

Conceitos essenciais sobre Patologias em Estruturas de Concreto

Conteudista:

Rogério Calazans Verly

Brasília, agosto de 2022.

Conceitos essenciais sobre Patologias em Estruturas de Concreto

Módulo 4

Causas químicas

Conforme estabelece O Art. 11 da INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 03/DNIT SEDE, DE 1º DE ABRIL DE 2022, o servidor que optar por receber a GECC relativa à elaboração de material didático cede, tacitamente e em caráter irrevogável, a titularidade dos direitos patrimoniais relativos aos materiais produzidos em decorrência dessa percepção. Desta forma, tendo em vista o contido no Processo nº 50600.021235/2022-68, o DNIT poderá revisar o material cedido, adaptá-lo e utilizá-lo livremente em outros eventos que venha a promover, bem como o ceder a outros órgãos e entidades federais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Causas químicas da deterioração do concreto: hidrólise e lixiviação.....	1
Figura 2 - Estalactites de carbonato de cálcio (eflorescência).	2
Figura 3 - Destaque das reações de troca catiônica.	3
Figura 4 - Reações dos compostos hidratados do cimento com sulfato.	8
Figura 5 - Implicações da cura térmica nas reações dos sulfatos.	9
Figura 6 - Tipos de reação álcali-agregado - RAA.....	10
Figura 7 - Fases da RAA, com a formação do gel expansivo e posterior saturação e expansão.....	11
Figura 8 - Ponte da direita mais nova e com maior incidência de corrosão de armadura.	12
Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo da corrosão eletroquímica.	13
Figura 10 - Principais características das regiões anódica e catódica.	13

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO.....	1
2	HIDRÓLISE E LIXIVIAÇÃO	2
3	REAÇÕES DE TROCA CATIONICA	3
3.1	FORMAÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS	3
3.2	FORMAÇÃO DE SAIS DE CÁLCIO INSOLÚVEIS E NÃO EXPANSIVOS	5
3.3	ATAQUES QUÍMICOS CONTENDO SAIS DE MAGNÉSIO	5
4	FORMAÇÃO DE PRODUTOS EXPANSIVOS.....	6
4.1	ATAQUE POR SULFATOS.....	6
4.2	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO - RAA	9
4.3	CORROSÃO DE ARMADURA.....	11
5	REFERÊNCIAS.....	15

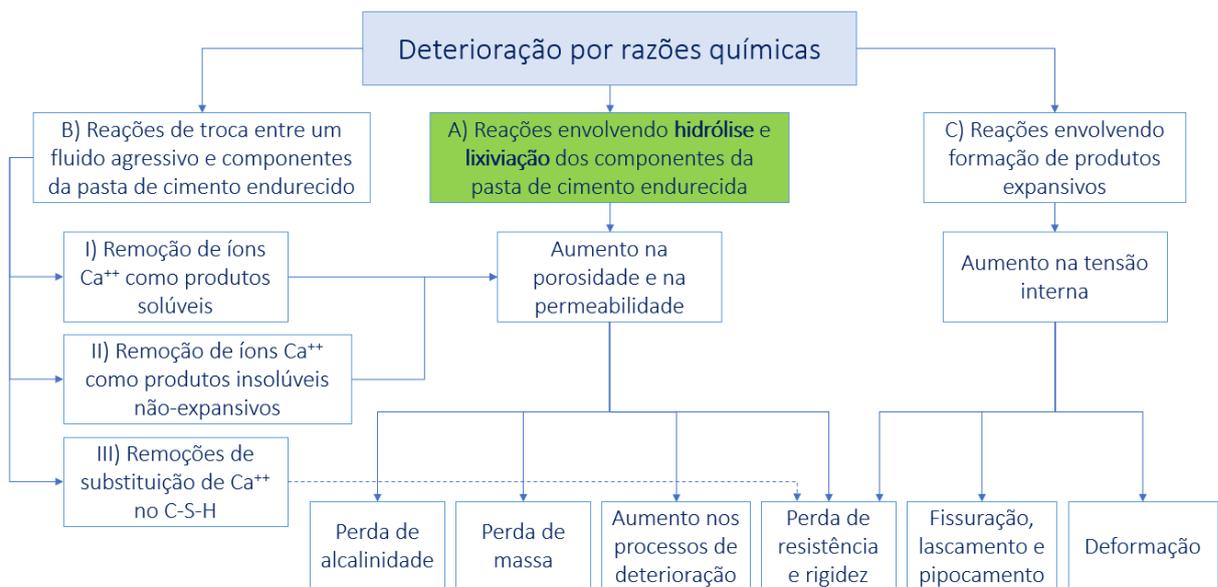
1. APRESENTAÇÃO

Dando continuidade ao estudo das manifestações patológicas em estruturas de concreto, este módulo se dedica a apresentar as **principais manifestações provocadas por causas químicas**.

