a necessidade da preocupação devido aos fatores econômicos, assim como fatores de durabilidade e ambientais (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Na África do Sul, por exemplo, em 26 anos gastou-se mais de trezentos milhões de dólares com manutenções e reparos de obras afetadas por reação álcali-agregado (SILVA, 2007.b).

Também há justificativa tecnológica para o trabalho proposto, já que o ataque ao concreto causado pela presença de diferentes tipos de agregados vem atingindo diversas obras em todo o mundo e, conseqüentemente, afetando o desempenho dessas. O uso de agregados potencialmente reativos pode levar à um quadro generalizado de fissuração, formação de manchas e, em casos mais avançados, a



perda de resistência mecânica da estrutura (HASPARYK, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2015).

O mapeamento de agregados reativos em diversas regiões, além de trazer benefícios econômicos e tecnológicos, pode também contribuir diretamente com a sociedade. As manifestações patológicas advindas de reações causadas pelos agregados, podem afetar fundações de edifícios e pontes, obras que estão presentes no cotidiano de habitantes de diversas cidades.

Na cidade de Recife, por exemplo, diversas fundações de prédios em contato com o lençol freático foram afetadas pela reação álcali-agregado no ano de 2005, passando de mais de 30 estruturas danificadas por esse fenômeno no Brasil (PRISZKULNIK, 2005; PECCHIO et. al., 2006 apud MUNHOZ, 2007). Na cidade de Quebec, no Canadá, registrou-se em fundações de edificações a ocorrência de ataque interno por sulfatos na região de Trois-Rivières, em obras de menos de 5 anos de existência (RODRIGUES *et al.*, 2012, apud PEREIRA, 2018).

As pesquisas sobre esta forma de manifestação patológica contribuem para o surgimento de novas técnicas de estudo e tratamento, assim como novas medidas preventivas. Este trabalho visa a identificação de possíveis agregados reativos na região dos Campos Gerais, definindo os agregados com maiores potenciais para que, com pesquisas futuras, desenvolvam-se tecnologias preventivas aos ataques, assim como alertar sobre a problemática das reações deletérias ao concreto na região dos Campos Gerais.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

O concreto, empregado em larga escala em diversos tipos de obras de engenharia, apresenta capacidade de ser moldado no estado fresco e, no estado endurecido, deve apresentar resistência e compacidade satisfatórias para a finalidade a qual foi projetado. Ocorre que, naturalmente estes estão sujeitos, ao longo de sua vida útil, ao surgimento de manifestações patológicas que ocasionam o envelhecimento e degradação do material. Dentro desse contexto, existem alguns fatores que são agressivos ao concreto, podendo esse ser de origem externa ou interna. Entre os internos pode-se destacar a reação álcali-agregado, comumente chamado de RAA, e o ataque por sulfatos (*ISA*).

### 4.1 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

A reação álcali-agregado foi notada, em um primeiro momento, no ano de 1935, porém foi mais evidenciada no meio científico a partir da década de 40, na qual Thomas Elwood Stanton publicou seu primeiro artigo mostrando que essa manifestação patológica estava afetando estruturas de concreto e rodovias pavimentadas com cimento Portland, as quais apresentavam manifestações patológicas como eflorescências e fissuras (STANTON, 1940 apud SILVA, 2007.a).

Consistindo de uma reação inicialmente química, a RAA ocorre dentro da estrutura, onde os reagentes são os álcalis provenientes da água de amassamento, minerais pozolânicos e principalmente do cimento, com alguns constituintes mineralógicos do agregado, majoritariamente a sílica amorfa. Essa reação forma um gel higroscópico que em contato com a água se torna expansível, comprometendo a estrutura de concreto. Esse efeito pode ocorrer em questão de dias ou anos (HASPARYK, 2005; PRISZKULNIK, 2005), estimando-se um tempo de 5 a 12 anos para o desenvolvimento (TAYLOR, 1997).

No Brasil, os problemas relacionados à RAA foram conhecidos após a década de 60, quando se constataram fases reativas nos agregados utilizados para a construção da barragem de Jupia, localizada entre São Paulo e Minas Gerais. (PRISZKULNIK, 2005). Poucos casos de barragens afetadas por RAA foram registradas oficialmente, mas sabe-se que o número real é grande, principalmente devido ao grande número de trabalhos apresentados em eventos com foco nessas reações (ANDRIOLO, 1997 apud SILVA, 2007.a).

De maneira geral, as principais manifestações patológicas devido à reação álcali-agregado são exsudação do gel, formação de fissuras em mapa e presença de manchas esbranquiçadas na superfície do concreto, como mostrado na Figura 1, sendo que em estados mais avançados, pode levar à perda de resistência mecânica (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Figura 1 - Bloco de fundação afetado pela reação álcali-agregado.



Fonte: PECCHIO et. al. (2006), apud MUNHOZ (2007).

#### 4.1.1 Mecanismo de reação

A reação álcali-agregado pode ser classificada em 3 (três) tipos, de acordo com a mineralogia do agregado utilizado no concreto, sendo elas a reação álcali-sílica (RAS), a reação álcali-silicato e a reação álcali-carbonato (SILVA, 2007.a).

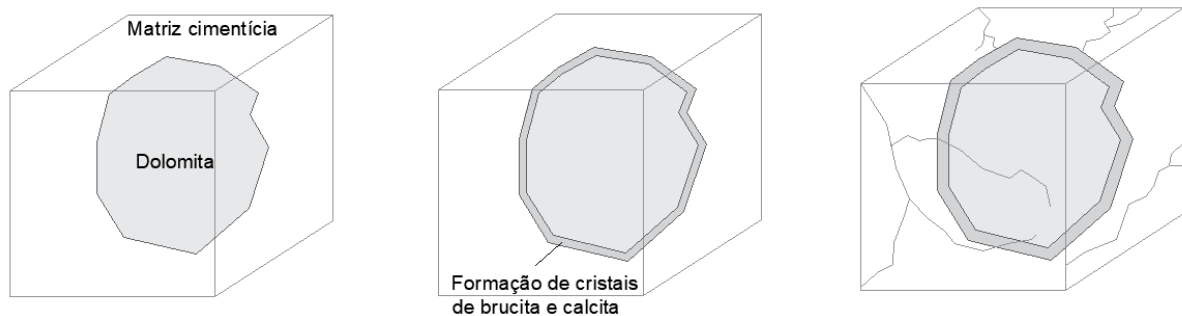
#### 4.1.2 Reação Álcali-Carbonato

É um tipo de reação em que os agregados apresentam estrutura mineralógica carbonática, ocorrendo um processo chamado de desdolitização da rocha. Esse processo consiste da expansão dos agregados, sem a formação do gel higroscópico, devido à sua interação com os álcalis do meio, que acabam formando fases cristalinas como a brucita, carbonato de cálcio, silicato magnesiano e carbonato alcalino (SILVA, 2007.a; BEYENE *et al.*, 2013; GRATTAN; CHANB, 2017).

A formação dessas fases cristalinas em conjunto com a regeneração dos hidróxidos alcalinos acaba enfraquecendo a zona de transição entre os agregados e a pasta de cimento, provocando fissuras (VEIGA et. al., 1997).

Como os hidróxidos alcalinos são reagentes essenciais para a reação, ela só terá fim quando a fonte de álcalis se esgotar ou até que a dolomita, presente no agregado, reaja por inteira (KIHARA; SCANDIUZZI, 1993). A Figura 2 mostra, em forma de ilustração, o processo de fissuração devido à reação álcali-carbonato.

Figura 2 - Etapas da desdolomitização.



Fonte: COUTO (2008).

#### 4.1.3 Reação Álcali-Sílica e Álcali-Silicato

De maneira geral, a reação álcali-sílica (RAS) é a mais comum entre as possíveis reações que ocorrem na RAA. Essa consiste de uma reação entre íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  com a sílica amorfa do agregado. Já a reação álcali-silicato é um tipo específico de RAS, em que os reagentes são silicatos presentes na rocha, sendo mais lenta que a reação álcali-sílica (SILVA, 2007.a; HASPARYK, 2005).

A reação álcali-sílica ocorre devido ao contato de hidróxidos alcalinos, sendo esses geralmente advindos do cimento, com a sílica amorfa presente no agregado mineral. Como exemplos de agregados que contem esta fase mineral tem-se a opala, calcidônia, vidros naturais vulcânicos e o quartzo microcristalino ou criptocristalino deformado (SILVA, 2007.a).

Os álcalis permanecem no cimento incorporados em aluminatos ou silicatos, assim como presente na forma de sulfatos. Durante as altas temperaturas de calcinação dos compostos silicosos e argilas no momento da fabricação do cimento, os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  são vaporizados, concentrando-se majoritariamente na superfície do clínquer formado, podendo ou não estarem associados com hidroxilas. Se associados

com as hidroxilas, formam compostos como NaOH e KOH, que apresentam solubilidade maior que os íons (GLASSER, 1992; TAYLOR 1997, ULM *et al.*, 2000; RAJABIPOUR, 2015).

Podem ainda ser de origem externa devido ao uso de adições minerais, advindos de ambientes com soluções de sulfato de sódio e cloreto de sódio ou ainda podem estar presentes em produtos químicos de limpeza e industriais. Outra origem é a partir dos agregados utilizados para a confecção do concreto ou argamassa, com presença de feldspatos alcalinos potássicos e sódicos na sua estrutura (GLASSER, 1992; HASPARYK, 2005; MIZUMOTO, 2009; TAYLOR 1997).

Durante a hidratação do cimento, o fornecimento de álcalis é mais rápido a partir dos que estão presentes em sulfatos, enquanto os que estão incorporados ao clínquer, ocorre de forma mais lenta. Nem todos os álcalis são utilizados na hidratação do cimento, permanecendo em solução nos poros do concreto. Havendo a presença de álcalis solúveis nos poros, haverá um aumento do pH da solução de 12 para valores próximos a 13 ou 14, o que conseqüentemente aumentará a quantidade de hidróxidos devido à dissociação dos compostos NaOH e KOH (GLASSER, 1992; LOPES, 2004).

Os íons de sódio e potássio, geralmente advêm da hidratação do cimento, já que durante esse processo há a formação de silicato de cálcio hidratado (CSH), hidróxido de cálcio e sulfoaluminato de cálcio. Em geral, o cálcio entra nas estruturas formadas durante a hidratação, enquanto o sódio e potássio permanecem em solução (FERRARIS, 2000).

A reação álcali-agregado tem como produto final a formação de um gel higroscópico em dois mecanismos possíveis de reações. O primeiro desses mecanismos é chamado de modelo topoquímico, onde a reação ocorre em pontos específicos do agregado, e o segundo modelo é o de dissolução-precipitação, onde as reações ocorrem numa solução presente na matriz cimentícia (STANTON, 1940; MEHTA; MONTEIRO, 2008; ANTUNES, 2010).

Diversos autores descrevem o processo químico da reação que leva à formação do gel higroscópico, esses são citados por Pereira (2018, p. 350): Glasser (1979), Glasser e Kataoka (1981), Hobbs (1988), Furnas (1997), Paulon (1999), Kurtis *et al.*, (2003), Chatterji (2005), Hasparyk (2005), Garcia *et al.* (2006), Antunes (2010) e Rajabipour (2015). Segundo os autores, em um primeiro momento há o aumento do pH nos poros da matriz cimentícia devido ao ataque dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) à superfície dos agregados. A formação desses íons hidroxilas aparentemente está

relacionada à formação do cristal de etringita, o qual consome íons sulfatos da solução nos poros durante a hidratação do cimento. O hidróxido de cálcio, também formado na hidratação do cimento, fornece as hidroxilas para que haja o contrabalanceamento dos íons alcalinos que estão nos poros do concreto, enquanto que o cálcio do  $\text{Ca(OH)}_2$  forma compostos hidratados. Os íons hidroxila que continuarem livres, atacarão a superfície do agregado (DIAMOND, 1975).

Ao entrar em contato com as hidroxilas, a sílica do agregado permite a entrada de íons  $\text{OH}^-$  para o interior da estrutura, ocorrendo a despolimerização da sílica e dando origem às ligações do tipo silanol ( $\text{Si-OH}$ ). O grupo silanol, em um segundo momento, é atacado pelos íons hidroxila, formando o composto  $\text{SiO}^-$  e liberando água. Após uma sequência de ataques de íons hidroxila à estrutura da sílica, os álcalis  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  entrarão na molécula para que haja o balanceamento de cargas, dando origem ao gel higroscópico.

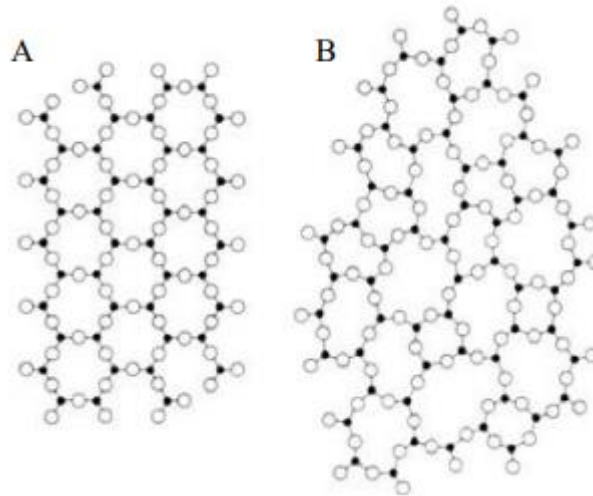
A composição química do gel formado é variada, já que é função da concentração dos reagentes, da temperatura a qual a reação está sendo exposta, do tipo de fase reativa do agregado e da composição da solução presente nos poros do concreto (POOLE, 1992).

#### 4.1.4 Fatores influentes

Alguns fatores podem potencializar a reação álcali-agregado, como o teor de álcalis no cimento, assim como o agregado utilizado no concreto, que deve conter minerais reativos, como a sílica amorfa (MEHTA; MONTEIRO, 2008; HASPARYK, 2005), e principalmente a umidade e temperatura do meio (POOLE, 1992; OLIVEIRA, 2011).

A RAA ocorre de forma mais acelerada devido ao tipo de formas minerais de sílica reativa envolvidas. Estruturalmente a sílica pode conter ou não uma cadeia ordenada de átomos, podendo estar na forma amorfa, forma cristalina e na cristalizada metaestável (VALDUGA, 2004; PONCE *et al.*, 2006), onde na cristalina os tetraedros de átomos formam uma rede tridimensional orientada, enquanto que na amorfa, essa distribuição dos átomos é produzida ao acaso, permitindo a ocorrência de RAA. A Figura 3 a seguir demonstra as diferenças estruturais entre a sílica amorfa e cristalina.

Figura 3 - Estrutura molecular da sílica cristalina (A) e da amorfa (B)



Fonte: CALLISTER (2008), apud PEREIRA (2018).

Vale ressaltar que os minerais reativos mais comuns no Brasil são a opala ou sílica amorfa, quartzo com ângulos de extinção ondulantes, variedades de quartzos fibroso, como a calcedônia, vidros naturais ou vulcânicos e feldspatos alcalinos (VALDUGA, 2004; HASPARYK, 2005).

Outro fator que influencia na reação álcali-silicato é o teor de álcalis (sódio e potássio) presentes que, de maneira geral, quanto maior o teor e consumo de cimento no concreto, maior será a presença de álcalis e conseqüentemente maior será a expansão do gel higroscópico formado (BICZOK, 1972; POOLE, 1992). Esses álcalis estão presentes na matéria prima do cimento, que são calcinados e adicionados durante o processo de fabricação, como na argila ou compostos silicosos (DIAMOND, 1975).

A umidade também é um fator importante para a ocorrência da reação álcali-agregado, aumentando a magnitude da reação quando tem valores próximos de 80 a 85%. Já na situação em que a umidade relativa é muito pequena, a RAA acaba perdendo intensidade, mesmo que o concreto apresente álcalis e agregados silicosos (BICZOK, 1972; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Há ainda outros fatores que podem influenciar na reação álcali-agregado, como a textura dos grãos e a presença de quartzo com extinção ondulante nos agregados (propriedade óptica de minerais desenvolvida quando o agregado sofre compressão durante sua formação), assim como a absorção da rocha, diretamente influenciado pela porosidade (PONCE *et al.* 2006; PEREIRA, 2015; NEVILLE, 2016).

A granulometria do agregado, tipo e minerais presentes afetam na reação, sendo que quanto maior a área específica, maior a absorção de álcalis, facilitando todo o processo de formação do gel higroscópico (HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR, 2015).

A proporção de poros presentes na matriz cimentícia, seus tamanhos e conexões também influenciarão. Essas são características relacionadas com a permeabilidade da peça, que permitem o movimento dos produtos formados pela reação. A porosidade está diretamente relacionada com o teor de finos e o fator água cimento do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

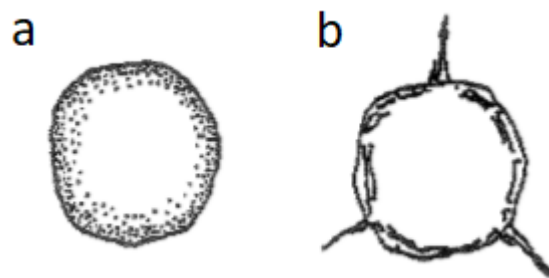
Temperaturas mais altas também favorecem a formação do gel. Além de funcionar como um catalisador para as reações, a alta temperatura acaba diminuindo a viscosidade do gel, permitindo que o mesmo penetre em zonas antes não atingidas (VALDUGA, 2004; HASPARYK, 2005; MARAGHECHI, 2014).

#### 4.1.5 Características dos agregados

Neste item, serão abordados alguns comportamentos dos agregados suscetíveis a reação alcalina. Valduga (2004) cita Idorn *et al.* (1992), mostrando características de como as fissuras se originam e qual o comportamento do agregado frente ao ataque.

Agregados com presença de opalas e calcedônias terão a partícula mineral inteiramente aumentada em volume pela expansão do gel, antes de se fissurar. Nesse caso a borda de reação é muito presente, de fácil visualização, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Textura, morfologia e composição de algumas rochas suscetíveis a RAA, antes e depois do ataque.



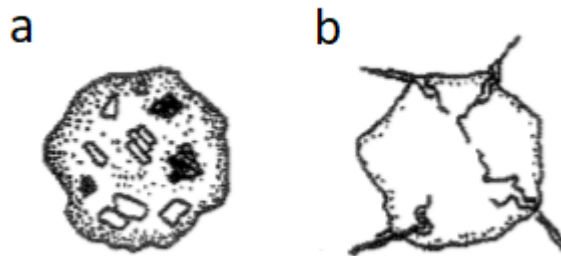
Fonte: IDORN *et al.* (1992).



A opala consiste de sílica hidratada de fórmula química  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apresentando baixo grau de cristalinidade e pode ocorrer em diversas cores, variando de transparente a opaca, sendo que microscopicamente não permite passagem de feixes de luz polarizados por apresentar estrutura não cristalizada. No Brasil é encontrada em grandes quantidades no estado do Piauí, apresentando extensa extração para uso comercial (ARAUJO, 1991; TRESSMANN, 2009). Já a calcedônia ocorre em rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas na forma microcristalina, diferentemente da opala que é totalmente amorfa (WAHL, 2002, apud, GIULIANO, 2015).

Riólitos apresentarão fissuras internas após sofrerem o ataque, sendo que algumas bordas de reações poderão ser visíveis, como representado na Figura 5. Esses tipos de minerais estão muito presentes em rochas magmáticas no Paraná, em conjunto com os riodacitos, se estendendo por toda Bacia do Paraná (MARTELETO, 2017).

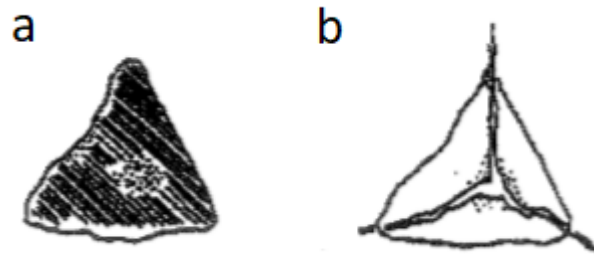
Figura 5 - Textura, morfologia e composição de riólitos, antes e depois do ataque.



Fonte: IDORN *et al.* (1992).

As rochas silicosas microcristalinas apresentarão regiões preenchidas por gel, o qual ao expandir, causam fraturas na rocha ao redor desses pontos. A Figura 6 mostra a morfologia geral dessas rochas. Esses tipos de rochas são formados tanto por processos sedimentares, como metamórficos e químicos, sendo constituídos principalmente por minerais como o quartzo, calcedônia e opala (ARAUJO, 1991).

