ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS EM RELAÇÃO À ATAQUES QUÍMICOS POR SULFATOS

A. G. D. MARANHÃO
Graduanda
Universidade Católica de Pernambuco
Pernambuco; Brasil
amandamaranhao8@gmail.com

L. A. A. C. ALENCAR
Graduando
Universidade Católica de Pernambuco
Pernambuco; Brasil
luizantonioaraujodealencar@hotmail.com

F. C. ZARZAR JÚNIOR
Professor Doutor
Universidade Católica de Pernambuco
Pernambuco; Brasil
fczj@yahoo.com

RESUMO

Dentre os vários fenômenos que afetam a durabilidade das estruturas de concreto, o ataque por sulfatos se destaca quanto a sua elevada agressividade. A água ao transportar os íons: sulfato de magnésio, sódio ou potássio, torna-se um dos principais agentes de processos químicos de degradação do concreto. Podem formar a gipsita, o tri-sulfo-aluminato tricálcico hidratado, mais conhecido como etringita, e a taumasita. Sendo a etringita uma reação bastante perigosa, pois ocasiona efeitos expansivos devido a formação de um gel absorvente de água, fissurando e descamando o concreto. Este estudo tem como objetivo apresentar a ação do sulfato de sódio e magnésio de forma acelerada em estruturas cimentícias utilizando corpos de prova prismáticos submersos em soluções ricas em sulfatos, comparando os tipos de ataques, auxiliando na rápida identificação, contribuindo na difusão do conhecimento e possível prevenção. As amostras obtiveram comportamentos distintos quando expostas às soluções. Apesar das amostras contendo sulfato de sódio manifestarem degradação superficial logo nos primeiros dias, o cimento estudado (CPII-Z-32) pode ser considerado vulnerável apenas ao ataque por sulfato de magnésio por ultrapassar o limite de 0,03%, o qual teve uma maior expansão linear. Deve-se realizar estudo do solo anteriormente a construção e utilizar cimentos resistentes a sulfatos ou com adições pozolanicas e baixo teor de C_3A em locais agressivos, são medidas preventivas de combate a essa problemática.
Palavras-chave: Concreto. Ensaio acelerado com sulfato. Deterioração química por sulfatos.

ABSTRACT

Among the several phenomena that affect the durability of concrete structures, the sulphate attack stands out for its high aggressiveness. According to Mehta and Monteiro (2008), when water transporting ions: magnesium, sodium or potassium sulfate, becomes one of the main agents of chemical degradation processes of the concrete. They can form gypsum, hydrated tricalcium tri-sulfo-aluminate, known as ettringite and taumasite. The ettringite is a very dangerous reaction because it causes expansive effects due to the formation of a water absorbent gel, cracking and peeling the concrete. The objective of this study was to analyze the accelerated sulfate of sodium and magnesium test in cement structures using prismatic specimens submerged in solutions rich in sulphates, comparing the types of attacks, aiding in the rapid identification, contributing in the spreading of the knowledge and possible prevention. The families had different behaviors when exposed to solutions. Although samples containing sodium sulphate show surface degradation in the early days, the studied cement (CPII-Z-32) can be considered vulnerable only to attack by magnesium sulphate because it exceeds the limit of 0.03%, which had a greater linear expansion. Conducting a soil study prior to construction and using cements resistant to sulphates or with pozzolanic additions and low C_3A content in aggressive sites are preventive measures to combat this problem.
Keywords: Concrete. Accelerated sulfate test. Chemical deterioration by sulfates.

1. INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto estão constantemente sujeitas a agentes agressivos, desde sua execução e até mesmo durante toda a sua vida útil, tanto no meio onde foram construídas, quanto internamente em reações entre os próprios materiais cimentícios. Lima (2005) afirma de forma insisiva que é primordial entender o comportamento da estrutura no meio onde está inserida, visto que este ambiente desfavorece um concreto devidamente especificado e executado, reduzindo significativamente a sua vida útil.