Convém reiterar que a **divisão** em causas físicas e químicas **não ocorre na prática**, uma vez que a deterioração do concreto ocorre pela **colaboração simultânea dessas causas**, de forma que o resultado de um fenômeno físico pode abrir caminho para outros processos, inclusive químicos. Um exemplo é a ocorrência de fissuras com abertura exagerada, que abrem caminho para a instalação do processo de corrosão das armaduras ou para a entrada de sulfatos no interior do concreto.

Assim como feito para as causas físicas, as causas químicas também serão estruturadas em um organograma (Figura 1). Em destaque estão as **reações envolvendo a hidrólise e a lixiviação de componentes da pasta de cimento**, assunto tratado no próximo item.

Figura 1 - Causas químicas da deterioração do concreto: hidrólise e lixiviação.



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2008).

2. HIDRÓLISE E LIXIVIAÇÃO

As águas encontradas na natureza, em lagos, rios ou subterrâneas, contêm alguma quantidade de íons combinados. Já as águas da condensação da **neblina ou da chuva** contêm **pouco ou nenhum íon de cálcio**, de forma que, ao entrarem em contato com a pasta de cimento hidratada, tendem a **hidrolisar ou dissolver os produtos que contêm cálcio**. O hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 - é o produto da pasta de cimento de maior suscetibilidade à **hidrólise**, tendo em vista sua elevada solubilidade à água pura. (Mehta e Monteiro, 2008)

Caso haja o estabelecimento de um fluxo constante de água ou percolação (infiltração com pressão), a **hidrólise** continua ao longo do tempo, propiciando que o material solubilizado seja carregado para fora do concreto. Essa movimentação é chamada de **lixiviação**. O produto lixiviado para fora do concreto **interage com o CO_2** existente na atmosfera, formando o carbonato de cálcio (camada branca na superfície do concreto). A Figura 2 mostra **estalactites de carbonato de cálcio** formadas após **o hidróxido de cálcio ser dissolvido e carregado para fora da laje**.

Figura 2 - Estalactites de carbonato de cálcio (eflorescência).



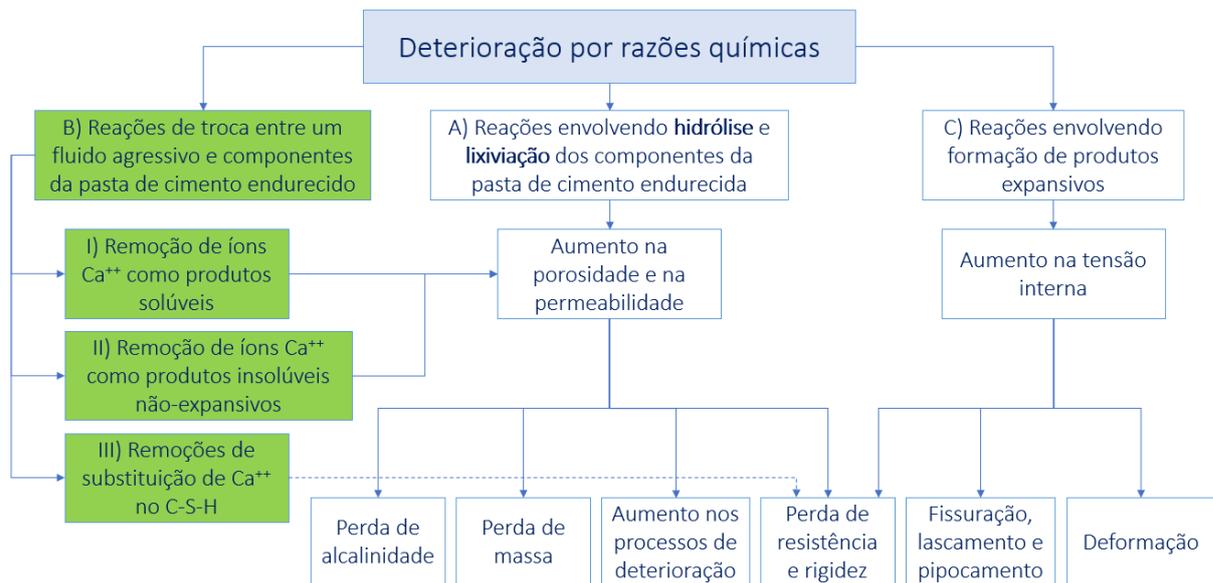
Fonte: Autor.