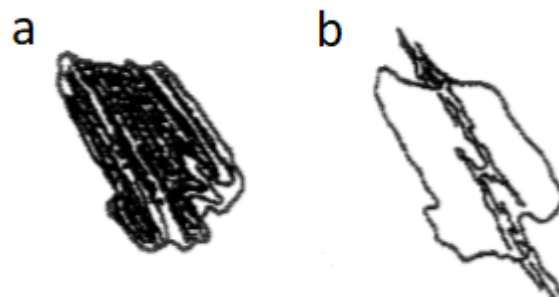
Figura 6 - Textura, morfologia e composição de rochas silicosas, antes e depois do ataque.



Fonte: IDORN *et al.* (1992).

Já nos xistos e no gnaiss folhado, as fissuras seguirão o caminho intergranular mais fraco, com posterior formação de gel no interior desses caminhos, como mostrado na Figura 7. O Brasil apresenta a segunda maior reserva de xisto do Planeta, o qual tem alta alcalinidade e um teor médio de 25% de sílica em sua estrutura (PEREIRA; VITTI, 2004).

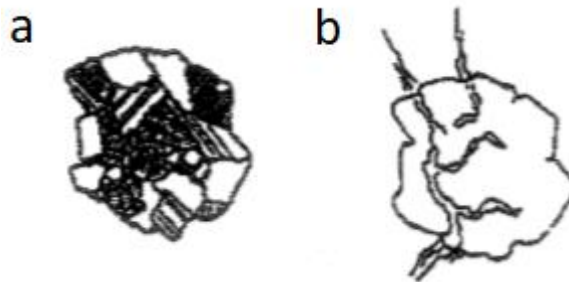
Figura 7 - Textura, morfologia e composição de xistos e gnaisses folhados, antes e depois do ataque.



Fonte: IDORN *et al.* (1992).

Por último, os granitos e gnaisses com distorções tectônicas severas apresentarão fissuras apenas nas partes em que o quartzo esteja inteiramente deformado, como representado na Figura 8. Os gnaisses são formados em grande parte por quartzo, o qual é um silicato não ferromagnésiano, apresentando aparência cristalina e dureza alta (WICANDER; MONROE, 2009.)

Figura 8 - Textura, morfologia e composição de granitos e gnaisses distorcido, antes e depois do ataque.



Fonte: IDORN *et al.* (1992).

#### 4.1.6 Profilaxia e correção da RAA

Para evitar casos de RAA são importantes algumas medidas preventivas, principalmente em obras que estejam em contato direto com quantidade significativa de umidade, como barragens, reservatórios, fundações, entre outros. Uma das medidas possíveis, e que devem ser tomadas antes do início das obras, é a realização de ensaios exploratórios de reação álcali-agregado potencial do agregado e capacidade de mitigação da reação do aglomerante que serão utilizados na obra (HOLANDA, 2015). A utilização de agregado não reativo é, em geral, a melhor opção, porém nem sempre é possível, visto que o transporte de agregados de outras regiões encarece o orçamento da obra.

Sendo inviável a troca do agregado, existem outras medidas paliativas, como a utilização de cimentos com baixo teor de álcalis livres, ou seja, menores proporções de óxido de sódio e óxido de potássio, compostos formados durante a fabricação do cimento. A ASTM C-150 (2002) recomenda o uso de cimento com taxas de  $\text{Na}_2\text{O}$  menores que 0,6%, enquanto a ACI Committee 221 recomenda taxas menores que 0,4%. Vale ressaltar que, mesmo utilizando cimentos com porcentagens menores de álcalis, não se garante a não ocorrência de RAA, já que os álcalis podem ser de origem externa, presentes na água de amassamento ou em aditivos utilizados (HASPARYK, 2005).

O uso de cimentos com adições pozolânicas também pode evitar a evolução da RAA. Isso se deve ao fato que a sílica presente nessas adições fará com que os álcalis, originados durante o processo de hidratação do cimento, sejam utilizados nas reações antes que os hidróxidos reajam com a sílica presente no agregado. Dentre

essas adições podem-se citar cinza de casca de arroz, cinza volante, sílica ativa, pozolanas naturais e metacaulim (SILVA, 2007.a).

Em casos onde a reação já tenha iniciado, podem-se realizar medidas de recuperação, que evitarão a propagação da RAA, principalmente evitando ou diminuindo o acesso de umidade para dentro da estrutura. Entre essas medidas podem-se citar o uso de pinturas a base de silano, siloxanos ou ainda o uso de membranas. Para obras maiores, onde ocorrem maiores expansões, uma alternativa é a aplicação de forças externas, como protensão ou aumento das seções de concreto e armadura, que impedirão a livre expansão da estrutura em geral. Para obras menores, o uso de injeção de epóxi em pontos afetados evita o contato de materiais agressivos com a sílica amorfa, ou seja, evita a movimentação de álcalis nos pontos afetados (DNIT 090/2006; HOLANDA, 2015).

Outras medidas corretivas são a liberação de deformações, utilizando-se da criação de juntas ou vazios, permitindo o direcionamento da expansão para uma região e aliviando a estrutura, assim como, em casos extremos, a demolição e reconstrução, não sendo a opção mais correta e viável (ANDRIOLO, 1997, apud SILVA, 2007.a).

#### 4.2 ATAQUE INTERNO POR SULFATOS

Em geral, os ataques por sulfatos são mais comuns devido a agentes externos, causado pela difusão e penetração dos sulfatos na estrutura. Contudo, isso não impede que o ataque seja interno, quando o agente patológico já se encontra no interior dos compósitos cimentícios. Pelo motivo das reações ocorrerem no interior das peças, são mais deletérias que os ataques externos, principalmente quando os reagentes das reações são os agregados utilizados no concreto (BRUNETAUD, et. al, 2012; RODRIGUES, et. al., 2012).

Os sulfatos de origem interna são provenientes da água usada na hidratação, de agregados que possam estar contaminados ou do próprio aglomerante usado na mistura (NEVILLE, 1997). Quanto aos agregados, princípio deste estudo, podem ser de regiões diversas, e com características distintas. Em algumas regiões é possível encontrar a pirita (dissulfeto de ferro) associada à rocha, já que esta é o sulfeto de ferro mais encontrado na natureza. Esses sulfetos têm grande capacidade de oxidar

quando em ambientes com oxigênio e umidade, originando uma cadeia de reações que darão origem ao ataque interno por sulfatos (HASPARYK, 2003).

Os sulfetos presentes nos agregados tendem a oxidar-se, liberando íons sulfato no interior da matriz cimentícia. Após os íons reagirem com compostos hidratados do cimento, formam-se cristais de gipsita e etringita no interior dos poros, gerando tensões internas na estrutura do concreto, podendo em situações avançadas do ataque, levar o sistema ao colapso (BRUNETAUD *et al.*, 2012).

Um dos primeiros trabalhos publicados sobre o ataque interno por sulfatos (*ISA*), foi de Hagerman (1960), o qual observou a deterioração devido à sulfatos em apenas 8 (oito) meses em uma estrutura onde utilizaram-se agregados com pirita. Outros casos de *ISA* ocorreram em cidades inglesas na década de 70, fazendo com que casas com menos de 50 anos de uso tivessem que ser demolidas (LUGG; PROBERT, 1996).

Na Espanha, além de estruturas que trincaram devido ao uso de agregados com presença de pirrotita ( $\text{FeS}$ ), foram também diagnosticados casos de barragens com *ISA*, fazendo com que algumas delas, como a de Fonsagrada, fossem desativadas (FORADADA, 2005).

Já no Brasil, o registro mais antigo de ataque interno por sulfatos data do ano de 1974, em uma barragem do Rio Descoberto, próximo à Brasília, onde observaram-se vazamentos no lado da face de jusante da barragem, causado por um mineral reativo que estava presente no agregado utilizado (KIFURRI, 2003; GOMIDES, 2009).

Figura 9 - Estrutura afetada por ISA.



Fonte: O autor.

Assim como a reação álcali-agregado, o ataque interno por sulfatos forma produtos expansíveis no interior das peças de concreto, causando diversas manifestações patológicas. Entre essas, pode-se citar a formação de manchas superficiais marrons na peça, fissurações em forma de mapa, manchas esbranquiçadas, redução do pH do sistema e, em casos mais avançados, o enfraquecimento do concreto (CASANOVA *et al.*, 1996; HASPARYK *et al.*, 2003; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009).

#### 4.2.1 Processo de oxidação da pirita

Na mistura de componentes para a obtenção de concreto, além de cimento Portland, adicionam-se agregados, os quais espera-se que sejam incoesivos e não reativos (NEVILLE, 1997). Porém nem sempre isso acontece, já que há uma grande variabilidade e nem todos os agregados são caracterizados. Pode-se citar o caso de agregados sulfetados, que oxidam e tornam-se a origem da contaminação na matriz do concreto, levando ao ataque interno por sulfatos (CASANOVA, 1996; PEREIRA, 2015).

Os sulfetos são uma classe de minerais, que incluem a galena, esfarelita, calcopirita, estanita, pirrotita, nicolita, covelita, estilbita, pirita, molibdenita e a bornita

(KLEIN; DUTROW, 2012; LIMA, 2009), sendo a pirita o sulfeto mais comum na natureza (HASPARYK *et al.*, 2012).

Basicamente o *ISA* é resultante da reação dos íons sulfatos com compostos hidratados do cimento, mas para uma melhor compreensão do processo das reações que levam ao ataque interno por sulfatos, Almeida (1999) compara a oxidação da pirita ao processo de corrosão do ferro, nas quais há uma corrosão generalizada da superfície dos materiais.

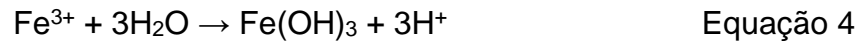
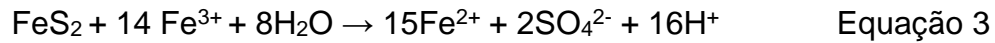
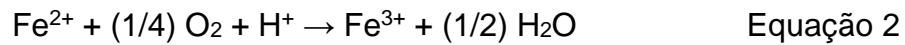
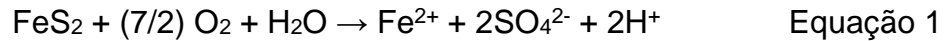
A pirita, também chamada de dissulfeto de ferro, é encontrado em segregações magmáticas, sendo geralmente um mineral encrustado às rochas ígneas, ou presente em depósitos metamórficos de contato e em veios hidrotermais, como observado na Figura 10. É o sulfeto de ferro mais encontrado na natureza, por esse motivo é a base para o entendimento das oxidações no processo de *ISA* (CZEREWKO *et al.*, 2003; RIMSTIDT; VAUGHAN, 2003; BELZILE *et al.*, 2004; KLEIN; DUTROW, 2012).

Figura 10 - Rocha com presença de pirita.



Fonte: PEREIRA (2015).

Existem diversas maneiras de se explicar a oxidação dos sulfetos, a qual pode sofrer esse processo sendo oxidada pelo oxigênio, como mostrado na Equação 1 e Equação 2, ou pelo íon férrico, como mostrada na Equação 3. De maneira geral, o mineral, exposto à umidade e ar, tende a se oxidar, produzindo íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  e íons sulfatos  $\text{SO}_4^{2-}$ . Após esse processo, o íon ferroso se oxida, tornando-se íon férrico  $\text{Fe}^{3+}$ , o qual hidrolisa-se formando o hidróxido de ferro (Equação 4), momento no qual os sais de sulfato ferroso precipitam-se como crostas características nas superfícies sólidas ao redor da reação (LIMA, 2009; DUCHESNE; FOURNIER, 2013).



Os sulfetos, ao oxidarem devido à presença de oxigênio (Equação 1), têm como produto o íon ferroso. Estabelece-se então um ciclo de reações, onde o íon férrico formado (Equação 2) é reduzido pela pirita, gerando íon ferroso novamente, conforme a Equação 3.

Vale ressaltar que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  já produzirão tensões iniciais no interior da estrutura devido ao seu maior volume, comparado ao inicial. Enquanto isso, o íon sulfato formado reagirá com compostos hidratados do cimento, como o aluminato e o hidróxido de cálcio livre (HASPARYK, 2003).

#### 4.2.2 Processo de reação do ISA

Após a oxidação do mineral presente no agregado, o ataque ao concreto se consolida ao ocorrer a reação entre os íons sulfatos resultantes (Equação 1 e Equação 3) com os compostos originados da hidratação do cimento, sendo eles o hidróxido de cálcio livre e aluminatos (NEVILLE, 1997; HASPARYK *et al.*, 2003; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; MOURA, 2012; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2012).

São formados diferentes compostos no ataque ao concreto. Pode-se citar 3 (três) principais: etringita, gipsita e taumasita. A etringita é formada da combinação de gesso e dos aluminatos hidratados de cálcio com o monossulfato hidratado. A gipsita é originada da combinação de íons sulfatos com hidróxido de cálcio livre e/ou silicato de cálcio hidratado (CSH), assim como da dissolução de cristais de etringita em pH mais baixos. Já a taumasita é produto da reação entre a gipsita e do carbonato de cálcio hidratado com o CSH (CASANOVA *et al.*, 1996; AYORA *et al.*, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 2008; LIMA, 2009; DUCHESNE; FOURNIER, 2013).

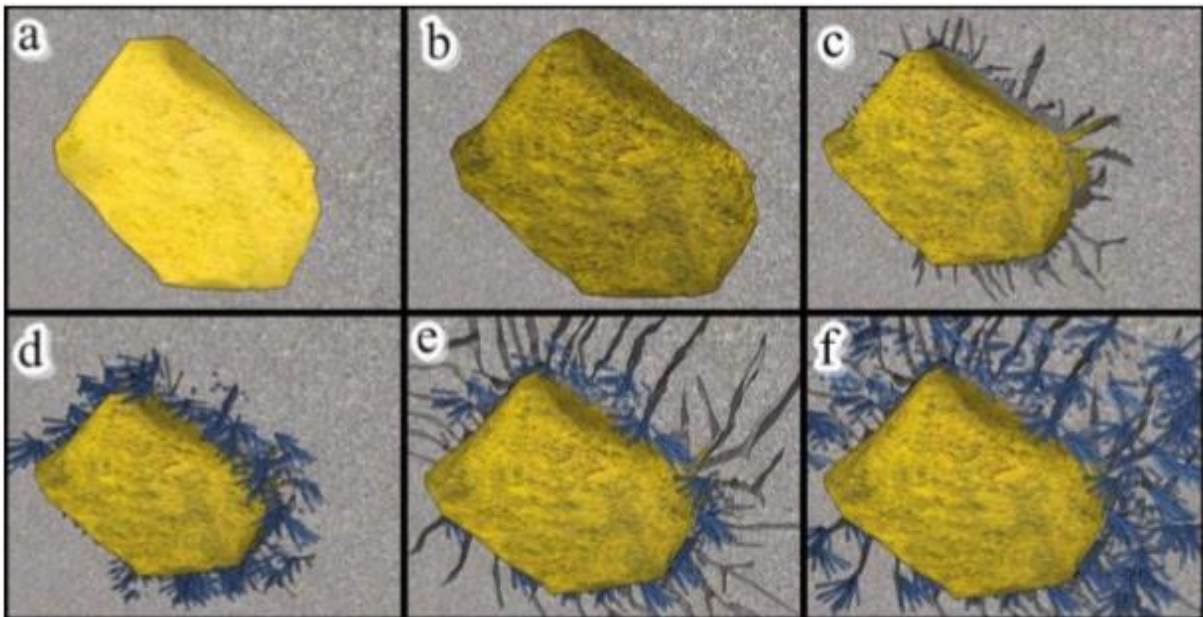
O formato da etringita, quando formado em ambiente com baixa concentração de íons hidroxila, é alongado e delgado, com vários micrometros de espessura



(MEHTA; MONTEIRO, 2008). A gipsita é geralmente encontrada em fissuras e em vazios nas regiões mais superficiais com formato de pétalas de rosa, enquanto a taumasita apresenta morfologia próxima ao da etringita, sendo necessário ensaios de DRX para sua distinção (MONTENY *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2006; WERITZ *et al.*, 2009).

Segundo Pereira (2015), o processo de degradação ocasionado pelo ataque interno de sulfatos pode ser descrito de acordo com a Figura 11, onde em um primeiro momento ocorre a oxidação do sulfeto (Figura 11b), em um segundo momento a propagação de microfissuras devido às tensões iniciais geradas pelos íons de ferro (Figura 11c) com conseqüente formação de etringita e gipsita (Figura 11d) e aumento de fissurações. A partir desse momento, os espaços livres vão sendo preenchidos com materiais expansíveis, levando à degradação total do concreto (Figura 11e e Figura 11f).

Figura 11 - Processo de degradação do concreto com sulfetos reativos.



Fonte: PEREIRA (2015).

Ao final dos processos de reações entre produtos hidratados do cimento com os sulfatos, os produtos formados são cristais, que apresentam volume maior que os reagentes que lhe deram origem (FORADADA, 2005; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; OLIVEIRA, 2011).

No caso em que os poros do concreto tenham tamanhos suficientes para comportar os cristais formados, não haverá danos à estrutura da peça, ocorrendo apenas o processo de colmatação dos poros. Nessas situações, pode ainda haver um aumento na resistência a compressão do concreto, já que os cristais formados contribuirão na resistência mecânica (SOBRAL, 1990; PEREIRA, 2015).

Já no caso em que os poros não são suficientemente grandes para comportar os cristais formados, o concreto sujeita-se à formação de fissuras, redução de resistência mecânica, formação de caminhos que intensificarão as reações e aumento das chances de outras manifestações patológicas acometerem a estrutura (PRISZKULNIK, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2015).

#### 4.2.3 Fatores influentes

Alguns fatores podem influenciar na potencialização do ataque interno por sulfatos, podendo esses ser associados com o processo de produção do concreto, como o tipo de cimento, de agregado, a dosagem e como foi realizada a cura, ou ainda estar relacionado com a origem de sais presentes no meio ambiente, como a concentração, temperatura e fluxo da solução agressiva (FILHO, 1994).

Segundo Vinayaka (1986), o conteúdo de aluminatos do tipo  $C_3A$  presentes nos cimentos é um dos fatores mais importantes para a ocorrência de ataque interno por sulfatos, sendo mais indicados os cimentos com proporção de aluminatos menores que 5% (AGUADO *et al.*, 1996).

Para que o processo de ataque interno por sulfatos comece, é fundamental a presença de oxigênio e água, ou seja, que o ambiente seja oxidante (ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009; DUARTE, 2011; OLIVEIRA, 2011). Vale ressaltar que, ao oxidar, haverá formação de sulfatos e hidróxidos de ferro, mas que essa formação será maior se o oxigênio estiver de forma dissolvida na água presente nos poros (CALDEIRA, 2005).

O consumo de cimento também é outro fator que atua no aumento das reações, já que, com maior consumo de cimento, menor a permeabilidade do concreto e, conseqüentemente, menor a deterioração (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

A temperatura é outro fator importante na ocorrência das reações. Quanto maior a temperatura, maior será a velocidade das reações. Comumente ocorre em casos de barragens e pontes, já que essas obras apresentam grandes áreas expostas

à luz solar, o que leva a variações de temperatura elevadas (ARAUJO, 2008; MOURA, 2012; PEREIRA, 2015).

A superfície específica dos grãos também interfere na oxidação dos sulfetos. Em geral, quanto maior for a superfície específica do sulfeto, que pode estar, por exemplo, presente nos agregados, maior será o avanço das reações expansivas e maior será a degradação do concreto (ARAUJO, 2008; GOMIDES, 2009; GOMIDES *et al.*, 2005; LIMA, 2009).

A proporção de ferro nos sulfetos aumentará a oxidação no meio, devido ao aumento da velocidade das reações com o aumento da concentração de ferro (AGUADO *et al.*, 1996). A morfologia dos sulfetos influenciará também na oxidação, sendo que o tamanho do mineral deve ser superior a 20 µm para que haja real influência nas reações (PYE; MILLER, 1990).

Pode-se ainda citar a ação de bactérias da classe *Ferrobacillus* e *Thiobacillus* (PYE *et al.*, 1990; CZEREWKO *et al.*, 2003), que agem como catalisadores das oxidações, podendo aumentar em mais de 100 vezes a velocidade da reação, oxidando em maiores proporções o íon ferroso  $Fe^{2+}$  (TAYLOR *et al.*, 1984; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009; DUARTE, 2011).

#### 4.2.4 Características dos minerais sulfetados

Como já mencionado, a pirita é o sulfeto mais comum nos agregados em todo o mundo e, por esse motivo, neste item serão apresentadas algumas características sobre a mineralogia, formação desses minerais e locais nos quais são encontrados.