De acordo com Neville (2001), durabilidade é quando uma estrutura apresentará desempenho contínuo satisfatório diante das finalidades para as quais foi projetada. Entretanto, tem-se observado um desempenho insatisfatório em relação a vida útil das construções em concreto, principalmente devido à ataques químicos, que de acordo com estudiosos como Mehta e Monteiro (2008), o ataque por sulfatos está situado dentre as quatro mais importantes causas de deterioração.

Em ambientes úmidos do tipo, marinhos, industriais, subterrâneos, existe uma grande probabilidade de conter sulfatos de magnésio, sódio ou potássio em concentrações elevadas. Diante da presença de água, esses sulfatos podem reagir com a pasta de cimento endurecida, resultando na produção de compostos expansivos que geram tensões capazes de fragilizar e fissurar a matriz cimentícia, permitindo ainda a entradas de muitos outros agentes agressivos. (SKALNY, MARCHAND E ODLER, 2002).

Devido a ser um fenômeno lento, o ataque por sulfatos na natureza, requer a necessidade de um modelo acelerado para simular e estudar este processo através de ensaios laboratoriais. A NBR 13583 (ABNT, 2014) foi a opção do método escolhido para analisar o ataque por sulfato de sódio, como indicado pela própria norma, em contra partida, foi analisado em outras amostras o ataque de sulfato de magnésio para as mesmas condições e comparados os resultados.

Desde a década de XX que os estudos a respeito dessa problemática se iniciaram, e que segundo Tuthill (1988), por se trata de um fenômeno patológico, muito agressivo e que apesar de ser conhecido a um período significante, ainda apresenta questões mal compreendidas e conflitantes, necessitando de empenho na busca constante de aperfeiçoamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Metha e Monteiro (1994), a água é o principal agente de degradação, agindo como veículo de transporte de íons agressivos como os sulfatos, e fonte de processos químicos. Brandão e Pinheiro (1999) complementam explicando que o transporte simultâneo de calor, umidade e substâncias químicas, tanto na troca com o meio ambiente como dentro da própria massa de concreto, são os principais fatores relacionados com a durabilidade. Concluem ainda que, a durabilidade depende bastante da permeabilidade e capacidade de absorção, propriedades condicionadas pela porosidade, do que das propriedades universalmente aceitas, tais como: resistência, módulo de elasticidade, abatimento, massa específica, etc, salientando que há uma evidente relação entre os seguintes aspectos: agressividade ambiental, durabilidade e qualidade das estruturas. Cuja prerrogativa da durabilidade contribui de forma considerável para garantir a qualidade das estruturas, visto que ambos os parâmetros estão intimamente interligados.

Para Souza (2006), existem quatro formas de ataque por sulfatos em estruturas de concreto: O ingresso do íon de fontes externas para o interior do concreto resultando na formação de etringita ou gipsita; Cristalização dos sais de sulfato devido à evaporação da água; Formação de etringita tardia, que ocorre quando o íon sulfato é oriundo do interior do próprio material; Formação de taumasita, que é produto de reações entre carbonatos, sulfatos de cálcio, água e silicatos de cálcio hidratados.

Os estudos realizados por Divet e Randriambololona (1998) provaram que o aumento da temperatura colabora com um maior consumo do íon sulfato, o que torna consequentemente as reações mais rápidas. Embasando o argumento de que, aumentar a temperatura pode ser uma alternativa de aceleração dos métodos de verificação do ataque, porém, de acordo com Brown e Bothe (1993) desde que seja respeitado o limite de 60ºC, pois acima desta a etringita não é estável. Sobre esse assunto Glasser (1992) descreve que o aumento de temperatura do concreto pode ser devido tanto a uma fonte externa ou quanto a uma fonte interna, com o calor liberado pela hidratação do cimento.