Muitas vezes esses termos se confundem, mas deve ficar claro que a **lixiviação é o processo de carrear o material dissolvido para fora do elemento de concreto**, e a **eflorescência é a formação de manchas e estalactites na superfície do elemento estrutural**. Este processo deixa o concreto mais poroso e suscetível ao acesso de elementos agressivos.

3. REAÇÕES DE TROCA CATIÔNICA

Soluções químicas agressivas podem ser encontradas em ambientes industriais, ou mesmo na natureza, e podem ocorrer **reações entre elas e os componentes da pasta de cimento hidratado**. A Figura 3 mostra os três tipos de reações deletérias possíveis de ocorrer por meio de troca catiônica (aumento da porosidade e permeabilidade ou perda da resistência e da rigidez).

Figura 3 - Destaque das reações de troca catiônica.

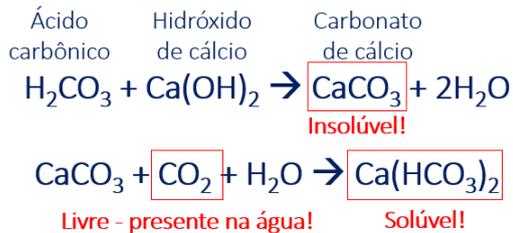


Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2008).

3.1 Formação de sais solúveis

Soluções ácidas podem ser encontradas em afluentes de indústrias químicas ou em produtos comuns no nosso dia a dia, como os refrigerantes, que

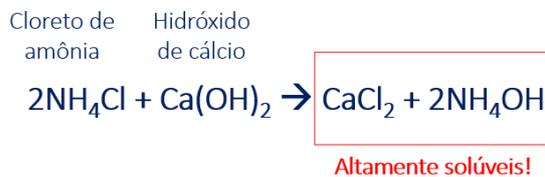
contêm ácido carbônico - H_2CO_3 . Ao entrarem em contato com os constituintes da pasta de cimento, são formados **sais solúveis de cálcio**, como mostrado na Equação 1.



Equação 1

Em um primeiro momento são formados **produtos insolúveis** (carbonato de cálcio). Na sequência, a disponibilidade de CO_2 na água, promove a **transformação do carbonato de cálcio em bicarbonato de cálcio, que é solúvel**. Essa situação mostra que uma avaliação mais ampla deve ser feita para o diagnóstico do problema.

Cloreto de **amônia e sulfato de amônia** são encontrados na indústria de fertilizantes e, **ao reagirem com o hidróxido de cálcio**, formam dois produtos altamente solúveis, que são o **cloreto de cálcio e o hidróxido de amônio** (Equação 2).



Equação 2

É oportuno lembrar o conteúdo do Módulo 2, quando foram apresentadas as reações de hidratação do cimento. Em números aproximados, a hidratação do C_3S resulta em 2/3 de C-S-H e 1/3 de Ca(OH)_2 . Considerando a **suscetibilidade do hidróxido de cálcio** em ser solubilizado e carreado, este produto se torna um **ponto de atenção** quando o assunto é **patologia de estruturas de concreto**.

3.2 Formação de sais de cálcio insolúveis e não expansivos

A exposição do concreto a animais e plantas em decomposição pode desencadear a **deterioração química do concreto**. O produto da reação entre o **hidróxido de cálcio e alguns ácidos**, como o húmico, pode resultar em **sais de cálcio não solúveis**. Como **não são produtos solúveis**, e também **não são expansíveis**, **podem não causar danos ao concreto ou deixá-lo mais poroso**. Esse tipo de reação se refere ao item II da Figura 3 (destacada em verde).