A pirita pode se formar tanto em altas como em baixas temperaturas, mas quando ocorrem em volumes maiores, são provenientes de temperaturas altas. É encontrada em rochas sedimentares, principalmente as rochas argilosas e carbonosas, e é também comumente vista em certos tipos de rochas que anteriormente eram revestidas por fósseis (DANA, 1969).

Ocorre também como depósito em fundo de câmaras magmáticas ou como mineral acessório de rochas ígneas. Podem ainda ser encontradas em veios e rochas metamórficas de contato (DANA, 1969).

No Brasil rochas com a presença de pirita são encontrados em grandes quantidades nas cidades de Ouro Preto, Rio Claro, Porto Seguro, Adrianópolis, nas

regiões noroeste e ao norte do estado de Minas Gerais e é encontrado no sul do país junto com camadas de carvão (NAVARRO *et al.*, 2017; DANA, 1969).

A região dos Campos Gerais encontra-se na região II da Bacia sedimentar do Paraná. Essa região da bacia representa cerca de 25% do território do Estado, sendo uma faixa de 130 km que corta o Paraná de norte a sul, como ilustrado na Figura 12, apresentando em grande quantidade xisto e carvão (YSHIBA, 2003).

Figura 12 - Regiões da Bacia sedimentar do Paraná.



Fonte: YSHIBA (2003).

Em alguns locais esse carvão apresenta nódulos de pirita, o qual foi formado devido ao alto nível de restos orgânicos no solo, que em condições específicas, permitiram a formação de pirita devido a depósitos de ferro presentes nessas regiões (CAMBUÍ, 2004 apud CAMPANER, 2005).

#### 4.2.5 Profilaxia do ISA

Como o hidróxido de cálcio e os compostos hidratados que apresentam alumina são os produtos que mais estão suscetíveis ao ataque por sulfatos na matriz cimentícia, é recomendado o uso de materiais que, ao reagirem com os compostos citados, se transformem em produtos de hidratação mais resistentes. Desse modo, podem-se utilizar adições de sílica ativa, sílica de casca de arroz ou fíler quartzoso

(FILHO, H.J. *et al.*, 2015). O uso dessas adições minerais substitui de forma parcial o volume de cimento na mistura, melhorando as características do concreto e diminuindo o valor final da peça de concreto, já que o cimento é o constituinte do concreto com valor mais alto.

O uso de pozolanas aumentará a resistência do concreto não apenas devido à sua combinação com os produtos hidratados do cimento, mas também devido ao refinamento dos poros, que acaba dificultando a difusão de íons e devido à formação monosulfoaluminato, que apresenta expansão muito menor que os cristais de etringita. A formação da etringita, como já dito, depende do conteúdo de  $C_3A$  do cimento, mas também dependerá do teor de sulfato e água disponível. Pode-se também, como alternativa, utilizar cimentos com menores teores de  $C_3A$  e que também tenham menor liberação de hidróxido de cálcio, componentes essenciais para a formação dos cristais (CENTURIONE, 2003).

A NBR 7211 (ABNT, 2005), determina alguns limites aceitáveis de teores de sulfatos presentes nos agregados. Para que não haja deterioração do concreto, a norma estabelece um teor limite de 0,1% de sulfatos solúveis ( $SO_4^{2-}$ ), permitindo um estudo preventivo dos agregados antes do uso do mesmo em obras. Em casos que o agregado exceda o limite determinado, pode-se o utilizá-lo no concreto desde que o teor total trazido ao concreto em conjunto com seus componentes como a água, cimento e adições não excedam um teor de 0,2%. Pode-se ainda fazer uso do agregado utilizando-se cimento Portland que comprovadamente resista ao ataque por sulfatos.

Outro meio que previne o futuro ataque interno por sulfatos em concretos é o uso de adições nanométricas em substituição parcial ao cimento. Ao ser utilizado em misturas, essas adições melhoram propriedades e a durabilidade da matriz cimentícia tanto em nano como em microescala (SANCHEZ; SOLOBEV, 2010).

Essas partículas, por apresentarem grande área específica, permitem uma matriz mais homogênea e compacta, com maior densidade e menos porosidade. Ao diminuir a porosidade do concreto, a permeabilidade é reduzida, fazendo com que haja menor difusão de íons agressivos no interior da matriz cimentícia e consequentemente diminui a possibilidade de ocorrência de formação de cristais nos poros (ATAHAN; DIKME, 2011; BRAGANÇA, 2014).

Dentre os materiais que são utilizados em adições em nano escala, podemos citar a nano-sílica, dióxido de titânio, óxidos de alumínio e óxidos de ferro (PINKOSKI; OLIVEIRA, 2016).

## 5 METODOLOGIA

Para que sejam atendidos os objetivos desta pesquisa, elaborou-se o programa experimental baseado nas variáveis de análise, preparação e descrição dos ensaios realizados. Neste capítulo, são apresentadas as variáveis de estudo, a caracterização dos materiais utilizados, os ensaios e os métodos empregados para a obtenção dos resultados.

### 5.1 VARIÁVEIS DE ANÁLISE

#### 5.1.1 Variáveis independentes

- Amostras de agregados de Pedreiras: foram utilizados agregados miúdos de 6 (seis) jazidas da região dos Campos Gerais, denominadas de agregados da Pedreira “A”, “B”, “C”, “D”, “E” e “F”. Também se utilizou uma areia quartzosa proveniente do leito do rio Tibagi, localizado nos Campos Gerais, como material referência.
- Condições de exposição de barras de argamassas: cura acelerada em hidróxido de sódio a 80° ( $\pm 1^\circ$ ) C.
- Idades de controle: para o monitoramento das variações dimensionais lineares das barras de argamassa, considerou-se um tempo de cura acelerada único de 60 dias, acompanhando-se as variações periodicamente com uso de relógio comparador. Para a comparação da formação de ISA e RAA nas barras prismáticas de argamassa foram realizados também ensaios de microscopia após os 60 dias de cura acelerada. A escolha da cura por um período de 60 dias se deu pelo motivo de nos permitir a construção de gráficos de expansões mais detalhados e a observação de formações deletérias devido aos ataques dentro das barras, além dos 16 dias estipulados pela norma.

#### 5.1.2 Variáveis dependentes

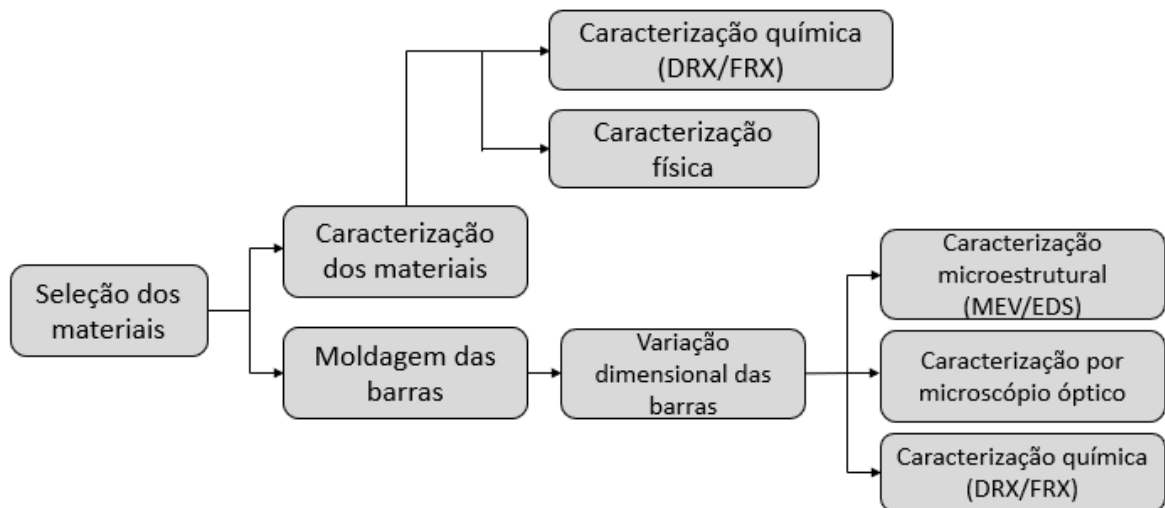
- Variação linear das barras de argamassa;
- Alterações microestruturais: cristalização e alterações observadas em microscópio eletrônico de varredura;
- Observação de exsudação de gel higroscópico para o exterior das barras de argamassa com uso de microscópio óptico;

- Alterações observadas em ensaios de difratometria de raios X e fluorescência de raios X.

## 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para o estudo dos agregados, tanto de forma isolada, quanto de forma combinada ao cimento, desenvolveu-se um planejamento experimental que contempla tanto as variáveis dependentes quanto as independentes, para obter uma sequência de atividades a serem desenvolvidas. Na Figura 13 é apresentado o esquema do planejamento experimental.

Figura 13 - Etapas do planejamento experimental.



Fonte: O autor.

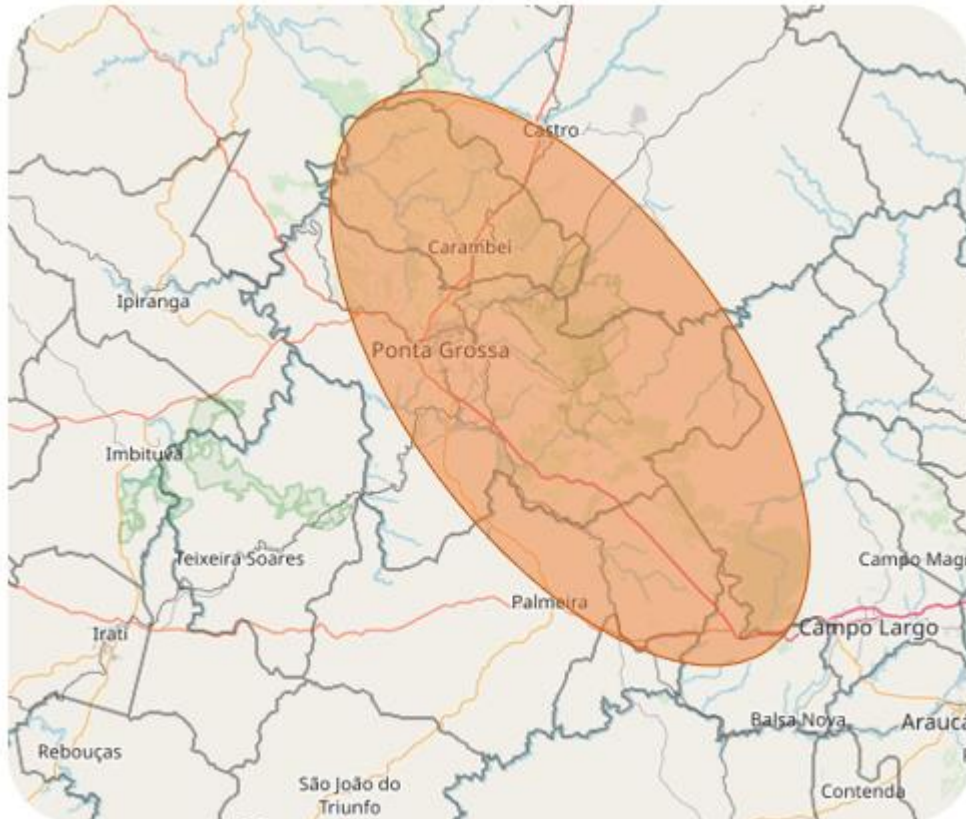
Para que fosse possível a realização do mapeamento dos agregados frente à sua reatividade, foi necessária a realização de ensaios de caracterizações dos agregados e possíveis influências desses em contato com o cimento por meio de ensaios acelerados de reatividade álcali-agregado em barras de argamassa. Neste item, esses ensaios serão descritos resumidamente para facilitar o entendimento da metodologia.

Como o foco desta pesquisa é a ação de manifestações patológicas em materiais cimentícios oriundos da interação entre cimento Portland e agregados existentes na região dos Campos Gerais, coletaram-se agregados de 6 (seis) pedreiras comumente utilizadas na região, mais um agregado de referência (areia quartzosa proveniente de leito de rio). Uma das pedreiras localiza-se próximo ao



município de Balsa Nova, outra no município de Castro, quatro dessas pedreiras localizam-se no município de Carambeí, enquanto o agregado referência é do Rio Tibagi. A Figura 14 ilustra a área onde se localizam essas pedreiras na região dos Campos Gerais.

Figura 14 - Área de influência das pedreiras estudadas.



Fonte: O autor.

Os agregados foram peneirados e suas frações separadas para obtenção do material retido nas peneiras #8, #16, #30, #50 e #100, definidas na ASTM-C 1260 (2014). Este procedimento foi necessário para a confecção das barras de argamassa, atendendo as especificações de granulometria exigidas na norma.

Para os agregados miúdos utilizados, realizaram-se ensaios de caracterização física de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009). Para o ensaio de distribuição granulométrica seguiu-se a NBR NM 248 (ABNT, 2003), para a determinação da massa unitária utilizou-se da NBR 7251 (ABNT, 1982), massa específica real a NBR 9776 (ABNT, 2003), determinação da porcentagem de material

pulverulento pela NBR NM 46 (ABNT, 2003) e porcentagem de absorção do agregado pela NBR NM 30 (ABNT, 2001).

Para a caracterização química quantitativa e qualitativa dos agregados, utilizou-se do espectrômetro de fluorescência de raio X (FRX) por meio de energia dispersiva (EDX). O FRX foi realizado em espectrômetro EDX 700 da marca SHIMADZU utilizando-se pastilhas de pós prensadas, localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. O pó é constituído do material passante na peneira #200 e originado da moagem dos agregados.

Para a verificação de fases cristalinas constituintes das amostras, realizaram-se ensaios de difratometria de raios X (DRX). Esse ensaio consiste da incidência de raios X sobre a amostra em diversos ângulos, o qual resultará num difratograma. A partir da análise dos picos do diagrama e sua comparação com padrões fornecidos pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), é possível realizar a identificação de cada composto cristalino (ALBERS *et al.*, 2002; GOBBO, 2009; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

O DRX foi realizado em um difratômetro Rigaku Ultima IV, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. Assim como no FRX, as amostras foram obtidas através do peneiramento do material pulverulento do agregado na peneira #200, após moagem.

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland CII-F-32 (cimento contendo percentual de fíler de até 25%). Na Tabela 1 é apresentado as porcentagens dos compostos encontrados no cimento por meio de fluorescência de raios X.

Tabela 1 - Caracterização química do cimento por fluorescência de raios X.

Caracterização química do cimento											
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SrO	PdO
17,71	4,55	1	63,24	0,36	3,99	3,03	5,55	0,17	0,1	0,24	0,06

Fonte: o Autor.

A água de amassamento foi proveniente da rede pública de abastecimento da cidade de Ponta Grossa, fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), atendendo os parâmetros de potabilidade.

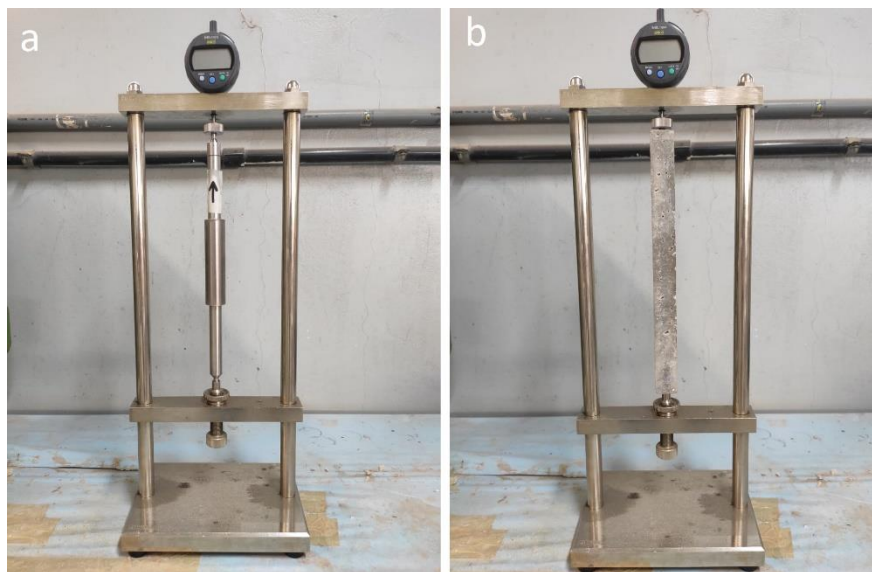
Para os ensaios de avaliação de reatividade álcali-agregado em argamassa, as barras de argamassa foram moldadas de acordo com as especificações da ASTM-C 1260 (2014), tendo traço 1:2,25:0,47. Moldaram-se 4 (quatro) prismas com o uso

de cada agregado, adotando-se duas camadas com 20 golpes, para que houvesse o adensamento adequado da argamassa no molde.

As barras de argamassa foram submetidas a ensaios para verificação da variação dimensional linear de acordo com a ASTM-C 1260 (2014), possibilitando observar alterações dimensionais das mesmas devido aos ataques. Os resultados também foram comparados com os limites estabelecidos pela NBR 15577-1 (ABNT, 2018) e Stark *et al.* (1993).

Após a moldagem das barras de argamassa e cura de dois dias, as barras foram desmoldadas e colocadas em cura úmida à  $80^{\circ} (\pm 1^{\circ})\text{C}$ . Posteriormente à cura em água durante 24 horas, mediu-se o valor referência do primeiro comprimento da barra por meio de um relógio comparador, previamente calibrado com barra padrão de aço, como na Figura 15.

Figura 15 - Relógio comparador utilizado para aferir expansões.



Fonte: o Autor.

Após a primeira determinação, as barras de argamassa foram imersas em solução de hidróxido de sódio à  $80^{\circ} (\pm 1^{\circ})\text{C}$  para aceleração do processo de degradação, sendo realizadas medições a cada 48 horas. Para uma avaliação mais completa da influência dos diferentes agregados nas barras, as leituras foram feitas até 60 dias de cura. Para os ensaios acelerados de reatividade álcali-agregado, utilizou-se o hidróxido de sódio em uma proporção de 40 gramas para cada litro de

água. As especificações do hidróxido de sódio do fornecedor estão descritas na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Especificações do Hidróxido de Sódio.

<b>Composto</b>	<b>Teor</b>
Hidróxido de sódio	98%
Carbonato de sódio	1%
Cloretos	0,015%
Ferro	0,001%
Metais pesados	0,002%
Níquel	0,001%
Precipitados por NH <sub>4</sub> OH	0,020%
Sulfatos	0,005%

Fonte: (Synth, 2018)

O relógio digital comparador utilizado para realizar as medições das variações lineares está acoplado a um pórtico metálico, sendo que o relógio apresenta resolução de 0,001 mm.

De acordo com a norma ASTM C-1260 (2014), os limites de expansões das barras são:

- se a expansão for inferior a 0,10% aos 16 dias, em maior parte dos casos os agregados são inócuos;
- se a expansão estiver entre 0,10% e 0,20% aos 16 dias, há possibilidade de o agregado possuir tanto comportamento inócuo como deletério;
- se a expansão se situar com valores maiores que 0,20% aos 16 dias, o agregado possui expansão potencialmente deletéria.

Para a NBR 15577-1 (ABNT, 2018), o limite de expansão aos 30 dias é de 0,19% para argamassas sem adição de pozolanas. Se aos 30 dias a expansão em cura acelerada for menor que 0,19%, o agregado é classificado como potencialmente inócuo grau R0, se estiver entre 0,19% e 0,40% o agregado é potencialmente reativo grau R1, se estiver entre 0,41% e 0,60% o agregado é potencialmente reativo grau R2 e se a expansão for maior que 0,60% o agregado é potencialmente reativo grau R3. Vale ressaltar que esses limites propostos são questão de discussão, e alguns

autores, como Stark *et al.* (1993), propõe uma expansão limite de 0,08% aos 14 dias, sendo mais rigoroso que o definido pelas normativas.

As barras de argamassa, após os 60 dias em cura em hidróxido de sódio, foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura para que fosse possível observar a formação de gel ou cristais neoformados no interior da estrutura devido ao RAA e *ISA*, respectivamente. Também foi realizada espectroscopia de raio X (EDS) para se obter uma análise qualitativa de produtos presentes no meio. Para a realização desses ensaios utilizou-se de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microssonda analítica de raios-X Oxford X-Maxn 50 (EDS), com metalização superficial das amostras em ouro. Além do ensaio de EDS, realizaram-se ensaios complementares de FRX e DRX com as barras.