2.1 Etringita

Segundo Metha e Monteiro (2008) dependendo do cátion presente na solução de sulfato - sódio, potássio ou magnésio - tanto o $Ca(OH)_2$ como o C-S-H podem ser convertidos em gipsita.
A formação da etringita se resume basicamente a três etapas:

Portlandita + sulfato + água → gipsita
C_3A + gipsita + água → monossulfato
Monosulfato + gipsita + água → trisulfoaluminato de cálcio hidratado (Etringita)

Trata-se de um processo natural e faz parte da hidratação do cimento, porém quando a estrutura é exposta novamente a sulfatos e água, a reação volta a ocorrer gerando a etringita secundária, danosa ao concreto. Como o concreto é atacado já endurecido, a etringita formada ocupa um volume cerca de três vezes maior que o C_3A, podendo causar deformações após a expansão, fissurando a peça. Tal efeito ocorre devido à expansão ser desregular e localizada isoladamente na região da estrutura de concreto onde a etringita se forma. Moukwa (1990) explicam que a quantidade de etringita formada não representa diretamente a expansão observada, pois inicialmente ocupa os espaços na rede de poros capilares e só então inicia a expansão.

2.2 Taumasita

Foi descoberto que a formação da taumasita se dá devido ao ataque simultâneo de sulfatos (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}), em ambientes úmidos e sob temperaturas baixas, onde a água subterrânea, que contém íons sulfato, entra em contato com a pasta de cimento e agregado (HARTSHORN, SHARP e SWAMT, 1999). Esse fenômeno ocorre frequentemente em fundações de edificações, por se tratar de locais que apresentam essas características. Crammond (2002) complementa afirmando que quanto maior for o pH, maior será a formação da taumasita .

Observou-se que por muito tempo existiu um consenso entre os pesquisadores, ao associar os ataques de sulfatos em estruturas de concreto à formação de gesso ou da etringita. Segundo Taylor (1997) a taumasita é um cristal com estrutura e morfologia similares às da etringita, podendo, por isso, haver confusão na sua identificação. Sendo assim, para diferenciar é necessário o auxílio dos difratogramas de raios X (técnica usada para determinar a estrutura molecular e atômica de um cristal).

Existem duas hipóteses para o surgimento da taumasita, a primeira justifica que a mesma é uma evolução da etringita, não sendo considerada muito nociva.

$$\underset{\text{Etringita}}{Ca_6[Al(OH)_6]_2.24H_2O.[(SO_4)3.2H_20]} \longrightarrow \underset{\text{Taumasita}}{Ca_6[Sl(OH)_6]_2.24H_2O.[(SO_4)3.(CO_3)_2]}$$

Enquento isso, a segunda hipótese é preocupante, pois nesse caso, segundo alguns autores como Leifeld, Munchberg e Stegmaier (1970) os cimentos resistentes a sulfatos - ou com adições que diminuem os teores de C_3A - não impedem a formação de taumasita, visto que nesse estágio o que é consumido é o C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) e não o C_3A.

Para Czerewko *et al*. (2003) a formação da taumasita reduz a coesão do concreto em função do ataque ao C-S-H, que libera dióxido de silício necessário a formação do cristal, transformando-o em um material comparado a uma massa branca e pastosa, bastante frágil.

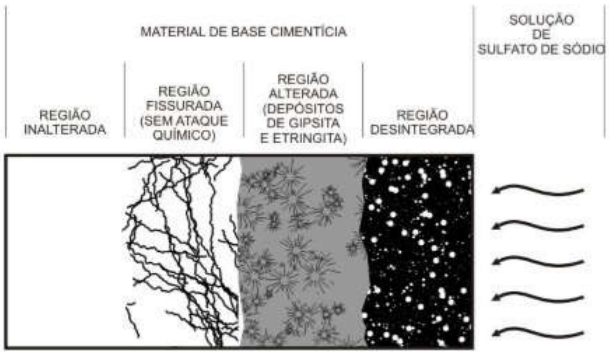
2.4 Expansão por sulfato de sódio

Quando exposta à água, a solução agressiva de $Na(SO)_4$ em contato com a peça cimentícia, reage com a pasta desintegrando a peça e formando a etringita e gipsita, que vai migrando para o interior da estrutura. De acordo com Santhanan, Cohen e Olek (2003), pode-se dividir esse ataque em dois estágios.