3.3 Ataques químicos contendo sais de magnésio

Os dois principais produtos de hidratação do cimento são o **silicato de cálcio hidratado (C-S-H)** e o **hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2** . Estes dois produtos são suscetíveis ao ataque de compostos formados por magnésio, como cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de magnésio (MgSO_4) e bicarbonato de magnésio - $\text{Mg(HCO}_3)_2$. Esses produtos podem ser encontrados em águas subterrâneas, marinhas ou em efluentes industriais.

O ataque acontece em duas frentes. Inicialmente o ataque ocorre sobre o carbonato de cálcio, formando **sais de cálcio solúveis que podem ser carreados** e deixar o concreto mais poroso, abrindo caminho para o acesso de produtos agressivos. Na sequência, o ataque se volta para o C-S-H, que tem seus íons de cálcio substituídos por íons de magnésio, resultando em **silicato de magnésio hidratado**. **A consequência é a perda da capacidade aglomerante, resultando em perda de resistência e rigidez, como indicado na Figura 3.**

Mais consequências do magnésio sobre o concreto serão vistas no tópico que tratará do ataque por sulfatos.

4. FORMAÇÃO DE PRODUTOS EXPANSIVOS

As reações que formam **produtos expansivos** no concreto podem resultar em **diferentes sintomas**. O aumento uniforme das dimensões do elemento estrutural pode provocar o surgimento de esforços adicionais nos elementos adjacentes, acompanhados ou não por deslocamentos inconvenientes ou abertura de fissuras. Também podem ocorrer problemas localizados, como o lascamento ou o surgimento de fissuras. Serão abordados os três principais fenômenos relacionados às reações químicas expansivas:

- **Ataque por sulfatos;**
- **Reação álcali-agregado; e**
- **Corrosão de armadura.**

4.1 Ataque por sulfatos

Os sulfatos podem ser encontrados em muitos locais que interagem com as estruturas de concreto, como em solos, águas subterrâneas e água do mar. Normalmente, os solos contêm pequenas quantidades e com baixa solubilidade, sendo inofensivo ao concreto.

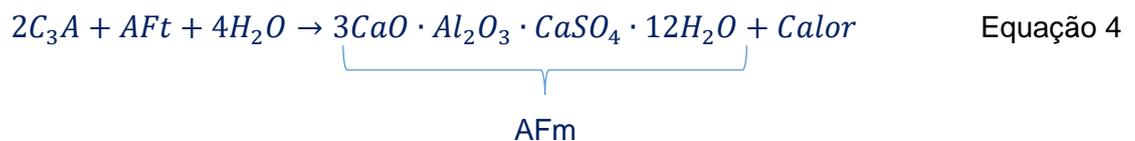
Porém, há algumas situações em que os sulfatos podem ser encontrados em **maiores concentrações**, como elencado a seguir (MEHTA e MONTEIRO, 2008):

- Sulfatos de magnésio, sódio e potássio em águas subterrâneas;
- Sulfato de amônia em terras e águas agrícolas;
- Ácido sulfúrico em efluentes de fornos e da indústria química; e
- Ácido sulfúrico também obtido pela decomposição de matéria orgânica (formação do gás H_2S) e posterior processamento por ação bacteriana.

As **reações envolvem os sulfatos e produtos de hidratação do cimento**, em especial o **hidróxido de cálcio** e as fases que contêm alumina. Nesse ponto convém recapitular o conteúdo apresentado no Módulo 2, sobre a hidratação

dos aluminatos. Como visto anteriormente, é adicionado gesso ao cimento para controlar a pega, dando tempo para que o concreto permaneça trabalhável antes que comece a ganhar resistência.

No módulo 2 foi explicado que a reação do C₃A com o sulfato de cálcio, na presença de água, forma a **etringita primária (AFt)**, como mostrado na Equação 3. Após o **consumo dos íons sulfato**, a concentração do C₃A volta a subir, deixando a **etringita instável**, a qual passa a ser a nova fonte de íons sulfato, formando o **monossulfato (AFm)** (Equação 4).