As amostras também foram analisadas em microscópio óptico para se observar a presença de gel na parte periférica das amostras. Utilizou-se um microscópio óptico do modelo ConfortView SZ61, da Olympus, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS AGREGADOS

A Tabela 3 mostra, em resumo, os valores obtidos a partir dos ensaios de caracterização física dos agregados. São mostrados os valores de massa específica real, massa unitária, porcentagem de material pulverulento, porcentagem de absorção e módulo de finura dos sete diferentes agregados.

Tabela 3 - Resumo das caracterizações físicas dos agregados.

<b>Caracterização física dos agregados</b>					
Agregado	Massa Específica Real (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Unitária (g/cm <sup>3</sup> )	% Pulverulento	% Absorção	Módulo de Finura
Referência	2,500	1,63	3,6	0,64	2,58
A	2,597	1,43	15,0	2,27	2,55
B	2,585	1,49	14,0	2,16	2,13
C	2,601	1,41	12,0	3,71	2,59
D	2,778	1,48	21,0	1,39	2,20
E	2,509	1,36	12,0	3,86	2,33
F	2,929	1,71	24,0	5,27	2,46

Fonte: o Autor.

Nota-se que há variação na massa específica dos agregados, decorrentes da própria formação mineral dos mesmos, sendo que o agregado Referência apresenta o menor valor de massa específica real, enquanto o agregado F apresenta maior massa específica, tanto real quanto unitária.

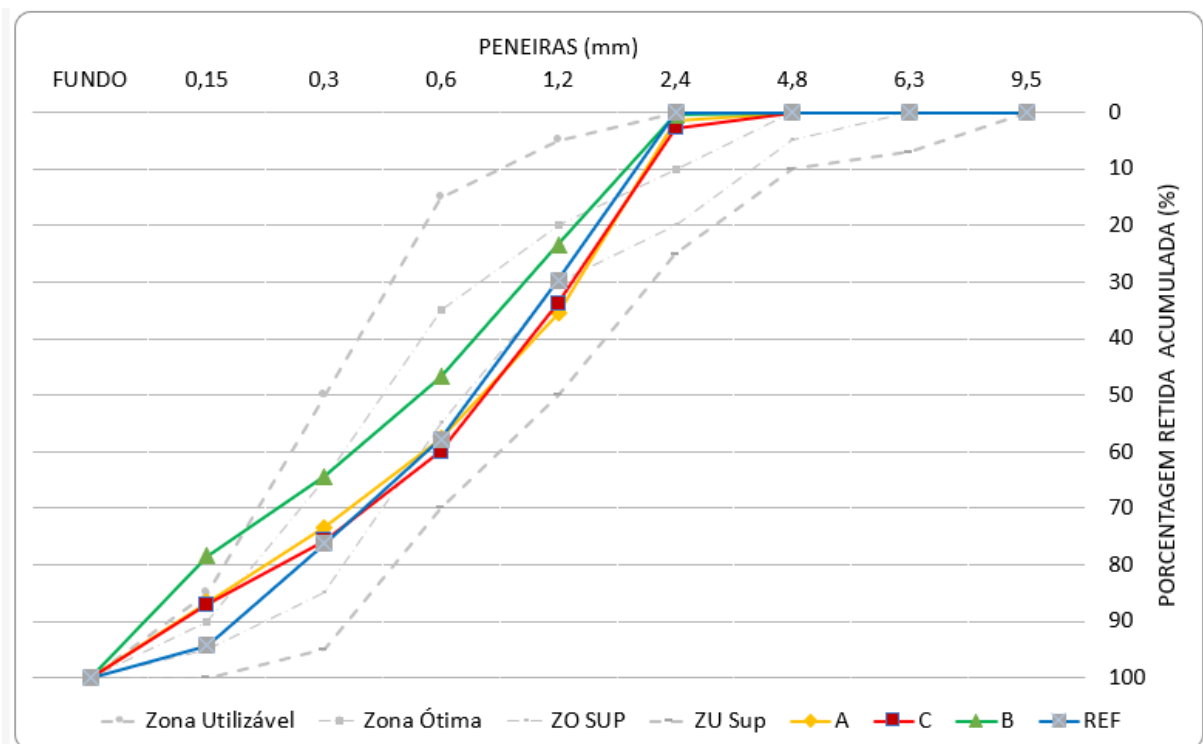
Quanto à porcentagem de material pulverulento, ou seja, passante na peneira #200 (abertura de 0,075 mm), percebe-se que o agregado Referência, proveniente de rio e sem britagem, apresenta menor quantidade de finos, já que em seu processo de extração não há fraturamento da rocha. Ao contrário da areia proveniente de rio, os agregados britados “A”, “B”, “C”, “D”, “E” e “F”, apresentam porcentagens superiores de materiais pulverulentos, devido ao processo de britagem que os mesmos são submetidos.

Nota-se também a variação da absorção dos agregados, fato relacionado à resistência da rocha ao processo de britagem, já que o aumento do número de microfissuras na rocha devido à britagem pode aumentar a absorção de água do agregado (PAZETO; ARTUR, 2015), além das próprias características mineralógicas do agregado, que também influenciam em suas propriedades.

A partir dos ensaios de caracterização física, também foi possível se obter a distribuição granulométrica dos agregados. Na Figura 16 consta o gráfico da análise granulométrica que apresentam os agregados A, B, C e Referência, enquanto a Figura 17 apresenta os agregados D, E, F e Referência, em conjunto com as zonas ótimas e utilizáveis.

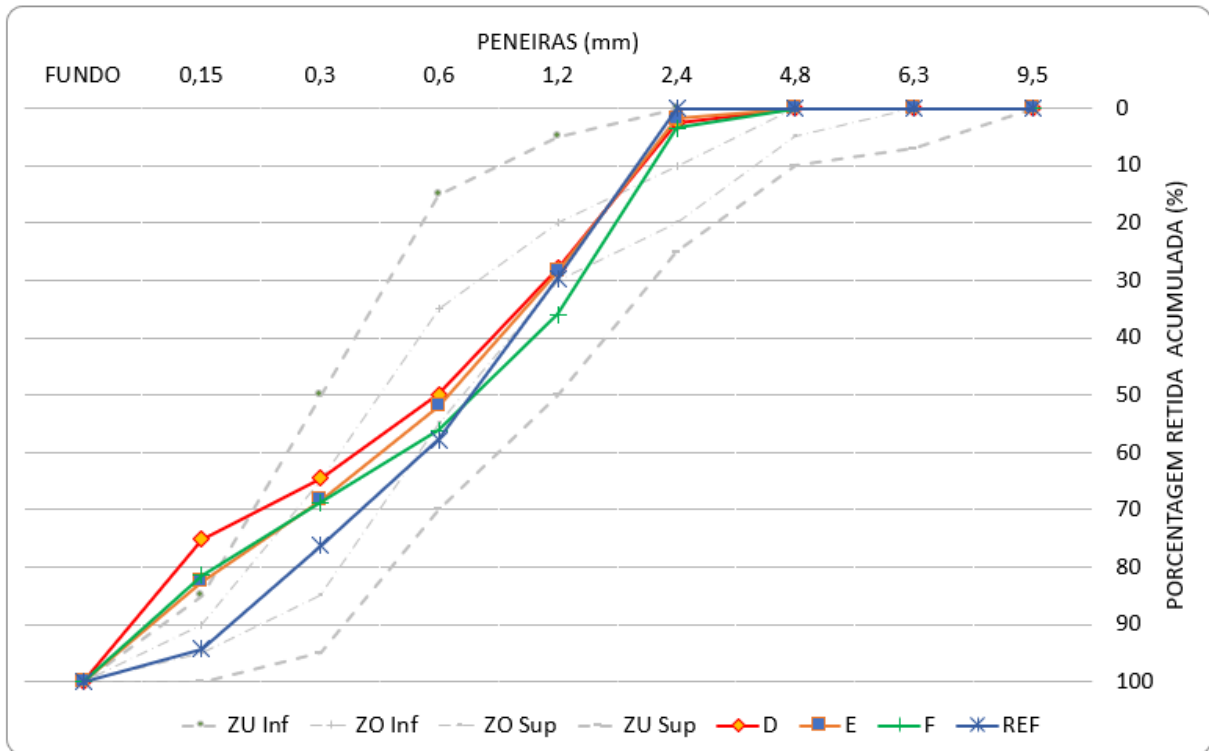
Neste trabalho, para a confecção das amostras de argamassa, seguiram-se as recomendações da ASTM, ou seja, todas as barras apresentam as mesmas proporções de agregados em cada uma das frações granulométricas. Os gráficos apresentados são referentes às suas granulometrias comerciais, para facilitar o entendimento acerca da utilização destes nas mais variadas obras. Optou-se pela utilização de duas figuras separadas para facilitar a visualização dos diferentes gráficos.

Figura 16 - Análise Granulométrica dos Agregado A, B, C e Referência.



Fonte: o Autor.

Figura 17 - Análise Granulométrica dos Agregados D, E, F e Referência.



Fonte: o Autor.

Os agregados apresentam diâmetro máximo característico de 2,4 mm e se encontram dentro dos limites da zona ótima, exceto o agregado B, que se encontra na zona utilizável inferior, conforme determinado pela NBR 7211 (ABNT, 2009). Ao observar o gráfico, sem o rigor da norma, é possível perceber que os agregados estão majoritariamente na zona utilizável da distribuição granulométrica.

Quanto à caracterização química dos agregados, realizaram-se ensaios de DRX e FRX. A Tabela 4 mostra os resultados de óxidos encontrados nos agregados de cada pedreira por meio de FRX, enquanto a Tabela 5 mostra as porcentagens de cada elemento presente nos agregados por meio de FRX.



Tabela 4 - Caracterização química dos agregados por fluorescências de raios X (%).

	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
REF	-	-	2,58	3,16	86,27	2,73	1,45	-	-	2,12	1,10	0,49
A	5,52	5,40	0,11	14,30	66,00	0,05	4,58	1,26	0,04	2,51	-	0,08
B	5,31	5,13	0,13	14,20	65,80	0,11	4,36	1,05	0,05	3,52	-	-
C	5,15	5,02	0,08	14,60	65,90	-	4,71	1,18	-	3,08	-	0,07
D	4,87	2,99	3,76	15,00	55,90	0,07	4,14	4,32	0,12	7,64	0,68	0,03
E	5,22	2,12	0,24	14,40	67,20	0,03	8,04	1,05	-	1,63	-	0,04
F	6,22	2,71	4,08	14,30	45,00	0,28	1,11	9,01	0,16	14,20	-	0,03

Fonte: o Autor.

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

	C	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Ti	Zr
REF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	2,70	5,64	0,10	12,60	60,30	0,05	10,00	2,58	0,10	5,40	-	0,19
B	2,54	5,36	0,12	12,40	59,50	0,11	9,31	2,09	0,12	7,37	-	0,25
C	2,48	5,24	0,08	12,70	59,80	-	10,10	2,37	-	6,51	-	0,16
D	2,08	3,16	3,43	12,80	47,30	0,06	7,61	7,29	0,24	14,30	1,01	0,07
E	2,47	2,21	0,22	12,20	59,60	0,03	17,20	2,19	-	3,53	-	0,08
F	2,41	2,91	3,71	12,00	36,00	0,21	1,80	13,00	0,29	23,90	3,22	0,06

Fonte: o Autor.

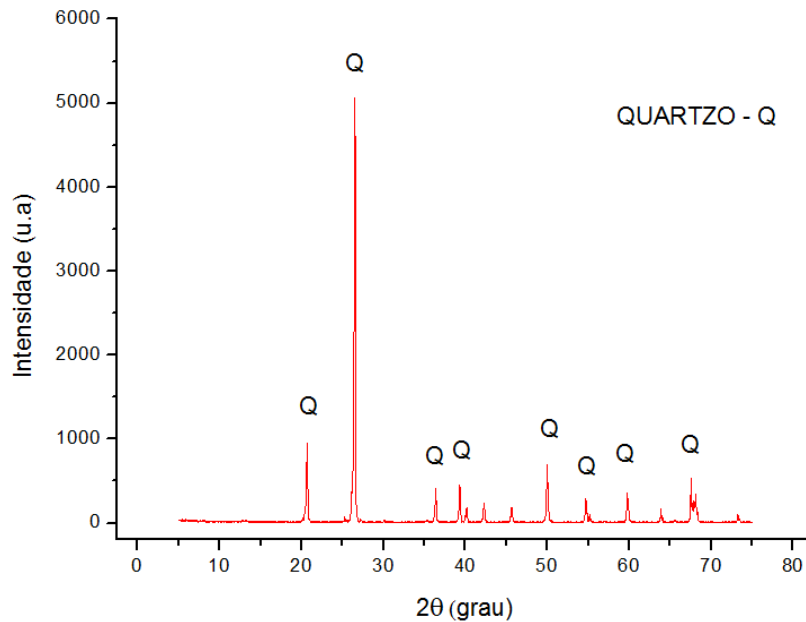
Pode-se observar que o agregado Referência apresenta sílica (SiO<sub>2</sub>) e anidrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>) em maior concentração que os demais agregados, sendo assim, apresenta maiores quantidades de enxofre em sua composição. Nota-se também que o agregado “C” não apresenta enxofre em sua estrutura.

Importante ressaltar também as maiores porcentagens de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) para os agregados das pedreiras “A”, “B” e “C”, e de maiores valores de óxido de cálcio (CaO) para os agregados “D” e “F”, ambos álcalis presentes em agregados, que poderão influenciar na formação de gel higroscópico proveniente de reações álcali-agregado.

A maior presença de ferro, dependendo da forma cristalina que este estiver presente no interior do agregado, também pode influenciar na formação de cristais de etringita e gipsita devido ao ISA, como dito por Aguado *et al.* (1996), o qual é visto em maiores proporções nos agregados “D” e “F”.

Já para os ensaios de DRX do agregado, de maneira geral, todos os agregados apresentam quartzo em sua composição, mineral composto basicamente de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). O agregado Referência apresentou basicamente esse mineral cristalino em sua composição, como representado na Figura 18.

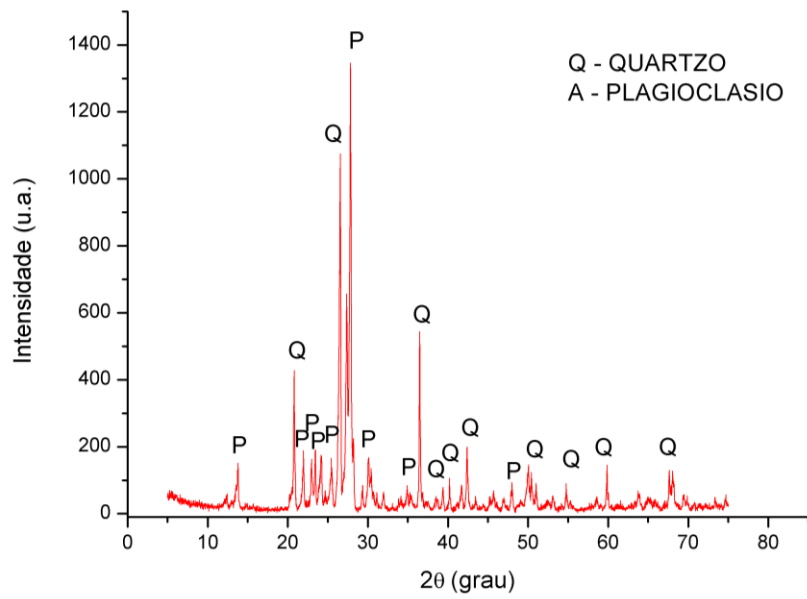
Figura 18 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado Referência.



Fonte: O autor.

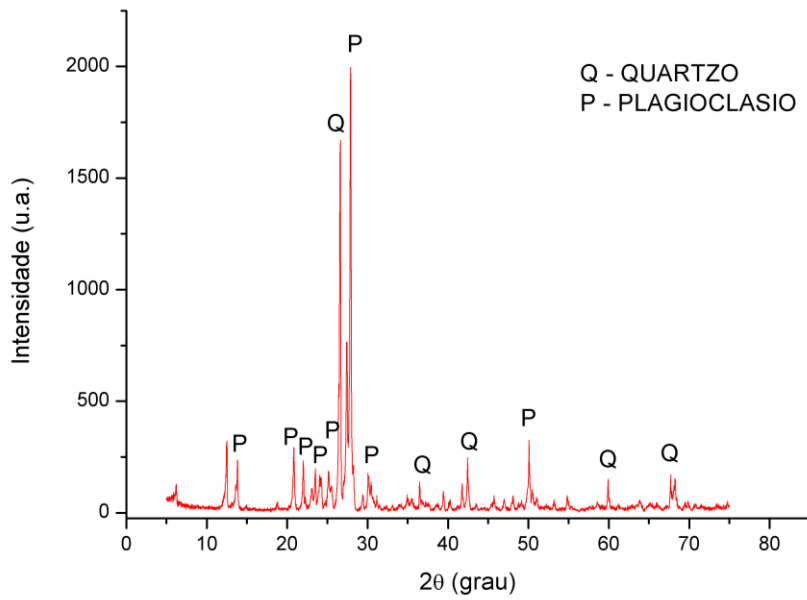
Nos espectros de DRX dos demais agregados, observa-se a presença de plagioclásios ( $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8$ ), filossilicatos e de feldspatos alcalinos ( $(\text{K,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ), os quais fazem parte da classe dos silicatos, sendo os minerais mais comuns encontrados em rochas. Também se identifica o mineral periclásio ( $\text{MgO}$ ) nos agregados das pedreiras “C” e “F”, que é um óxido rico em magnésio. Verifica-se a presença de calcopirita na rocha da pedreira “F”, mineral comum em rochas que estão sujeitas ao ataque interno por sulfatos. Entre as Figura 19 e Figura 24 são apresentados os espectros obtidos dos agregados de cada uma das pedreiras.

Figura 19 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado A.



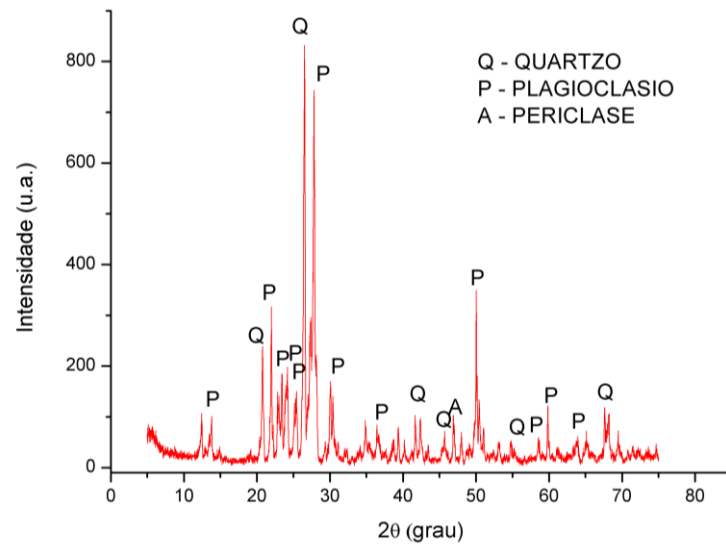
Fonte: O autor.

Figura 20 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado B.



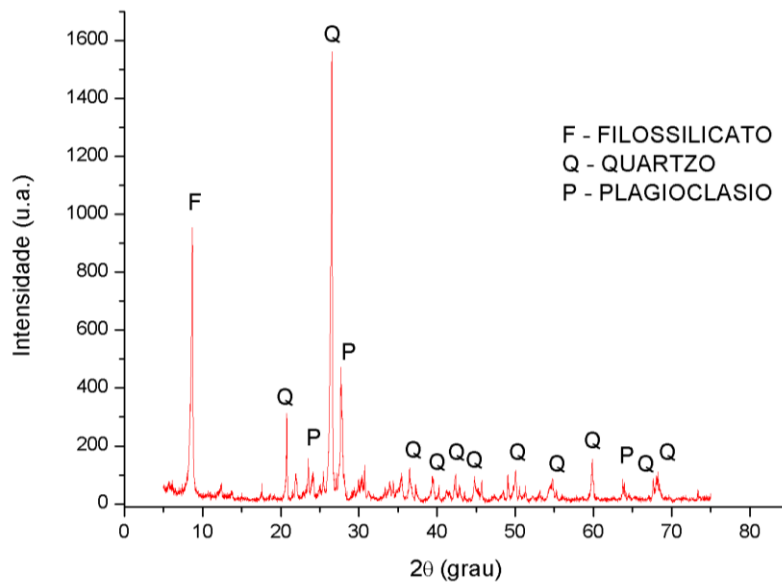
Fonte: O autor.

Figura 21 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado C.