O primeiro estágio é o do período de indução, onde a taxa de expansão é lenta e linear devido a etringita e gipsita formadas na reação preencherem incialmente os vazios da pasta de cimento hidratada. O segundo é quando ocorre um aumento brusco na taxa de expansão, devido os poros estarem completamente preenchidos e o volume dos produtos expansivos ser maior do que o espaço disponível, causando tensões internas, que com o tempo inicia a fissuração da peça. Modelo desse ataque representado na Figura 1.

A solução agressiva difunde com mais facilidade através das fissuras retornando ao mesmo ciclo de expansão e fissuração, que caso não haja intervenção, desinstegrará cada vez mais a estrutura.

Figura 1– Modelo do ataque por sulfato de sódio



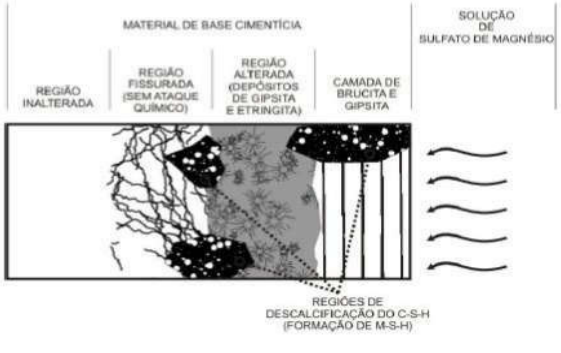
Fonte: SOUZA, R.B.de (2006)

2.5 Expansão por sulfato de magnésio

Especialistas consideram o ataque de sulfato, como sendo o mais nocivo às estruturas cimentícias. Quando em contato com a água tanto o ânion SO_4^{-2} quanto o cátion Mg^{2+} combinam com o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ (também conhecido por CH ou Portlandita) da pasta de cimento hidratada, formando externamente uma camada protetora denominada brucita ou hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, que é insolúvel e reduz a alcalinidade dos sistema, trazendo graves consequências à estabilidade do C-S-H (METHA; MONTEIRO, 2008).

Com isso, para retormar o equilbrio do pH, o silicato de cálcio hidratato (C-S-H), que é a fase mais importante, pois determina as propriedades da pasta de cimento, libera mais CH. O grande problema é que em ataques muito agressivos essa liberação se torna constante, descalcificando assim o C-S-H, comprometendo a estrutura, levando à substituição total do cálcio, formando o silicato de magnésio hidratato (M-S-H), que não apresenta propriedades cimentícias essenciais para a estrutura. Um modelo para esse ataque pode ser visto na Figura 2.

Figura 2– Modelo do ataque por sulfato de magnésio



Fonte: SOUZA, R.B.de (2006)

2.6 Ensaio acelerado – NBR 13583/14

A norma seguida é baseada no trabalho de Marciano (1993) e refere-se à um modelo de ensaio com 42 dias de duração, onde simula o ataque por sulfatos presentes na natureza ao longo dos anos, porém de modo acelerado. Podendo ser observado através de variação dimensional e método analítico. A autora conclui que o melhor meio de indicar a degradação é através dessa variação dimensional e que para serem resistentes aos sulfatos os cimentos devem apresentar expansão máxima ao término do ensaio de 0,030%.

2.6.1 Descrição do ensaio

A realização dos ensaios ocorreu através de três grupos, o primeiro para referência, o segundo atacado por sulfato de sódio e o terceiro atacado por sulfato de magnésio (soluções com concentrações de 100g/litro cada), possuindo cada um deles, três corpos de prova prismáticos de dimensões 25x25x285mm. Preparados com uma proporção de cimento CPII-Z-32 e areia normatizada, NBR 7214 (ABNT, 2015), igual a 1:3,2 (em massa) e relação água/cimento 0,6, moldados em misturador mecânico, levados a forma específica, introduzidos pinos metálicos para medição futura e aferida a temperatura da água de cada amostra. Na Figura 3 são visualizados alguns dos materiais usados.