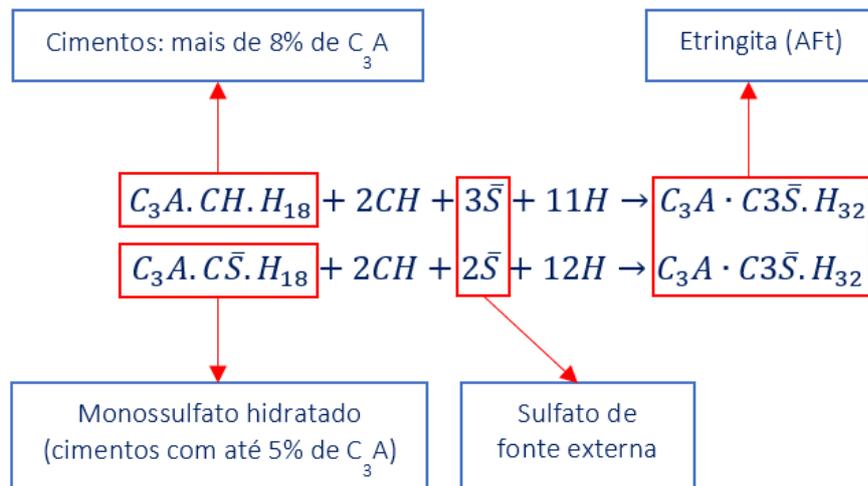


TOME NOTA

Caso a quantidade de C₃A presente no cimento seja elevada, a alumina ficará combinada na forma de C₃A.CH.H₁₈, que não contém sulfatos.

Posteriormente, quando **sulfatos de origem externa entram em contato com os produtos de hidratação**, os hidratos que contêm alumina na sua composição ficam instáveis e voltam a reagir, formando **etringita (AFt)**, como mostrado na Figura 4. **O resultado desse processo é a expansão do concreto, que pode provocar deformações e fissuras na estrutura.**

Figura 4 - Reações dos compostos hidratados do cimento com sulfato.



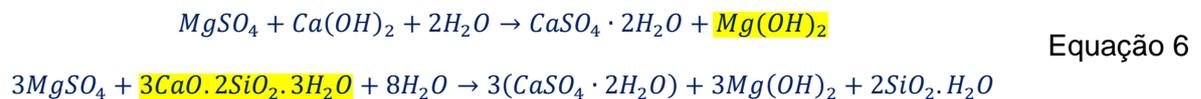
Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2008).

Além da formação da etringita, os sulfatos são responsáveis pela formação **gipsita**, situação que pode provocar **expansão, fissuração e perda da coesão**. Esse mecanismo varia de acordo com o tipo de cátion associado ao sulfato e às conseqüentes variações do pH ao longo do processo. **O pH elevado é essencial para a manutenção da estabilidade do C-S-H.**

Quando o ataque ocorre pelo sulfato de sódio, o produto resultante é o hidróxido de sódio, que garante o pH elevado e a estabilidade do sistema (Equação 5).



Já no caso do sulfato de magnésio, é formado o **hidróxido de magnésio**, produto insolúvel e reduz a alcalinidade do sistema, provocando a **instabilidade do C-S-H**, que passa a ser **atacado pelo sulfato de magnésio** (Equação 6).



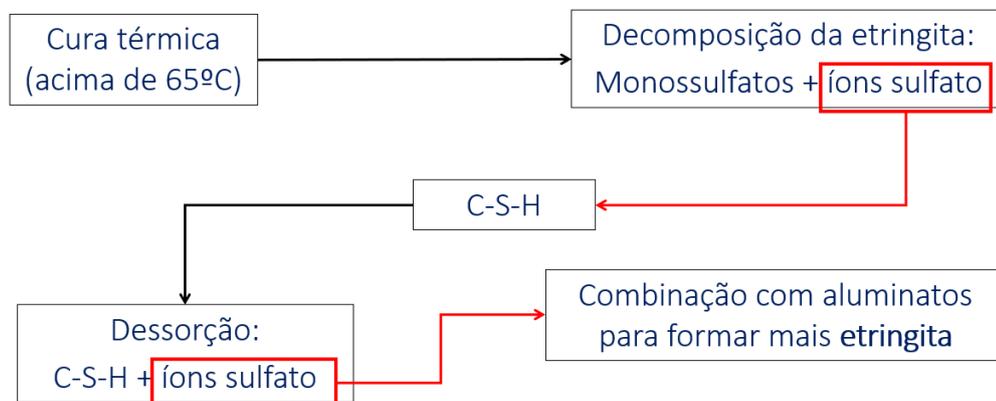
Dessa forma, o ataque por sulfato de magnésio é mais agressivo por provocar, além da expansão e fissuração, a perda da estabilidade do silicato de cálcio hidratado.