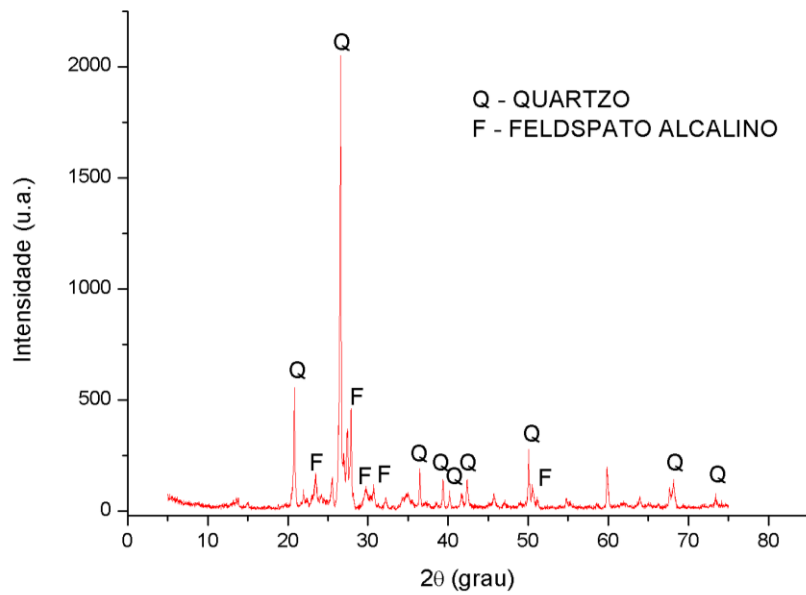
Fonte: O autor.

Figura 22 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado D.



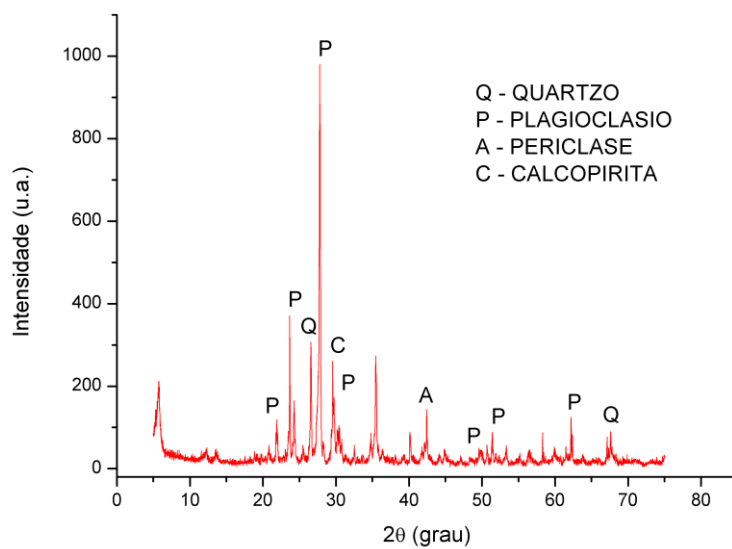
Fonte: O autor.

Figura 23 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado E.



Fonte: O autor.

Figura 24 - Composição mineralógica obtida por DRX do agregado F.



Fonte: O autor.

Por fim, quanto aos agregados, percebe-se que suas características físicas como massa específica, massa unitária e absorção serão dependentes do processo de formação e constituição das rochas, enquanto a quantidade de material pulverulento será maior para os agregados britados, processo que também pode

afetar a absorção devido à formação de microfissuras. Percebe-se também que, com exceção do agregado “C”, todos apresentaram enxofre em sua composição, e que os agregados “D” e “F” apresentaram os maiores valores de óxidos de ferro, os quais poderão influenciar na formação de cristais como etringita e gipsita devido ao ataque interno por sulfatos. Como o agregado “F” apresenta o sulfeto calcopirita, há possibilidade de o mesmo desencadear a formação de cristais devido ao *ISA*.

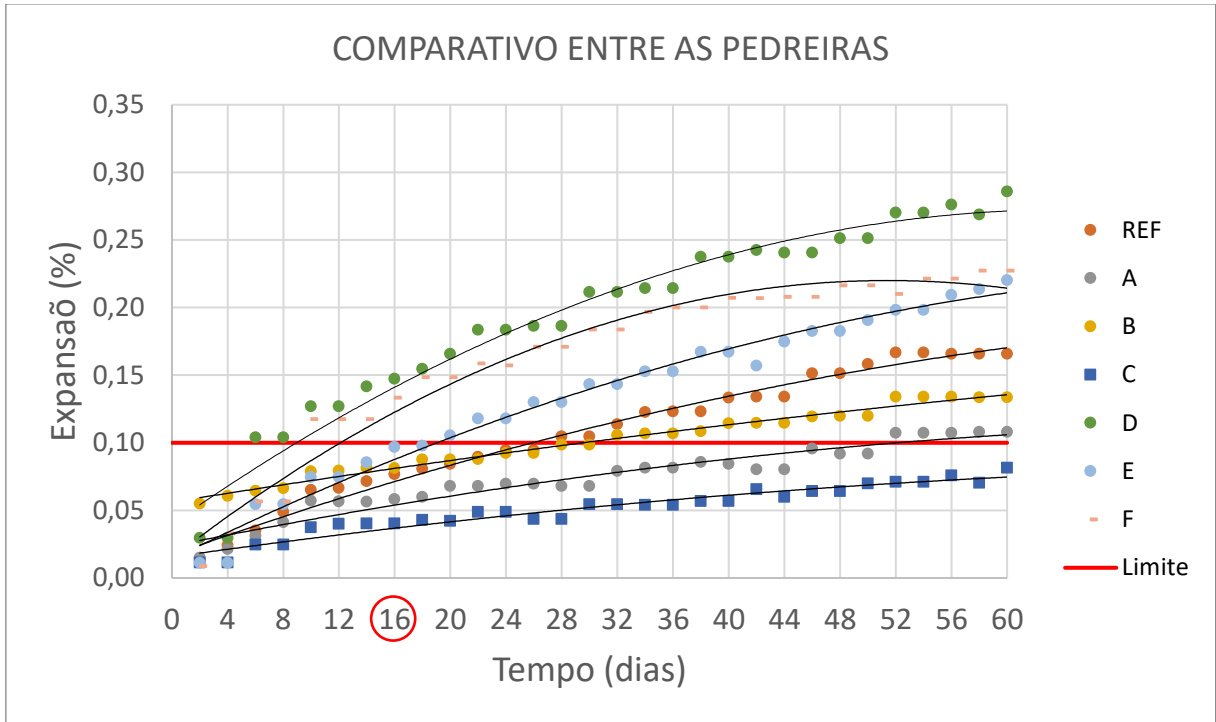
Os agregados em geral são formados por minerais que estão presentes em rochas ígneas, como os feldspatos. Nota-se também a presença de quartzo em todos os agregados, o qual, se for amorfo, pode desencadear a reação álcali-agregado.

## 6.2 EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA EM ENSAIO ACELERADO DE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO

A partir do monitoramento de expansões das barras de argamassa, pode-se verificar, como ilustrado na Figura 25, a reatividade dos agregados com a pasta de cimento de acordo com os limites expostos pela ASTM C 1260 (2014) e na Figura 26 quanto aos limites da NBR 15577-1 (ABNT, 2018). Na Figura 27 são apresentadas as expansões das barras de argamassa, com o limite descrito por Stark *et al.* (1993).

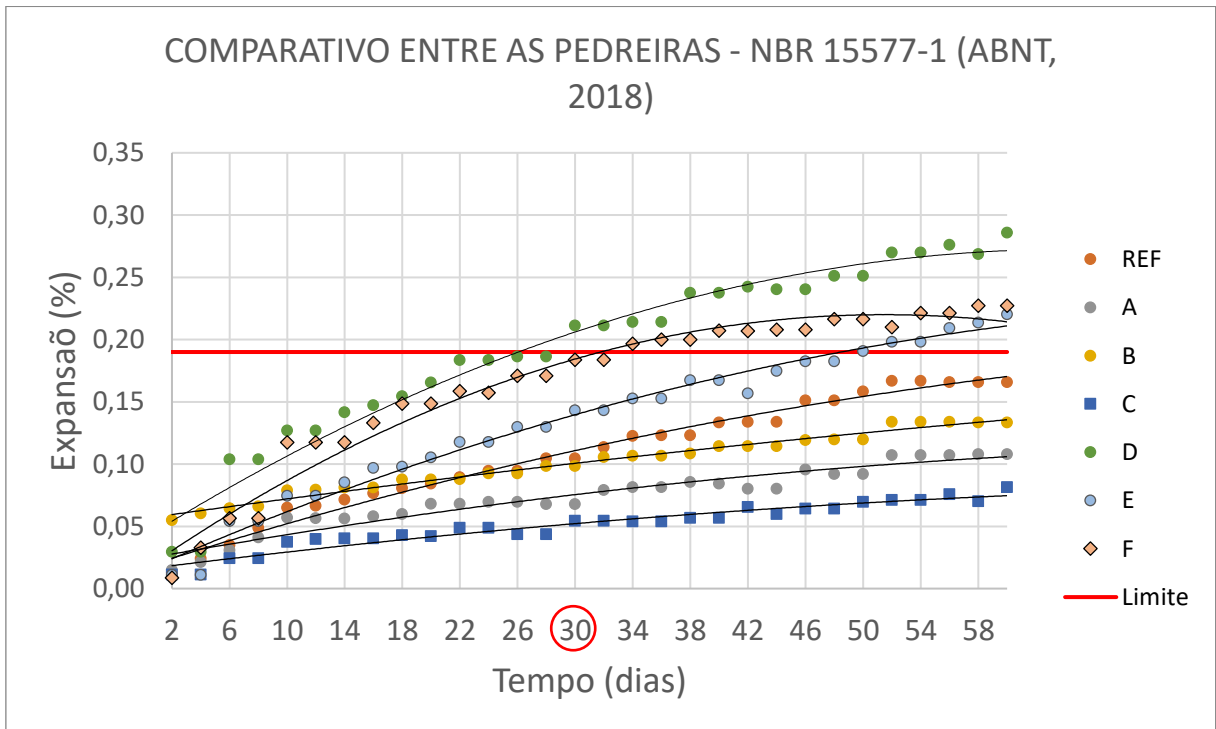
Neste item serão realizados apontamentos sobre as expansões das barras, assim como comparações entre as diferentes pedreiras. Vale ressaltar que as linhas de tendências adotadas nos gráficos foram linhas polinomiais, as quais são as mais indicadas para dados que flutuam em uma série e que apresentaram valores de R-quadrado mais próximos de 1 (um) em softwares de análise de dados, ou seja, esse tipo de linha de tendência é a que se mostra mais adequada para este estudo em específico.

Figura 25 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da ASTM C 1260 (2014).



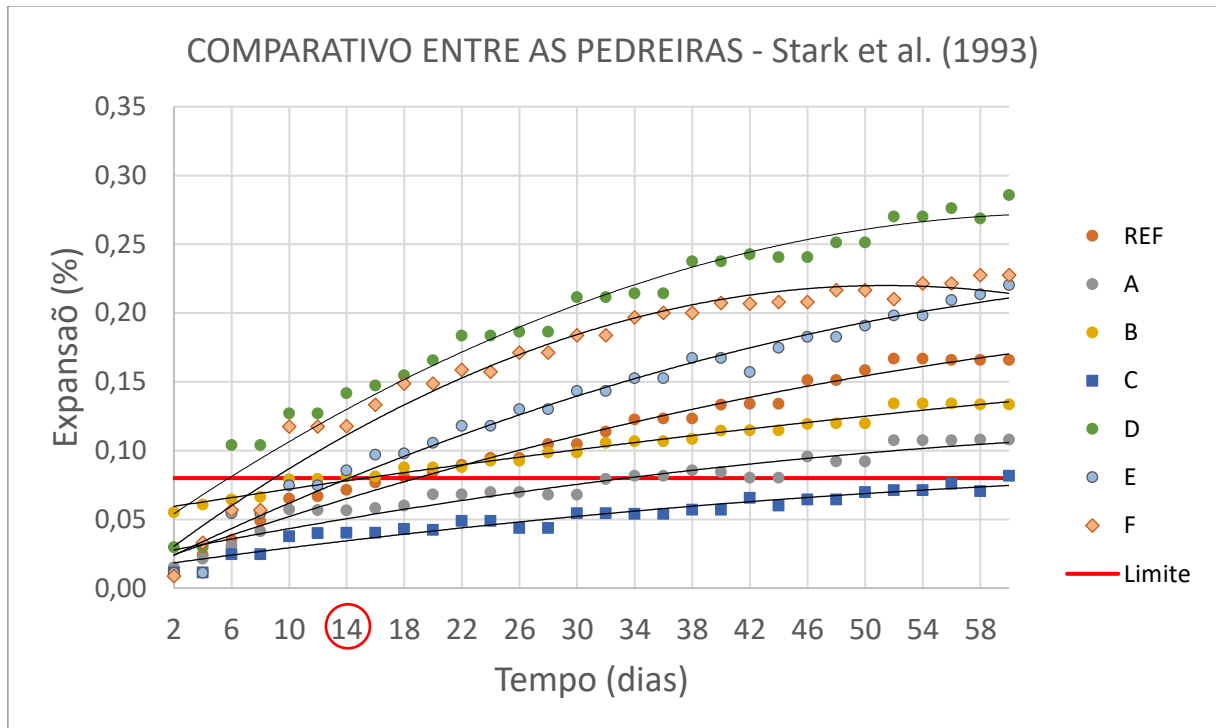
Fonte: o Autor.

Figura 26 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite da NBR 15577-1 (ABNT, 2018).



Fonte: o Autor.

Figura 27 - Comparação de expansões entre as barras de argamassa com agregados das diferentes Pedreiras, de acordo com o limite de Stark et al. (1993).



Fonte: o Autor.

Como ilustrado pela Figura 25, para o agregado Referência, que é basicamente composto de areia quartzosa proveniente do leito do rio Tibagi, obteve-se uma expansão de 0,07% aos 16 dias de cura acelerada. Isso demonstra que esse agregado, em contato com a pasta de cimento, apresenta comportamento inócuo para a reação álcali-agregado, não sendo deletério, de acordo com a ASTM C 1260 (2014). Para a classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) o agregado é considerado inócuo grau R0. Quanto ao limite delimitado por Stark *et al.* (1993), o agregado também é não reativo, estando próximo do limite de 0,08% aos 14 dias.

Para o agregado A, aferiu-se uma expansão de 0,06% aos 16 dias, mostrando que esse agregado provavelmente não sofrerá significativa reação álcali-agregado em contato com compostos do cimento de acordo com a ASTM C 1260 (2014). Pode-se ainda observar que esse agregado teve expansões finais menores que o agregado Referência, com média de 0,11% de expansão aos 60 dias, enquanto o agregado Referência obteve 0,16% de expansão no mesmo tempo de cura. Quanto a classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) e de Stark *et al.* (1993) o agregado é considerado não reativo.



O agregado B aos 16 dias de cura obteve expansão de 0,08%, mostrando que esse agregado também possui pouca probabilidade de apresentar reatividade para RAA, pois é classificado como inócuo segundo a ASTM C 1260 (2014). Também se percebe que esse agregado teve grande variação dimensional já nas primeiras idades, o qual com apenas 2 dias em cura acelerada, apresentou expansão de 0,05%, estabilizando-se ao longo das leituras posteriores. Para a classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) o agregado também é considerado inócuo grau R0, ao contrário do limite delimitado por Stark *et al.* (1993), em que o agregado é considerado reativo, já que obteve expansão de 0,08% aos 14 dias.

Para o agregado C não se obteve expansões maiores que os limites estabelecidos pela ASTM C 1260 (2014), portanto, é considerado inócuo já que o limite imposto pela norma é de 0,1% e o agregado C apresentou uma expansão de 0,04% aos 16 dias. Aos 60 dias de cura, o agregado da Pedreira C ainda apresentou valores menores que o limite estabelecido pela norma, diferente de todos os outros agregados. Tanto para a classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) quanto de Stark *et al.* (1993), o agregado enquadra-se como inócuo.

Já o agregado D obteve valores de expansão superiores aos observados nas leituras das barras anteriormente citadas. Para a idade de 16 dias, aferiu-se uma expansão de 0,15% para as barras contendo o agregado, mostrando que, segundo a ASTM C 1260 (2014), esse apresenta probabilidade de apresentar reação álcali-agregado em estruturas que apresentem as condições para o desenvolvimento destas reações. Também se percebe um aumento considerável de expansões até os 60 dias de cura, chegando a valores de expansões de 0,29% em relação a suas medidas iniciais. Para a classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) o agregado é considerado reativo grau R1 e para Stark *et al.* (1993) o agregado também se enquadra como reativo.

Para o agregado E, pode-se observar que aos 16 dias de cura acelerada as barras chegaram a uma média de expansão de 0,1%. Devido a esse valor de expansão, o agregado em contato com o cimento pode ser tanto deletério quanto inócuo, de acordo com os limites da ASTM C 1260 (2014). Aos 60 dias de cura as expansões chegam a valores de 0,22%, valor elevado em comparação com os outros agregados na mesma idade. Para os limites da NBR 15577-1 (ABNT, 2018) o agregado classifica-se como inócuo grau R0, enquanto na classificação de Stark *et al.* (1993) é enquadrado na categoria de reativo, com expansão de 0,09% aos 14 dias.

Por último, o agregado F apresentou expansões maiores que as limites aos 16 dias de cura acelerada, com valores próximos de 0,13%. Pode-se perceber também que as expansões se estabilizaram e tiveram uma redução nas últimas idades, chegando a valores de expansão de 0,23% aos 60 dias. Sendo assim, pelos limites definidos na ASTM C 1260 (2014), esse agregado pode ser classificado tanto deletério como inócuo. Pela classificação da NBR 15577-1 (ABNT, 2018), o agregado é considerado inócuo grau R0, enquanto que pela classificação proposta por Stark *et al.* (1993) é considerado reativo, já que aos 14 dias a expansão foi de 0,12%.

A Tabela 6 mostra, em resumo, a reatividade dos agregados de cada uma das pedreiras de acordo com as classificações da ASTM C 1260 (2014), NBR 15577-1 (ABNT, 2018) e Stark *et al.* (1993), por meio do ensaio de expansão de barras de argamassa.

Tabela 6 - Resumo da reatividade dos agregados em contato com o cimento.

Pedreira	Expansão aos 14 dias	Classificação de Stark <i>et al.</i>	Expansão aos 16 dias	Classificação da ASTM	Expansão aos 30 dias	Classificação da NBR
REF	0,07	Inócuo	0,08	Inócuo	0,10	Inócuo grau R0
A	0,06	Inócuo	0,06	Inócuo	0,07	Inócuo grau R0
B	0,08	Reativo	0,08	Inócuo	0,10	Inócuo grau R0
C	0,04	Inócuo	0,04	Inócuo	0,05	Inócuo grau R0
D	0,14	Reativo	0,15	Inócuo ou reativo	0,21	Reativo grau R1
E	0,09	Reativo	0,1	Inócuo ou reativo	0,14	Inócuo grau R0
F	0,12	Reativo	0,13	Inócuo ou reativo	0,18	Inócuo grau R0

Fonte: o Autor.

Mesmo com os resultados de expansão apresentados, vale lembrar que essas reações de formação do gel ocorrerão somente se houverem condições propícias para o desenvolvimento das mesmas em condições naturais, como por exemplo a presença de água em contato direto com a estrutura, comum em barragens e pontes.

Em geral, na região dos Campos Gerais, as condições não são ideais para a formação de gel devido aos tipos de estruturas presentes, mas é necessário levantar essa questão para alerta e conscientização do meio técnico, principalmente no que

tange a microclimas, ou seja, locais específicos onde há condicionantes suficientes para o desenvolvimento de tais reações.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS ARGAMASSAS

Após a cura acelerada, realizada com imersão das barras de argamassa em solução de hidróxido de sódio (NaOH), as argamassas foram analisadas com o uso de microscopia eletrônica de varredura. Por meio desta caracterização foi possível analisar a formação de cristais e gel no interior dessas amostras, oriundos do ataque interno por sulfatos, de reações álcali-agregado ou ainda aquelas naturais das reações de hidratação do aglomerante e microestrutura da argamassa.