Figura 3– Materiais usados do ensaio acelerado



Fonte: Autores (2017)

Inicialmente a cura ocorreu em câmara úmida, ainda em seus moldes, por 48h. Após esse tempo, foi feita a desmoldagem e todas as amostras passaram 12 dias em água saturada por cal, e ao final desse tempo foi realizada a primeira medição (Li) no extensômetro. A etapa final que exige medição de 14, 28, 42 dias é composta por cada amostra submersa em suas respectivas soluções e mantidas em estufa com temperatura constante de 40 graus podendo ter uma variação de até 2 graus.

3. RESULTADOS

Conforme a NBR 13583/14 inicialmente calculam-se as expansões individuais, que são dadas através da diferença entre o valor medido na idade correspondente e a leitura inicial, dividada pelo seu comprimento efetivo e multiplicado por 100, depois faz-se a média aritmética, com resultados obtidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Expansão individual

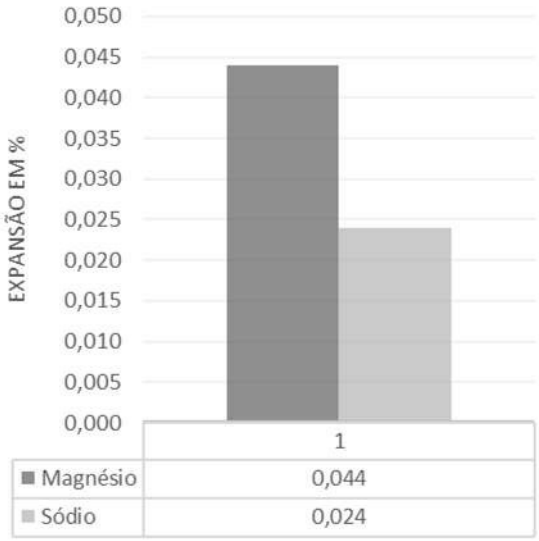
Nº das	Comprimento	Idades

	barras	efetivo	Li (%)	14 (%)	28 (%)	42 (%)	Média aritmética (%)
SULFATO DE MAGNÉSIO	8	252,10	1,705	0,034	1,034	1,048	1,057
	9	251,80	1,541	0,015	1,021	1,085	
	10	252,50	1,872	0,019	1,023	1,038	
BARRAS DE REFERÊNCIA	16	252,00	1,448	0,008	1,002	1,008	1,013
	17	251,40	1,586	0,106	1,048	1,032	
	18	252,00	1,740	-0,005	0,991	0,998	
SULFATO DE SÓDIO	13	251,50	1,087	0,018	1,021	1,047	1,037
	14	251,70	1,301	0,014	1,013	1,011	
	15	251,90	1,399	0,025	1,032	1,052	

Fonte: Autores, 2017.

O resultado é expresso pelo aumento ou diminuição da expansão da argamassa, calculada pela diferença entre a expansão média das barras em soluções agressivas e a expansão média das barras saturadas com cal. Os resultados estão apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Expansão individual



Fonte: Autores, 2017

Quando expostas às soluções, os dados resultantes demostram que as famílias apresentaram comportamentos distintos. Com 14 dias as amostras contendo sulfato de sódio já apresentaram degradação das arestas, enquanto as amostras com sulfato de magnésio apresentaram manchas brancas em sua superfície, e suas arestas permaneceram intactas durante todo o ensaio. No entanto, quando medidas, as barras expostas à solução de magnésio apresentaram maior expansão linear. O avanço da degradação dos corpos de prova pode ser visto nas Figuras 4 e 5.