Os mecanismos de ataque por sulfatos foram apresentados neste item. Entretanto, cabe um comentário sobre a origem dos sulfatos que participam das reações. Como já informado no início do item, os sulfatos podem ser encontrados em

solos, águas subterrâneas e água do mar, ou seja, são advindos de fontes externas aos elementos estruturais de concreto.

Há um caso em que os sulfatos são fornecidos pelo próprio concreto, situação conhecida como **formação de etringita tardia**. A utilização de cura térmica deve ser feita de forma que a temperatura do concreto não ultrapasse 65 °C, acima da qual a etringita se torna instável, promovendo sua decomposição em monossulfatos (AFm) e em íons sulfato. Esses íons sulfato são adsorvidos pelo C-S-H, onde permanecem por tempo indeterminado até serem dissolvidos (processo de dessorção) (Figura 5).

Figura 5 - Implicações da cura térmica nas reações dos sulfatos.



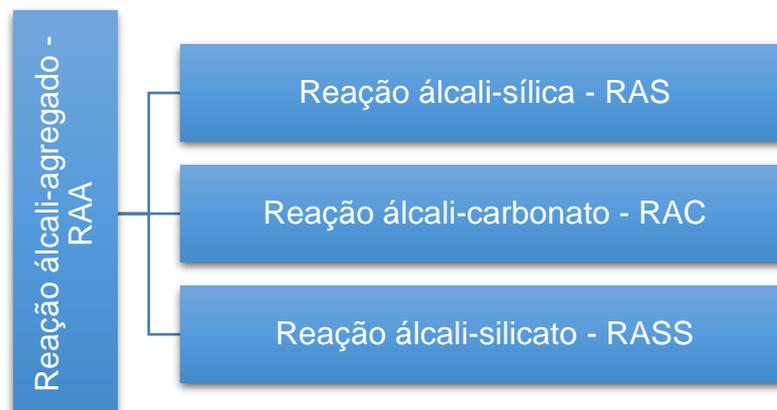
Fonte: Autor.

Os íons sulfato liberados pelo processo de dessorção passam a participar das reações mostradas na Figura 4, apresentando as mesmas consequências que o sulfato vindo de uma fonte externa. **Como este processo ocorre já durante a fase de uso da estrutura, é chamado de formação de etringita tardia.**

4.2 Reação álcali-agregado – RAA

Descoberta na década de 1940, o fenômeno pode ser **dividido em duas fases**. A **primeira** envolve a **reação química entre alguns constituintes dos agregados e os álcalis do cimento**, formando **produtos expansivos**, e a **segunda** envolve a **expansão desses produtos**. A depender da natureza dos agregados envolvidos, o fenômeno pode ser classificado em reação **álcali-silica**, **álcali-carbonato** ou **álcali-silicato**, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Tipos de reação álcali-agregado - RAA.



Fonte: Autor.

De acordo com Neto, Quitete, Battagin (2018), o tipo de reação que acomete as estruturas brasileiras é apenas a reação álcali-sílica. Dessa forma, este documento tratará apenas desse tipo de reação, que será denominada genericamente como RAA.

As reações químicas envolvem os **hidróxidos alcalinos** (sódio e potássio), presentes no cimento, e certas formas de **sílica presentes nos agregados** (sílica amorfa). Como resultado dessas reações, é formado um **gel expansivo, que na sequência é saturado e se expande**. (COUTO, 2008)

A intensidade da expansão depende da concentração, taxa de crescimento e das propriedades do gel, podendo provocar mais ou menos pressão interna no concreto. Caso a taxa de expansão seja baixa, as pressões podem ser dissipadas com a migração do gel pelos poros do agregado e do concreto. Caso a taxa seja elevada, a expansão pode provocar **danos nos elementos estruturais**.

Assim, como dito no início do item, o fenômeno pode ser dividido em duas fases: a primeira contempla a formação do gel expansivo (RAA em si) e a segunda contempla a expansão do gel, a qual necessita de água para ocorrer (Figura 7).

Figura 7 - Fases da RAA, com a formação do gel expansivo e posterior saturação e expansão.



Fonte: Autor.