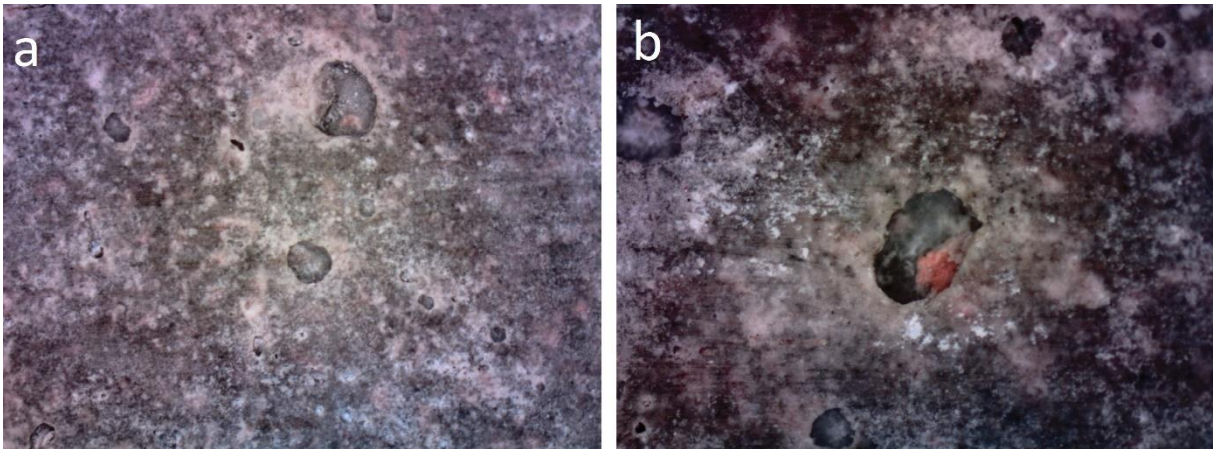
Além da utilização de microscopia, a qual permitiu a análise microestrutural das barras, também se utilizou de microscópio óptico para a investigação de exsudação de gel para o exterior da argamassa, processo comum em estruturas que desencadearam reação álcali-agregado.

Tanto para o agregado Referência quanto para o agregado da pedra "E", não foi possível visualizar a formação de cristais devido ao ataque interno por sulfatos, nem como formação do gel no interior da microestrutura ou na superfície das barras de argamassa. Apenas esses agregados em contato com a argamassa, dentre todos os estudados, não apresentaram formação de compostos expansíveis no interior da estrutura.

Cristais provenientes do ataque interno por sulfatos não estão presentes na matriz cimentícia já que ambos os agregados não possuem sulfetos em sua composição mineralógica. O gel higroscópico também não foi observado em nenhuma das barras com a presença do agregado Referência e "E". Vale ressaltar que esses dois agregados citados apresentaram os menores teores de álcalis cálcio e sódio na sua composição mineralógica, influenciando na menor formação de gel.

Tanto na imagem da Figura 28 (a), obtida na superfície da barra Referência, assim como na Figura 28 (b), obtida na superfície da barra com agregado "E", não é possível visualizar a presença de gel nos poros da argamassa.

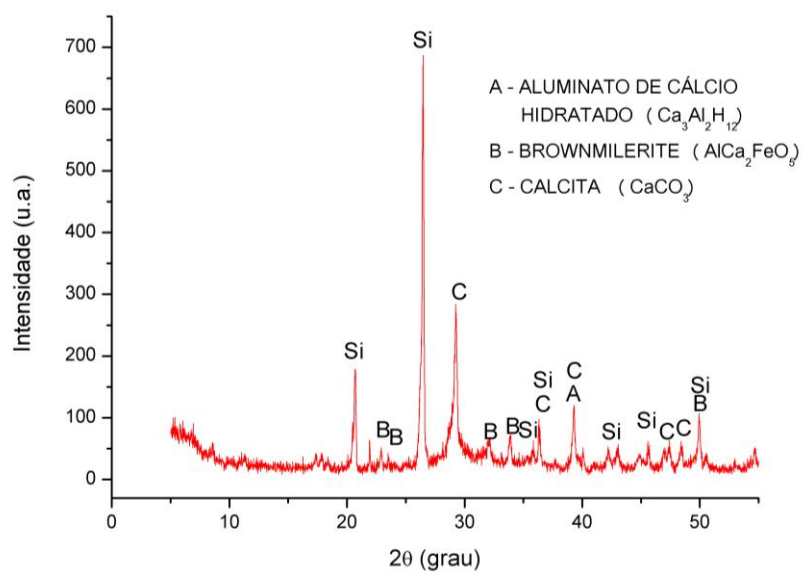
Figura 28 - Superfície da barra de argamassa com agregado Referência (a) e agregado "E" (b) por meio de microscópio ótico.



Fonte: o Autor.

Quanto ao ensaio de difratometria de raios X, para a argamassa com agregado Referência, encontraram-se fases de aluminato de cálcio hidratado e brownmillerite, que se forma devido as fases  $C_4AF$  que não se hidrataram no cimento. Também foi observada a fase calcita, originada devido à presença de fíler no cimento e do processo de carbonatação. A Figura 29 demonstra as fases presentes na argamassa confeccionada com o agregado Referência.

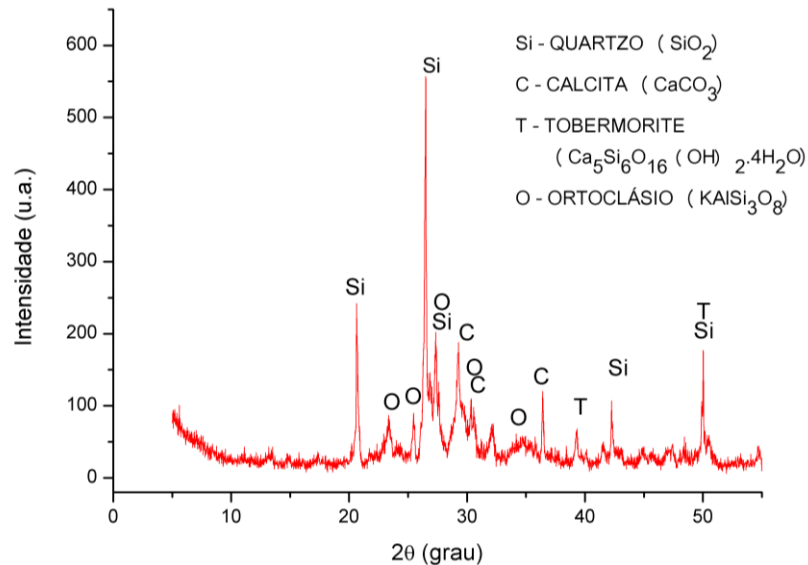
Figura 29 - Difratograma de raio X da argamassa com agregado Referência.



Fonte: o Autor.

Já para a argamassa contendo agregados da pedra "E", foram encontradas as fases de quartzo, calcita, tobermorite e ortoclásio, como mostrado na Figura 30. A tobermorite é originária da hidratação de silicatos cálcicos do cimento, enquanto o ortoclásio é um feldspato alcalino presente no próprio agregado.

Figura 30 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedra "E".

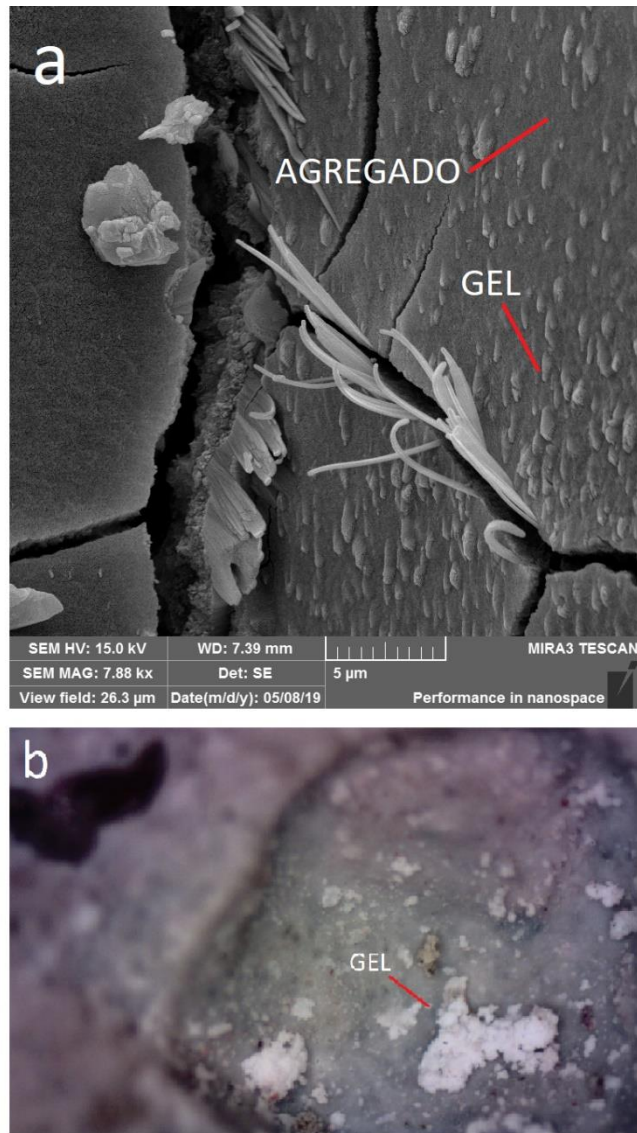


Fonte: o Autor.

Para as argamassas com agregados das pedreiras "A" e "B", houve a formação de gel devido à reação álcali-agregado, provavelmente ligado à maior quantidade de álcalis de sódio (maior que 5%) na composição desses agregados, como demonstrado na Tabela 4 e Tabela 5, assim como da presença de sílica reativa nos agregados.

A Figura 31 (a) mostra a presença de gel na microscopia da amostra de argamassa "A", enquanto a Figura 31 (b) é uma imagem da superfície da barra de argamassa, na qual também é possível observar a presença de gel.

Figura 31 – a) Gel higroscópico formado no agregado “A” devido ao RAA. b) Gel exsudado nos poros da superfície da barra com agregado da pedra “A”.



Fonte: o Autor.

Na Tabela 7 pode-se observar a composição química do gel, identificada por meio de EDS, do composto formado na barra de argamassa com o agregado A.

Tabela 7 - Análise química elementar dos compostos presentes no agregado A, obtido por EDS.

Análise química, por EDS, em %			
O	Na	Si	Ca
50,86	7,53	18,35	23,26

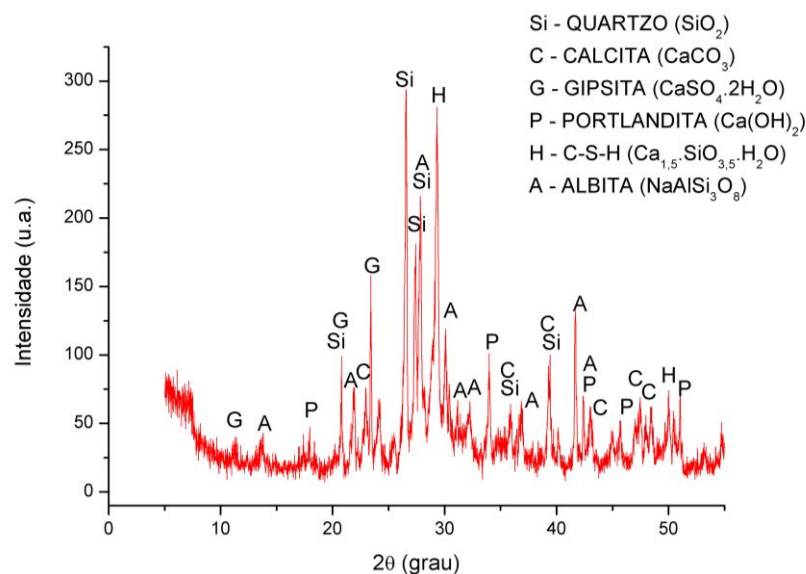
Fonte: o Autor.

Para o agregado “A”, por meio de DRX, observou-se a presença de quartzo com halos amorfos. Também há presença de calcita e portandita, fase comum devido

à formação de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento. Foi observada também a presença de C-S-H e albita, que é um feldspato plagioclásio presente na rocha.

Além das fases citadas, pôde-se observar a presença de gipsita. Não se pode afirmar que a gipsita seja originada do ataque interno por sulfatos na argamassa, já que os cristais de gipsita não foram observados nas microscopias e o agregado “A” não apresentava sulfetos em sua composição mineralógica (Figura 19), existindo ainda a hipótese do DRX do agregado “A” não ter identificado fases de sulfetos durante a realização do ensaio devido aos percentuais deste presente no agregado em comparação aos demais. A Figura 32 apresenta o gráfico obtido para as argamassas com os agregados da pedreira “A”.

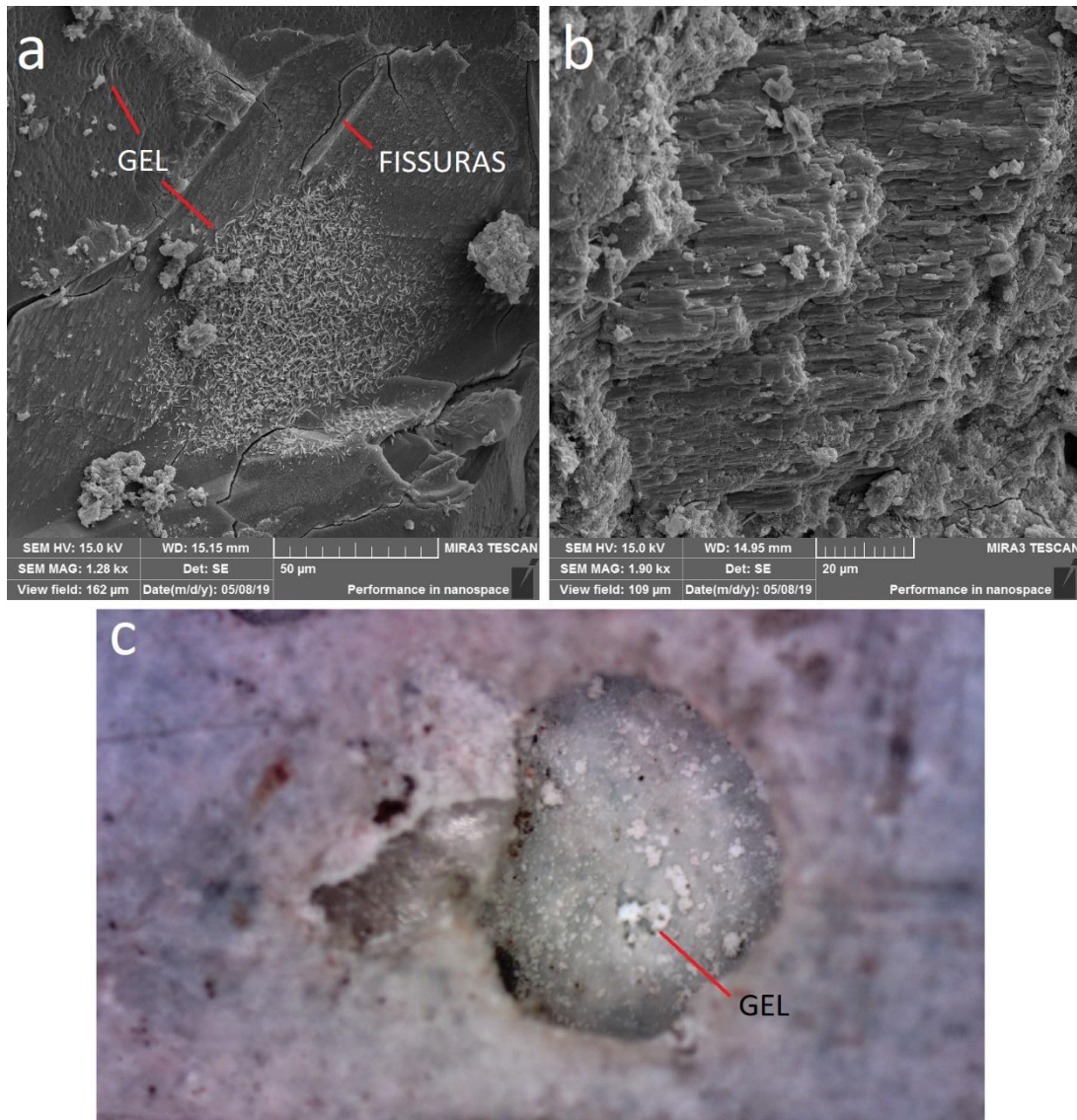
Figura 32 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedreira “A”.



Fonte: o Autor.

A Figura 33 (a e b) mostra as fases reativas do agregado “B” solubilizando-se devido à solução alcalina da argamassa, sendo possível também visualizar a formação de gel na forma cristalina na Figura 33 (a), forma descrita por Hasparyk (2005). Na Figura 33 (c) pode-se observar a exsudação do gel nos poros da superfície do agregado, por meio de microscópio óptico.

Figura 33 – a) Fases reativas solubilizando-se na solução alcalina no agregado “B” devido ao RAA, formando fissuras no poro. c) Presença de gel no exterior das barras de argamassa.

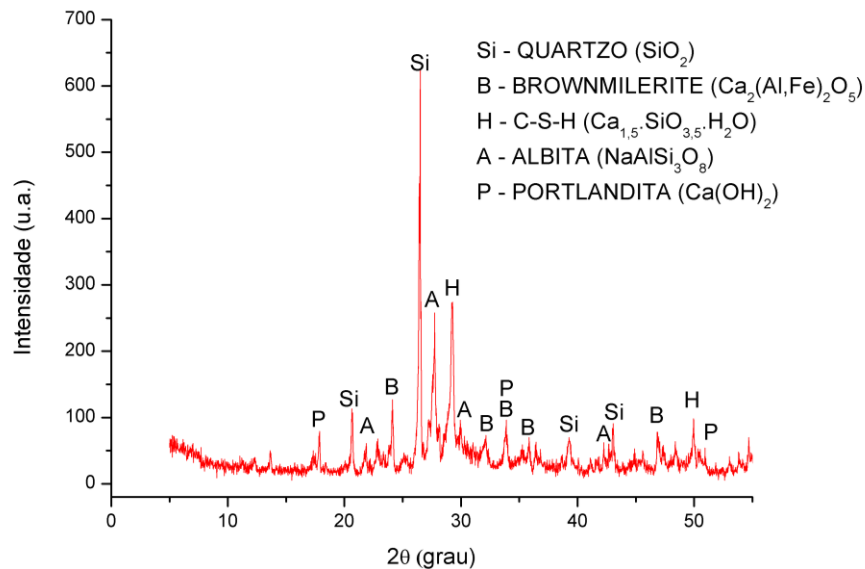


Fonte: o Autor.

Para as argamassas com agregados da pedraira “B”, a partir do uso de DRX, foram encontradas fases observadas nos agregados anteriores, o qual apresentou quartzo, brownmillerite, C-S-H, albita e portlandita. A Figura 34 apresenta o gráfico obtido para a argamassa com agregado “B”.



Figura 34 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedraira "B".

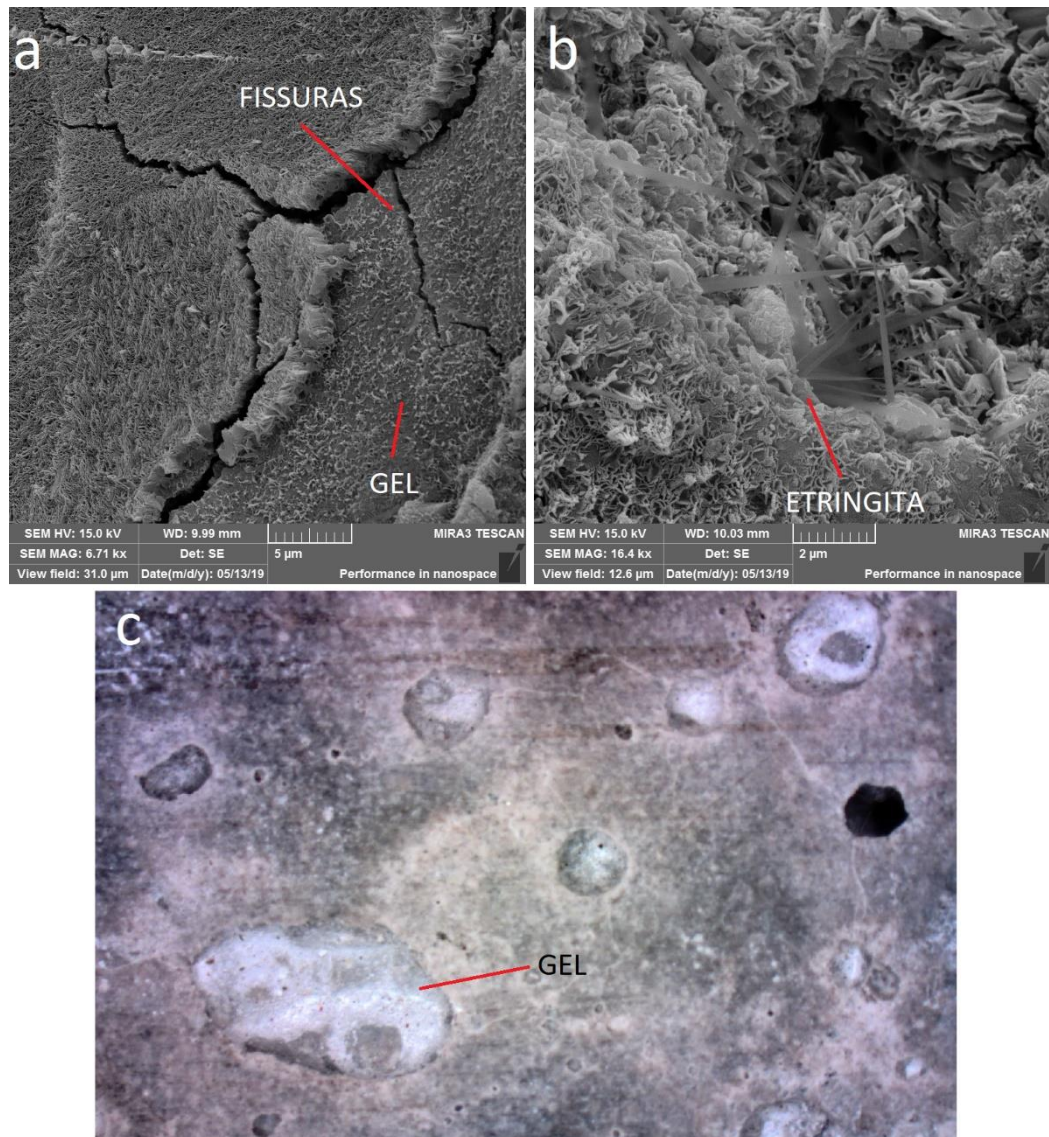


Fonte: o Autor.