Figura 4– Degradação por sulfato de sódio



Fonte: Autores, 2017

Figura 5 – Degradação por sulfato de magnésio



Fonte: Autores, 2017

4. CONCLUSÕES

Obtivemos resultados que apontam que o cimento estudado (CPII-Z-32) pode ser considerado resistente ao sulfato de sódio porém, vulnerável ao ataque por sulfato de magnésio, por ultrapassar o limite de 0,03% estabelecido em norma. No entanto, aparentemente as amostras submersas em solução de sulfato de sódio, para essas condições, apresentaram maior degradação de sua superfície como mostrado nas Figuras 4 e 5.

Verifica-se que, o compromentimento da estrutura após o processo de hidratação do cimento com a formação de etringita ou taumasita, pode ser provocado pelo ataque ao concreto por íons sulfatos. Em fundações de edifícios as variações do nível de água constituem fator de deterioração, da mesma forma que construções expostas a ciclos de molhagem e secagem como ambientes salinos, causam a cristalização de sais nos poros, podendo haver formação da etringita seguida de lixiviação e perda de massa. É fato que, as análises feitas apenas em laboratório, não levam em consideração todas as variáveis envolvidas no processo ocorrido em campo, porém é um método possibilita a prevensão do dano antes dele acontecer.

Sendo assim, o ataque por sulfatos pode ser evitado utilizando cimentos resistentes a sulfatos ou com baixo teor de C_3A e mais adições pozolanicas. Também pode-se fazer a execução da drenagem do solo junto às fundações, pois, o sal seco não ataca a estrutura de concreto, nem fundações de paredes estruturais constituídas de blocos de concreto. Devem-se realizar ensaios da água do subsolo e do próprio solo, anteriormente a construção, para se identificar possíveis ações dos sulfatos.

5. AGRADECIMENTOS

A todos os professores e amigos que nos motivam e inspiram na busca por conhecimentos e troca de experiências no universo acadêmico, especialmente a TECOMAT e ao Prof. Angelo Just, que além disso, possibilitaram a realização dos ensaios.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014.

BRANDÃO, A. M. S.; PINHEIRO, L. M**., Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado: aspectos relativos ao projeto. Cadernos de Engenharia de Estruturas**. n.8. EESC. Universidade de São Paulo, 1999.

BROWN, P. W.; BOTHE Jr, J. V. **The stability of ettringite. Advances in Cement Research**, nº18, 1993.

CRAMMOND, N. **The occurrence of thaumasite in modern construction - a review, Cement and Concrete Research**, v. 24, 2002.

CZEREWKO, M.A; CRIPPS, J.C.; REID, J.M.; DUFFELL, C.G. **Sulphur species in geological materials - sources and quantification, Cement and Concrete Composites**, v. 25, 2003.

DIVET, L.; RANDRIAMBOLOLONA, R. Delayed ettringite formation: the effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and C-S-H phase. **Cement and Concrete Research**, 1998.

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.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J.H.; SWAMY, R.N**. Thaumasite formation in Portland - limestone cement pastes. Cement and Concrete Research.** V29, 1999.

KOLLMAN, H.; STRUBEL, G.; TROST, F**. Reaction mechanisms in the formation of expansion nuclei in lime-gypsum plasters by ettringite**, 1997.

LEIFELD, G.; MUNCHBERG, W.; STEGMAIER, W. **Ettringite and thaumasite as causes of expansion in lime-gypsum plasters**. Zement-Kalk-Gips, 1970.

LIMA, M. G.; **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**, cap. 24, ed. G. C. Isaia, São Paulo, IBRACON, 2005.

MARCIANO, Z. A. N. **Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistênca de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio.** 1993. Dissertação - Universidade de São Paulo. 1993.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Estrutura, Propriedades, Materiais**, São Paulo, Pini, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto**: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MOUKWA, M., **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 3, 1990.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5th ed. Pearson Education Limited, London, 2011.

SANTHANAM, M; COHEN, M. D.; OLEK, Jan. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. **Cement and Concrete Research,** nº33, 2003.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2a Edição, New York, editor: Thomas Telford, 1997.

TUTHILL. L. H., **Lasting Concrete in a Sulfate Environment.** Concr. Int. Dec. 1988.