4.3 Corrosão de armadura

As **condições de exposição** são um fator preponderante para o desempenho das estruturas de concreto armado frente aos agentes agressivos, como pôde ser observado nas demais manifestações patológicas. Na Figura 8 são mostrados os pilares de duas OAEs construídas em épocas diferentes. O pilar mostrado à esquerda (segundo plano) pertence a uma ponte rodoferroviária, construída entre os anos de 1969 e 1970. A OAE mostrada à direita (em primeiro plano) foi construída em meados da década de 1980. Embora estejam submetidas às mesmas condições de exposição, a ponte mais nova mostra um pior desempenho frente à corrosão das armaduras. (Verly, 2015)

Figura 8 - Ponte da direita mais nova e com maior incidência de corrosão de armadura.



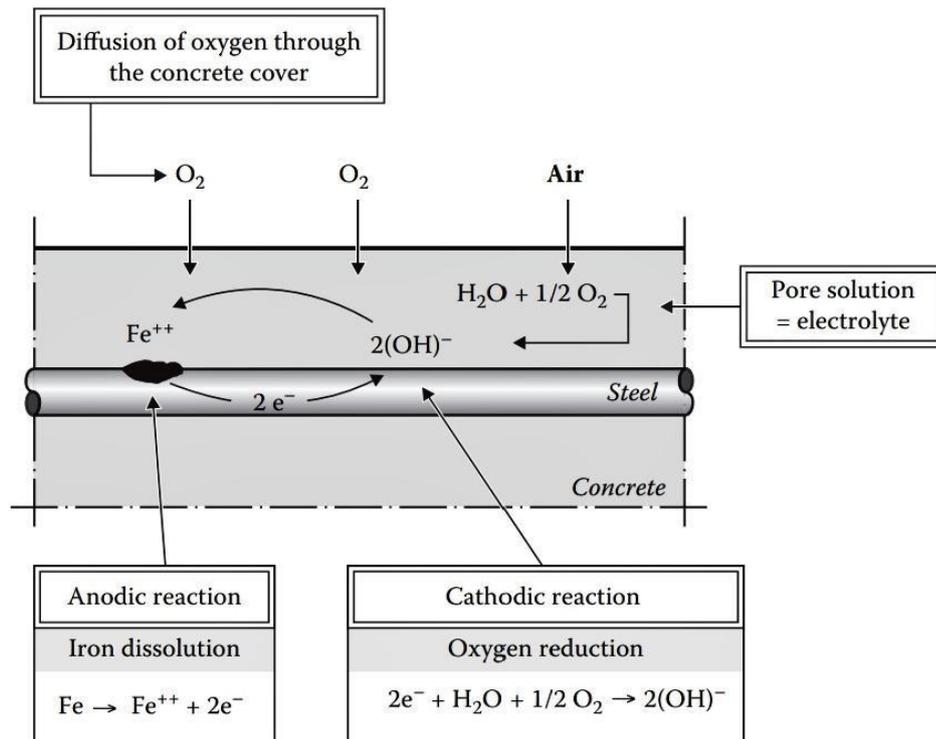
Fonte: Verly (2015).

A explicação para o fato de uma estrutura mais nova estar em piores condições que uma mais antiga pode residir em diversos aspectos, dentre eles podem ser elencados **o controle de qualidade, detalhamento, propriedade dos materiais (em especial o cimento)** etc. Neste item serão apresentados o mecanismo e os principais conceitos que envolvem a corrosão de armaduras das estruturas de concreto armado.

A corrosão eletroquímica pode atingir graus de deterioração bastante significativos, comprometendo as armaduras dos elementos estruturais e, por consequência, a segurança de toda estrutura. O mecanismo da corrosão eletroquímica de armadura requer três elementos: água, oxigênio e uma diferença de potencial (formação de uma pilha).

O processo se inicia pela ação de um agente oxidante que entra em contato com a superfície do metal e recebe elétrons desse metal, no caso, a armadura no interior dos elementos estruturais. Esses agentes oxidantes são o oxigênio e o hidrogênio, que utilizam os elétrons liberados pelo aço para promoverem a **reação de redução**, que ocorre na **região catódica** (cátodo), conforme mostrado na Figura 9. Os elétrons utilizados na reação de redução são resultado da **reação de oxidação**, que ocorre na **região anódica** (ânion). A oxidação do aço, com perda de elétrons, resulta na sua transformação em um cátion e posterior dissolução do metal (Fe^{++}) (Figura 9).

Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo da corrosão eletroquímica.