Já nos agregados "C", "D" e "F" foram observadas tanto a formação de gel como de cristais. Observa-se na Figura 35 a presença de gel no poro da argamassa com o agregado da pedraira "C", assim como a presença de fissuras formadas devido à expansão do mesmo. Destaca-se aqui que o gel está na forma rendada, observado também em trabalhos como de Valduga (2004). É possível notar na Figura 35 (c) a exsudação de gel para o exterior da barra com o agregado "C", devido à reação álcali-agregado.

Visto que as barras de argamassa do agregado "C" possuíram uma expansão de 0,04% aos 16 dias, que esse não apresenta enxofre ou sulfetos na sua composição e que os cristais encontrados na microscopia se encontravam distribuídos de forma esparsa na matriz cimentícia (Figura 35 (b)), a etringita encontrada provavelmente se originou pelo processo natural de hidratação do cimento.

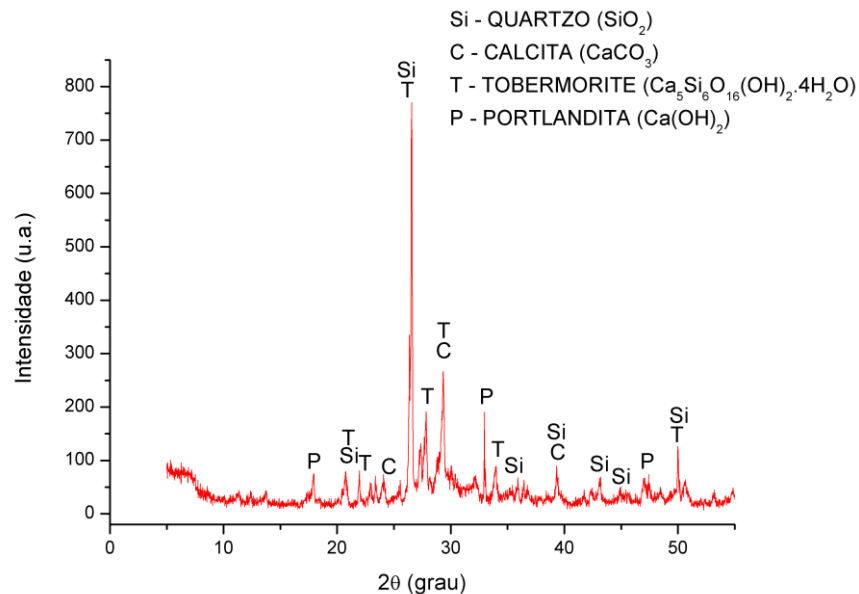
Figura 35 - a) Presença generalizada de gel na argamassa com presença do agregado C e formação de fissuras. b) Presença isolada de cristais de etringita. c) Exsudação de gel nos poros externos das barras de argamassa com agregado da pedra "C".



Fonte: o Autor.

Na difratometria de raios X da argamassa com agregados da pedra "C", observa-se as fases já descritas anteriormente, como quartzo, calcita, tobermorite e portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Importante ressaltar que não se nota as fases de cristais de gipsita e etringita, reafirmando o fato que os cristais encontrados na microscopia não estão presentes de forma generalizada na matriz cimentícia e não são provenientes do ISA. A Figura 36 demonstra o difratograma encontrado para a amostra "C".

Figura 36 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedraira "C".



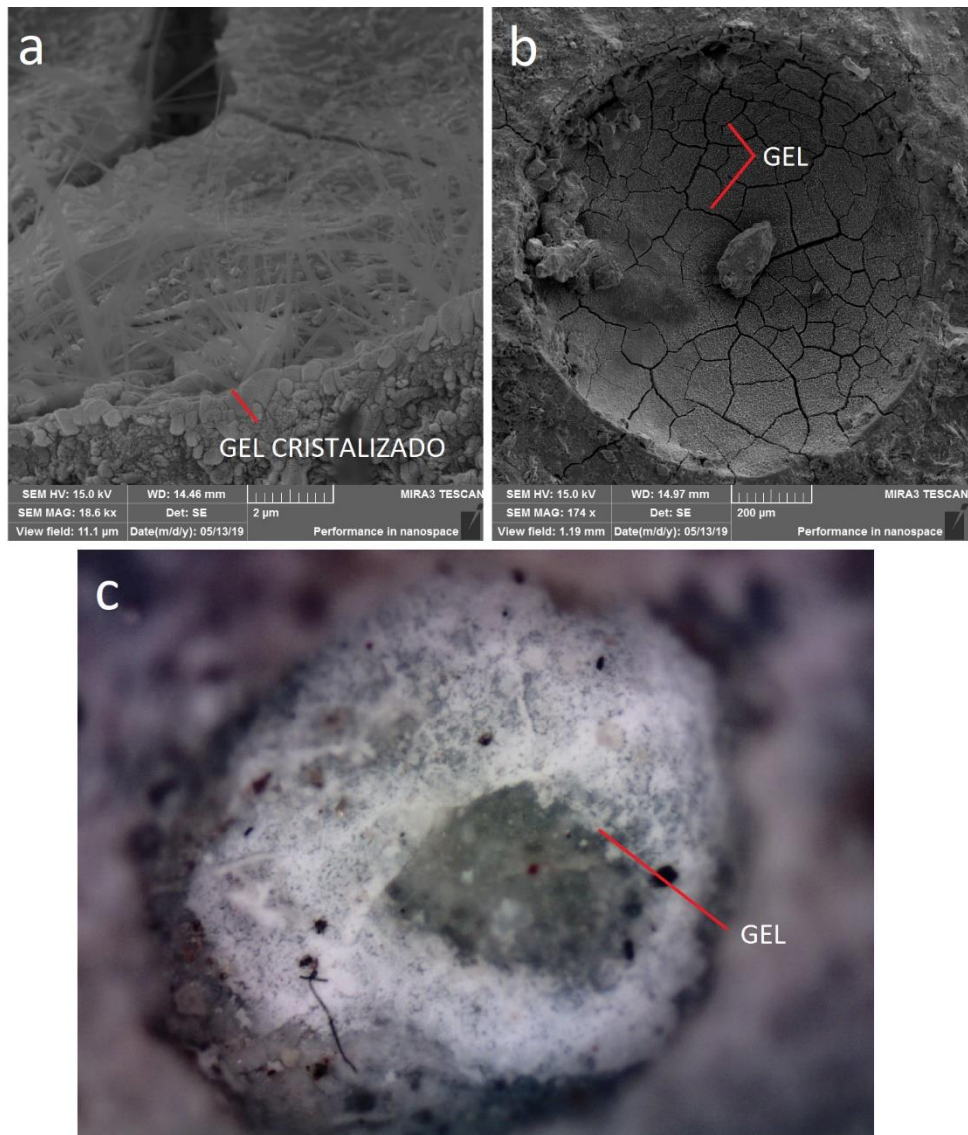
Fonte: o Autor

Em contrapartida, os agregados "D" e "F" apresentaram enxofre em sua composição mineralógica, assim como maior quantidade de ferro e de cristais na matriz cimentícia.

A argamassa confeccionada com o agregado "D" apresenta cristais de forma generalizada na matriz cimentícia, com formação de fissuras desencadeadas pela expansão dos mesmos, como demonstrado na Figura 37 (a). Como o agregado "D" não apresenta sulfetos em sua composição química, é provável que os cristais formados sejam originários da cristalização do gel higroscópico, como verificado também por Hasparyk (2005).

Na Figura 37 (b) pode-se notar a presença generalizada de gel na forma gretada no poro da argamassa "D", forma descrita por Valduga (2004), assim como fissuras formadas pelo processo de expansão do gel, enquanto na Figura 37 (c) é possível observar a presença de gel exsudado nos poros superficiais da barra de argamassa. A formação do gel pode estar relacionada à maior presença de álcalis cálcio no agregado.

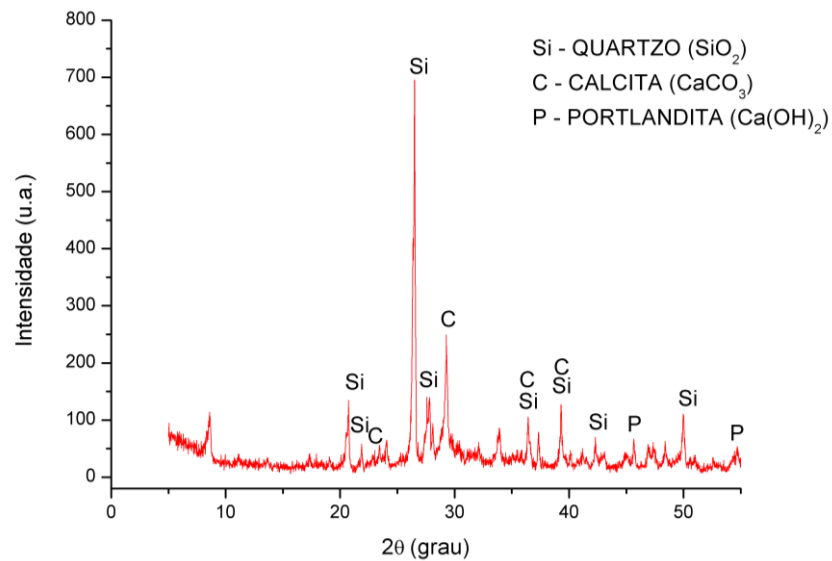
Figura 37 - a) Presença de gel cristalizado com formação de fissuras. b) Presença generalizada de gel gretado em poro da argamassa com presença do agregado “D” e formação de fissuras. c) Exsudação do gel higroscópico em poro superficial.



Fonte: o Autor.

Para a argamassa com agregados da pedra “D” verificou-se, por meio de difratometria de raios X, fases como quartzo, calcita e portlandita. O difratograma da argamassa está representado na Figura 38.

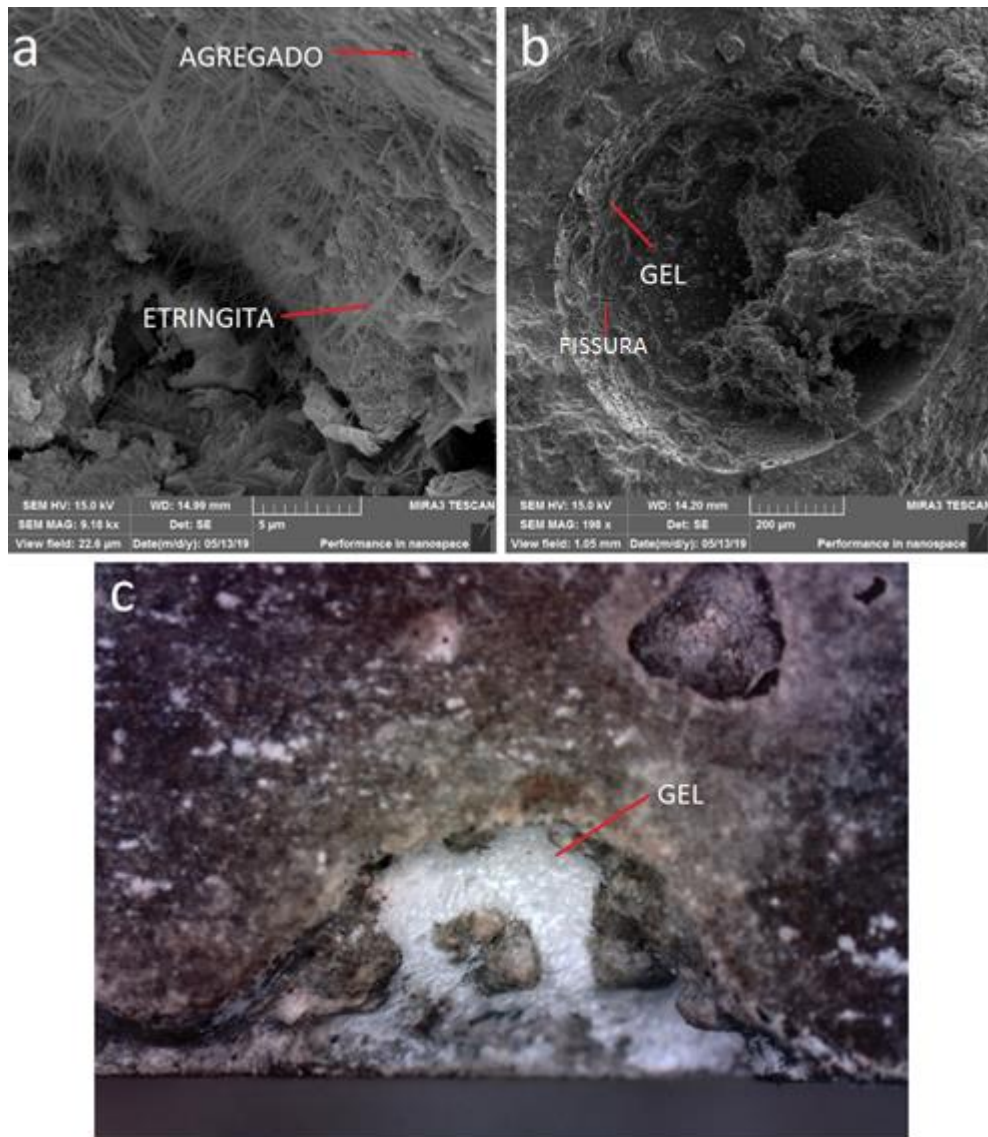
Figura 38 - Difratoograma de raio X da argamassa com agregado da pedraira "D".



Fonte: o Autor.

Para o agregado "F" pode-se notar na microscopia a presença de cristais de etringita formados devido ao ataque interno por sulfatos, os quais estão presentes tanto na pasta de cimento endurecida quanto na própria superfície do agregado, como demonstrado na Figura 39 (a). Podemos afirmar que esses cristais se originaram devido ao ataque interno por sulfatos, já que foram encontrados de forma generalizada na matriz cimentícia e pelo fato do agregado "F" apresentar o sulfeto calcopirita em sua composição.

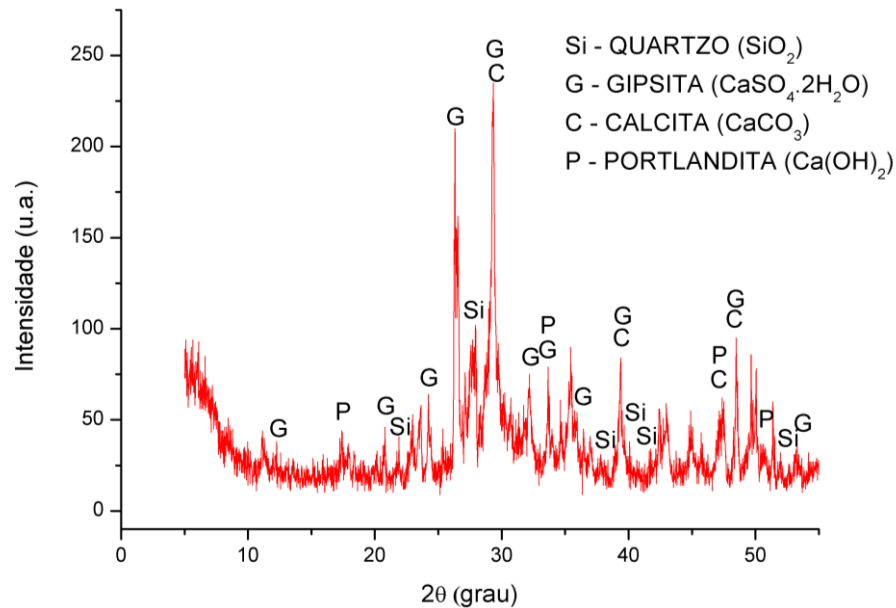
Figura 39 - a) Presença generalizada de cristais de etringita formadas sobre o próprio agregado “F”.  
 b) Presença generalizada de gel em poro da argamassa com presença do agregado “F”. c) Gel exsudado na região periférica da barra de argamassa.



Fonte: o Autor.

A difratometria da argamassa com o agregado da pedra “F” apresentou fases de quartzo, calcita, portlandita e gipsita. Vale ressaltar novamente que o agregado “F” apresenta calcopirita em sua composição, como demonstrado na Figura 24, podendo-se afirmar que a gipsita encontrada na argamassa é proveniente do ataque interno por sulfatos. Também pode-se observar halos amorfos próximos a picos de quartzo, mostrando que esse contém sílica amorfa e, assim como notado por meio de microscopia, propiciou a formação de gel higroscópico. O difratograma da argamassa contendo agregado da pedra “F” é representado na Figura 40.

Figura 40 - Difratograma de raio X da argamassa com agregado da pedra "F".



Fonte: o Autor.

A Tabela 8 mostra o resultado do ensaio de fluorescência de raios X realizado com a barra de argamassa com agregado "F", após os 60 dias de cura. A porcentagem de óxidos de ferro encontrada é de 5,97%, enquanto a média desse mesmo óxido nas demais barras foi de 3,28%. Pode-se perceber que o óxido de ferro, presente em maior proporção na composição mineralógica do agregado "F" (Tabela 4 e Tabela 5), aumenta também a proporção de óxidos de ferro na matriz cimentícia em geral. A maior presença de ferro na composição química desses agregados e, conseqüentemente na matriz cimentícia, juntamente com a presença de calcopirita no agregado, permitiu a catalisação das reações de formação de cristais provenientes do /SA, devido à maior difusão de íons ferro no interior dos poros da argamassa.

Tabela 8 - Caracterização química da argamassa "F" por fluorescências de raios X (%).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>
34,10	8,10	0,93	31,40	4,66	0,59	5,97	3,40	9,31

Fonte: o Autor.

Esse aumento no teor de ferro na matriz cimentícia também foi observado para o agregado "D", que apresenta o segundo maior teor de ferro na composição mineralógica (Tabela 4 e Tabela 5), entre os agregados estudados. Os valores obtidos por meio de FRX estão apresentados na Tabela 9. Como pode-se notar, a argamassa

com agregado “D” apresenta um teor de óxido de ferro de 4,91%, superior à média de 3,28% das demais argamassas. Como esse agregado não apresenta sulfetos, acabou não apresentando a formação de cristais devido à *ISA*. Contudo, pode-se observar que, quanto maior o teor de ferro no agregado, maior o teor de ferro na matriz cimentícia.

Tabela 9 - Caracterização química da argamassa “D” por fluorescências de raios X (%).

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
43,40	7,73	1,96	23,90	5,26	0,54	4,91	3,30	8,54

Fonte: o Autor.

Observa-se na Figura 39 (b), a grande presença de gel devido à reação álcali-agregado no interior do poro da argamassa com agregado “F”, assim como microfissuras geradas pela expansão do mesmo. Esse gel originou-se pelo fato de o agregado conter sílica não cristalizada e teores mais elevado de álcalis de cálcio, quando comparado com os demais agregados. Nota-se também na Figura 39 (c), a exsudação de gel para o exterior da barra de argamassa, por meio de microscópio óptico, reforçando o fato da ocorrência de gel higroscópico.