Fonte: Raupach e Büttner (2014).

Não há apenas uma região anódica e uma região catódica em uma barra de aço. Na prática, uma peça metálica contém várias pilhas eletroquímicas distribuídas aleatoriamente e formadas por diferentes motivos, dentre eles, a diferença de concentração de íons, regiões com diferentes níveis de tensão e o contato com metal de maior resistência à corrosão. Na Figura 10 são mostradas as principais características dos ânodos e dos cátodos.

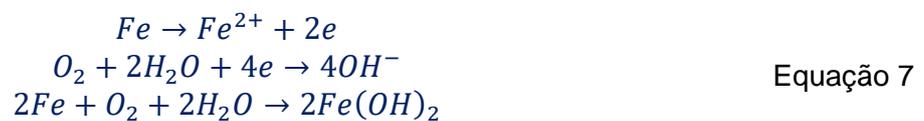
Figura 10 - Principais características das regiões anódica e catódica.

ÂNODO	CÁTODO
Reação de oxidação	Reação de redução
Ocorre a perda de elétrons, que migram através do metal, para alimentar as reações de redução. Também ocorre a dissolução do metal (cátion Fe ⁺⁺).	Agentes oxidantes (oxigênio e hidrogênio) entram em contato com a armadura e passam a receber elétrons.
Corrente catódica (I _c): Fluxo do cátion metálico para o meio corrosivo.	Corrente anódica (I _a): Fluxo do agente oxidante para a superfície do metal.

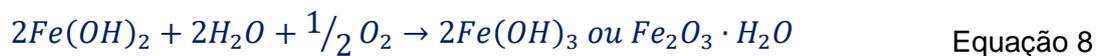
Fonte: Autor.

O cátion metálico (Fe^{++}) formado na oxidação do aço se dissolve e pode reagir com diversos elementos presentes no meio, resultando em um filme superficial sobre a barra de aço. As características desse filme superficial dependem da temperatura, do pH e do elemento com o qual reagem os cátions metálicos. Considerando as condições normais do concreto armado, com o pH em torno de 12, o produto formado é uma película compacta e aderente que atua como barreira de proteção, reduzindo a taxa de dissolução da armadura (SILVA, 2018).

A Equação 7 mostra a sequência das reações apresentadas na Figura 10 para a formação do hidróxido ferroso.



A partir do hidróxido ferroso são formados **produtos instáveis e de maior volume**, conhecidos vulgarmente como **ferrugem**. O aumento de volume provoca tensões internas, gerando tensões de tração que podem gerar fissuras e deslocamento do concreto.



A proteção das armaduras, composta por uma película de óxido, pode ser perdida por dois motivos: pela redução do pH ou na presença de íons cloreto.

Um dos produtos de hidratação do cimento é o $Ca(OH)_2$ (hidróxido de cálcio ou portlandita), que garante o pH da solução dos poros em torno de 12,5 e, por consequência, a estabilidade da película de óxido que protege o aço contra a corrosão (película passivadora). A reação do CO_2 presente na atmosfera com o hidróxido de cálcio resulta em $CaCO_3$ (carbonato de cálcio), com a consequente redução do pH da solução dos poros, provocando a instabilidade da película passivadora. Em concretos mais porosos à frente de carbonatação avança mais e em maior velocidade.

Quanto aos íons cloreto, a simples presença deste na superfície da barra de aço provoca a instabilidade da película passivadora, mesmo que o pH esteja em torno de 12,5.

5. REFERÊNCIAS

COUTO, T. A. **Reação álcali-agregado: estudo do fenômeno em rochas silicosas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008. 191 p.

NETO, C. S.; QUITETE, E. B.; BATTAGIN, A. F. **Guia de prevenção da reação álcali-agregado: prática recomendada ibracon**, São Paulo: IBRACON, 2018. 30 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

RAUPACH, M.; BÜTTNER, T. **Concrete repair to EN 1504: diagnosis, design, principles and practice**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

SILVA, C. A. S. Princípios da corrosão eletroquímica. In: RIBEIRO, D. V. (org.). **Corrosão e degradação em estruturas de concreto: teoria, controle e técnicas de análise e intervenção**. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. p. 11-32.

VERLY, R. C. **Avaliação de metodologias de inspeção como instrumento de priorização de intervenções em obras de arte especiais**. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2015, 178p.