Observou-se por meio de FRX (Tabela 10 e Tabela 11), que o aumento dos teores de cálcio e sódio nos agregados não levou a um conseqüente aumento nos teores desses compostos na matriz cimentícia. Esse processo ocorreu apenas com o ferro, como citado anteriormente. Porém, por meio de microscopia, notou-se que os agregados com as maiores porcentagens de álcalis cálcio e sódio, foram os que apresentaram formação de gel em contato com cimento (Tabela 4 e Tabela 5).

A maior presença de álcalis, na própria estrutura dos agregados, juntamente com a presença de sílica amorfa, permitiu um aumento na potencialização de formação do gel nos agregados “A”, “B”, “C”, “D” e “F”. Diferentemente do ferro, os íons álcalis (Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup>) desses agregados não sofreram difusão nos poros da matriz cimentícia, permanecendo na própria estrutura do agregado e favorecendo a formação de gel.



Tabela 10 - Caracterização química da argamassa por fluorescências de raios X (%).

<b>Pedreira</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
<b>REF</b>	44,70	3,21	0,47	31,10	4,59	0,66	2,36	2,65	10,00
<b>A</b>	35,90	6,89	1,52	30,70	5,56	0,60	2,40	2,32	13,50
<b>B</b>	38,00	6,69	1,39	30,80	5,04	0,66	2,59	2,70	11,80
<b>C</b>	37,80	7,03	1,83	33,10	5,31	0,64	2,46	2,69	8,83
<b>D</b>	43,40	7,73	1,96	23,90	5,26	0,54	4,91	3,30	8,54
<b>E</b>	46,30	8,77	4,45	22,10	5,14	0,61	2,29	1,71	8,44
<b>F</b>	34,10	8,10	0,93	31,40	4,66	0,59	5,97	3,40	9,31

Fonte: o Autor.

Tabela 11 - Caracterização química elementar da argamassa por fluorescências de raios X (%).

<b>Pedreira</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>C</b>
<b>REF</b>	18,4	1,52	0,33	18,4	3,1	0,22	1,29	1,44	2,48
<b>A</b>	15,1	3,32	1,1	18,8	3,82	0,21	1,37	1,28	3,40
<b>B</b>	15,7	3,17	0,98	18,3	3,42	0,22	1,43	1,47	2,94
<b>C</b>	15,3	3,27	1,26	19	3,55	0,21	1,3	1,44	2,17
<b>D</b>	18,2	3,72	1,41	14,6	3,62	0,19	2,81	1,83	2,15
<b>E</b>	19,8	4,3	3,27	13,7	3,58	0,22	1,35	0,96	2,15
<b>F</b>	14,1	3,84	0,66	18,9	3,16	0,2	3,31	1,85	2,33

Fonte: o Autor.

Para facilitar o entendimento da formação de cristais e gel no interior das barras de argamassa, na Tabela 12 é apresentado um resumo das manifestações patológicas observadas por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 12 - Tabela resumo de manifestações patológicas observadas por meio de microscopia, resultantes de reação álcali-agregado e ataque interno por sulfatos.

<b>Pedreira</b>	<b>Presença de gel</b>	<b>Presença de cristais neoformados devido à ISA</b>
<b>REF</b>	Não	Não
<b>A</b>	Sim	Não
<b>B</b>	Sim	Não
<b>C</b>	Sim	Não
<b>D</b>	Sim	Não
<b>E</b>	Não	Não
<b>F</b>	Sim	Sim

Fonte: o Autor.

## 7 CONCLUSÕES

A composição mineralógica dos agregados das principais pedreiras utilizadas na região dos Campos Gerais, no Paraná, assim como a interação destes agregados em contato com o cimento, foram analisadas neste trabalho, permitindo assim uma caracterização das mesmas. Dos 7 (sete) agregados estudados, 5 (cinco) se apresentaram reativos à reação álcali-agregado ou ataque interno por sulfatos, de forma combinada ou isolada, ou seja, aproximadamente 70% das pedreiras analisadas.

Os agregados "A", "B", "C", "D" e "F" se mostraram reativos quanto à reação álcali-agregado. Esses agregados apresentaram porcentagem de sódio maior que 5% ou de cálcio maior que 7% na sua composição, apresentando gel em diversos pontos da argamassa como visualizado na microscopia. Quanto ao ataque interno por sulfatos, os agregados da pedreira "F" se mostraram deletérios em contato com o cimento, ou seja, formaram cristais expansíveis no interior das barras de argamassa em decorrência ao ataque interno por sulfatos. A formação dos cristais ocorreu devido à presença de calcopirita e de ferro na composição química do agregado.

Os agregados Referência e da pedreira "E" não apresentaram formação de gel nem de cristais em suas barras. Isso se deve à menores quantidades de sílica amorfa e aos menores teores de cálcio e sódio nos agregados, e por não apresentarem sulfetos em sua composição química. A Tabela 13 mostra, em resumo, os agregados e suas respectivas reatividades em contato com a pasta de cimento.

Tabela 13 - Resumo das reatividades observadas em cada um dos agregados estudados.

<b>Agregado</b>	<b>Reação álcali-agregado</b>	<b>Ataque interno por sulfatos</b>
<b>REF</b>	Não	Não
<b>A</b>	Sim	Não
<b>B</b>	Sim	Não
<b>C</b>	Sim	Não
<b>D</b>	Sim	Não
<b>E</b>	Não	Não
<b>F</b>	Sim	Sim

Fonte: o Autor.

O agregado Referência se mostrou não reativo nas expansões das barras de argamassa, e na microscopia acabou não apresentando gel nem cristais em sua estrutura. A não formação do gel se deve ao fato desse agregado não apresentar halos amorfos, como demonstrado em seu DRX (Figura 18), assim como a baixa concentração de álcalis em sua composição. Já os cristais de etringita e gipsita, devido ao ataque interno por sulfatos, não se formaram pois o agregado não apresenta sulfetos em sua composição.

Pode-se observar que nem somente as barras que apresentaram expansões maiores que os limites determinado pela ASTM continham gel em sua estrutura, como é o caso dos prismas de argamassa das pedreiras “A”, “B” e “C”, que apresentaram expansões aos 16 dias de 0,06%, 0,08% e 0,04%, respectivamente. Mesmo apresentando expansões menores que a expansão limite da ASTM, observou-se uma grande quantidade de gel nos poros e matriz cimentícia das barras desses agregados. Vale ressaltar que de acordo com os limites expostos por Stark et. al (1993), o agregado A chegou a expansões próximas ao limite, enquanto o agregado B demonstrou-se reativo.

A formação do gel, no caso dessas amostras, deve-se ao fato da presença de sílica amorfa e da maior concentração de álcalis, como o sódio, na composição química dos agregados, sendo maior que 5% a concentração desse elemento nos agregados “A”, “B” e “C”.

Quanto à formação de cristais, não se verificou nas microscopias dos agregados “A” e “B” a presença de etringita ou gipsita provenientes do ataque interno por sulfatos. Vale ressaltar que na difratometria da argamassa confeccionada com o agregado da pedreira “A” foi observada a presença de fases de gipsita, porém o agregado “A” não apresentou sulfetos na sua composição mineralógica e, como já dito, não foram observados cristais na microscopia da barra de argamassa, não permitindo assim concluir sobre a reatividade do agregado quanto ao ISA, havendo ainda a hipótese de que o DRX do agregado “A” não tenha identificado as fases de sulfetos devido a seus percentuais na amostra.

Já para o agregado “C”, observaram-se alguns cristais em pontos esparsos da matriz cimentícia. Nas composições químicas dos agregados “A”, “B” e “C” não se observaram sulfetos, levando-se à conclusão que esses cristais formaram-se na argamassa do agregado “C” devido ao processo natural de hidratação do cimento, e não devido ao ataque interno por sulfatos.

Os agregados “D” e “F” foram os que se apresentaram mais reativos em contato com o cimento, de acordo com a expansão das respectivas barras. Pode-se perceber que ambos os agregados possuem as maiores concentrações de cálcio em sua composição química (teores maiores que 7%) e expansões aos 14 dias maiores que 0,08% e aos 16 dias maiores que 0,1%. Na microscopia também foi possível visualizar a formação generalizada de gel nas barras de ambos os agregados.

Quanto ao processo de formação de cristais devido ao *ISA*, os dois agregados acabaram formando grande quantidade de cristais na matriz cimentícia, que levaram à formação de fissuras. Os cristais encontrados na matriz das argamassas com agregado “D” são provenientes da cristalização do gel higroscópico da RAA, enquanto que os cristais encontrados na argamassa com o agregado “F” são cristais de gipsita formados devido à presença de calcopirita na rocha, como demonstrado pelos ensaios de difratometria da rocha e da argamassa.

Vale ressaltar que as argamassas com os agregados de maiores teores de ferro em sua composição mineralógica (agregados “D” e “F”), apresentaram também maior presença de ferro na matriz cimentícia, processo ligado à difusão de íon ferro no interior das barras. Esse processo pode ampliar a formação de cristais provenientes do ataque interno por sulfatos, como citado por Aguado (1996).

Por último, o agregado “E”, que apresentava valores menores de concentrações de cálcio e sódio, em comparação aos outros agregados, acabou não apresentando gel na microscopia, mesmo indicando uma expansão de 0,1% aos 16 dias, ou seja, no limite estabelecido pela norma ASTM. Essas informações levam a afirmar que as concentrações de cálcio e sódio presentes no agregado podem influenciar na formação do gel, já que são álcalis que podem entrar na composição formadora desse material. Outro fator que levou esse agregado a não apresentar formação de gel é a baixa quantidade de halos amorfos no DRX (Figura 23), mostrando que esse agregado apresenta mais fases cristalizadas de sílica. Também não houve presença de cristais provenientes de *ISA* nas microscopias das barras de argamassa, já que o agregado não apresentou sulfetos em sua composição química.

## 8 SUGESTÕES TÉCNICAS E DE TRABALHOS FUTUROS

Percebendo-se a evolução de problemas relacionados ao ataque internos por sulfatos e reação álcali-agregado, se observa que no passado diversas obras foram realizadas com o uso desses agregados sem qualquer preocupação, tanto na cidade de Ponta Grossa como em cidades vizinhas.

Deve-se então, no presente, se atentar ao uso de instrumentação e acompanhamento de fenômenos ligados a expansão do concreto, tanto de obras antigas, quanto de obras que estejam sendo executadas com os agregados regionais, já que pôde-se comprovar que a grande maioria dos agregados na região dos Campos Gerais podem se tornar deletérios ao concreto em condições propícias.

Já para obras futuras, recomenda-se um estudo prévio do agregado e, se necessário, o uso de metodologias que identifiquem e inibam reações ligadas à RAA e *ISA*. Deve-se salientar também que com os resultados deste trabalho, será possível o desenvolvimento de metodologias e tecnologias que possam mitigar os processos de RAA e *ISA* em trabalhos futuros, utilizando-os como base para o estudo.

Sugere-se ainda, em trabalhos futuros, a realização de estudos para a definição das concentrações de álcalis nos agregados, como sódio, potássio e cálcio, que possam acelerar ou retardar o processo de formação do gel higroscópico devido à reação álcali-agregado.

## 9 REFERÊNCIAS

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

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilo-minerais por difração de raios X. **Cerâmica**. vol. 48, nº305, p. 34-37, 2002.

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

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 221, IR-98. **State-of-the-art: Report on Alkali-aggregate reactivity**. Farmington Hills, Michigan, p. 1-31, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 150: **Standard specification for Portland cement**. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 1260: **Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**. West Conshohocken, 2014.

ANTUNES, E. **Efeitos estruturais das reações químicas expansivas no betão**. 2010. 181 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Instituto Superior Técnico, 2010.

ARAUJO, A. G. de M. As rochas silicosas como matéria-prima para o homem pré-histórico: variedades, definições e conceitos. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**. São Paulo. v.1, p.105-111. 1991.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-1 Agregados - Reatividade álcali-agregado** - Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial

e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

\_\_\_\_\_. **NBR 7211 Agregado para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 7251 Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária**. Rio de Janeiro: ABNT, 1982.

\_\_\_\_\_. **NBR 9776 Agregados - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 248 Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 30 Agregado miúdo - Determinação da absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 46 Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 micrometro, por lavagem**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ATAHAN, H.; DIKME, D. Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. **Construction and Building Materials**, vol. 25, p. 3450-3457, 2011.

AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenees, Spain. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 9, p. 1223–1235, 1998.

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

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

BICZOK, I. **Corrosion y proteccion del hormigon**. Bilbao: Ediciones Urmo. p. 275-280. 1976.

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

BRAGANÇA, M. D. G. P. **Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por espectroscopia de impedância eletroquímica.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

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

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

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Ed. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMPANER, V. P. **O carvão no município de Figueira/PR: da mineração à utilização.** Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2005.

CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model. **Cement and Concrete Research.** v. 26, nº. 7, p. 993-998, 1996.

CENTURIONE, S. L.; KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F. Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., 2003, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa, p. 2171-2181, 2003.

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



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

COUTO, T. A. **Reação Álcali-Agregado**: Estudo do Fenômeno em Rochas Silicosas. 2008, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

COUTO, T. A. **Reação Álcali-Agregado**: Estudo do Fenômeno em Rochas Silicosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Escola de Engenharia de Goiás. 2008, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

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

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

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Ed. 1. v. 1. Rio de Janeiro: Editora da Universidade de São Paulo. 1969.

Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte. **Norma 090-ES -Patologias de Concreto – Especificação de Serviço**. Rio de Janeiro, 2006.

DIAMOND, S. **A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms – 1**. Alkalies in cements and in concrete pore solutions. *Cement and Concret Research*, v. 5, 1975.

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

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

FERRARIS, C.F. **Alkali-silica Reaction and High Performance Concrete**. Disponível em : <[https://ws680.nist.gov/publication/get\\_pdf.cfm?pub\\_id=916626](https://ws680.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=916626)>. Acesso em: 18 de janeiro de 2019.

FIGUERÔA, J.P.; ANDRADE, T. **O ataque da Reação Álcali Agregado sobre as estruturas de Concreto**: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de pontes e edifícios na Região Metropolitana do Recife. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2007.

FILHO, J. H.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**. vol. 61, p. 168-177, 2015.

FILHO, L.C.P. da. S. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1994.

FORADADA, J. oS. **Envejecimiento de presas por reacciones expansivas em hormigón**. Minor thesis. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2005.

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

GIULIANO, W.S. **Caracterização de opala do Rio Grande do Sul por MET, MEV e DRX**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

GLASSER, F. P. **Chemistry of the Alkali-Aggregate Reaction**. In: SWAMY, R. N. The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Glasgow, London: Blackie / New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

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

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

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

GOMIDES, M. J *et al.* **Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto**. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE GRANDES BARRAGENS, 26., 2005, Porto Alegre. Disponível em: <<http://engipapers.com.br/artigos/00124DUSU2005.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2018.

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

HAGERMAN, T. **Chemical Reactions Involving Aggregate**: Discussion. pp 783 – 784. In: CHEMISTRY OF CEMENT: PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2, 1960, Washington.

HASPARYK, N. P. *et al.* **Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos**. 15a. Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales. Santa Fé – Argentina, 2003.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005, 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

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

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

HOLANDA, M. J. O. **Técnicas preventivas e de recuperação de estruturas de concreto**. 2015, 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2015.

HOWIE, R. A.. **Minerais**: Constituintes das Rochas. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1992.

KIFURRI, M. V. **A recuperação da barragem do Rio Descoberto**. RECUPERAR. Maio /Junho, 2003. Disponível em: <<http://www.rogertec.com.br/artigos/barragemriodescoberto.pdf>> Acessado em novembro de 2018.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Ed 23. Bookman: Porto Alegre, 2012.

LIMA, A. L. C. **Influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado Profissional) – Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

LOPES, L. E. **Modelagem Mecânica e Numérica da Reação Álcali Agregado com Aplicação a Barragens de Concreto**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

LUGG, A; PROBERT, D. 'Mundic'-type problems: a building material catastrophe. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 6, p. 467-474, 1996.

MARAGHECHI, H. **Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure**. The Pennsylvania State University, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Ed. Pini, 2008.

MIZUMOTO, C. **Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes**. 2009. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

MONTENY, J.; VINCKE, E.; BEELDENS, A.; DE BELIE, N.; TAERWE, L.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 623- 634, 2000.

MOURA, A. C. **Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas**. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2012.

MUNHOZ, F. A. da C. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silíca e álcali-silicato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

NAVARRO, G. R. B. ZANARDO, A. MONTIBELLER, C. C., LEME T. G. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Prof. Dr. Heinz Ebert. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Sulfetos**. 2017. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/03/Museu-HE-PIRITA.pdf>> Acesso em 30 de abril de 2019.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Ed. 5. Bookman Editora, 2016.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução de Salvador Eugenio Giammusso. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997, p. 827.

OLIVEIRA, I. **Reacción sulfáticas interna en presas de hormigón: cinética Del comportamiento**. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2011.

PAZETO, A. de A.; ARTUR, A. C. Correlação entre comportamento tecnológico e propriedades petrográficas das rochas ornamentais silicáticas branco galaxy, ocre itabira e diamante negro. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Geociências e Ciências Exatas/IGCE. **Geociências**, v. 34, n. 4, p. 828-847, 2015.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 2018, 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PEREIRA, E. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2015, 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEREIRA, H.S.; VITTI, G.C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.22, n.2, p.317-322, 2004.

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A. de. **Efeito da adição de pirita e Nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em pasta de Cimento Portland**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2016.

PONCE, J. M.; BATIC, O. R. Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**. v. 36, n. 6, p. 1148-1156, 2006.

POOLE, A. B. **Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete**. In: SWAMY, R. N. (Ed.). *The alkali-silica reaction in concrete*. Glasgow: Blackie and Son, p. 16-44, 1992.

PRISZKULNIK, S. Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado, ISAIA, GC (Ed.), **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 2, p. 1017-1071, 2005.

PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 23, p. 365-381, 1990.

PYE, K.; MILLER, J. A. Chemical and biochemical weathering of pyritic mudrocks in a shale embankment. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 23, p. 365-381, 1990.

RAJABIPOUR, F. *et al.* Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 130-146, 2015.

RIMSTIDT, D.; VAUGHAN, D. J. **Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism** Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 67, n. 5. p. 873–880, 2003.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - a review. **Construction and Building Materials**, p. 2060-2071, 2010.

SILVA, G. A. da. **Recuperação de Blocos de Coroamento Afetados pela Reação Álcali-Agregado**. 2007, 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Católica de Pernambuco, Pernambuco, 2007.a.

SILVA, P. N. **Reação álcali-agregado nas usinas hidrelétricas do complexo Paulo Afonso/CHESF: Influência das reações nas propriedades do concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.b.

SOBRAL, H. S. **Durabilidade dos concretos**. Associação brasileira de cimento Portland. São Paulo. 1990.

STANTON, T.E. **Expansion of Concrete Through Reaction between Cement and Aggregate**. **Proceedings of the American Society of Civil Engineers**. v.1. p. 1781-1811, 1940.

STARK, D.; MORGAN, B., OKAMOTO, P.; DIAMOND, S. S. **Eliminating or minimizing alkali-silica reactivity**. Strategic Highway Research Program. Washington, DC, p. 1-266, 1993.

TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 48, n. 12, p. 2669–2678, 1984.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. Londres: Thomas Telford, 1997.

TESSMANN, Camila Sieburger. **Importância do binômio design e engenharia no beneficiamento de rejeito mineral de opala e ágata na produção de camafeus por usinagem CNC**. Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

ULM, F. J. O. Thermo-Chemo-Mechanics of ASR Expansion in Concrete Structures. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 126, n. 3, p. 233-242, 2010.

VALDUGA, L.; PAULON, V. A. Reação Álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 46., 2004, Florianópolis. **Anais** do 46° CBC, 2004. v. 1. p. 143-152.

VEIGA, F. N.; GONÇALVES, I. N.; ANDRADE, N. P. H. Microscopia Eletrônica de Varredura de Géis Provenientes de Usinas Hidroelétricas. In: SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURA DE CONCRETO, 1997, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Comitê Brasileiro de Barragens, Furnas Centrais Elétricas, 1997, p. 69-79.

WERITZ, F.; TAFTE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. **Constructon and Building Materials**, v. 23, p. 275 – 283, 2009.

WICANDER, R; MONROE, J. S. **Fundamentos de Geologia**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 507 p.

YSHIBA, J. K. Modelos de desempenho de pavimentos da região de basalto do Paraná. In: ENCONTRO GEOTÉCNICO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – ENGEOPAR, 1., 2003. UEM, Maringá, **Anais...** Maringá, 2003.

ZHOU, Q.; HILL, J.; BYARS, E. A.; CRIPPS, J. C.; LYNSDALE, C. J.; SHARP, J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v.36, p.160-170, 2006.