

UM CIMENTO MAIS SUSTENTÁVEL FRENTE A UM ATAQUE SEVERO POR SULFATOS

M.^a Teresa Pinheiro-Alves, Ferrán Gomà, e Said Jalali

Universidade de Évora, Universidade Politécnica da Catalunha, Universidade do Minho
Núcleo da Mitra - Apartado 94, 7002-554 Évora, C/ Jordi Girona 31, 08034 Barcelona, Campus de Azurém 4800
Guimarães

e-mail: tpa@uevora.pt, recercalabgoma@eresmas.net, said@civil.uminho.pt

Resumo

A necessidade de encontrar um cimento plenamente resistente aos sulfatos e que também seja ambientalmente sustentável levou a que se analisasse o comportamento de um cimento sulfoaluminato-belítico (SAB) frente a um ataque severo por sulfato de sódio e por sulfato de magnésio, ambos sujeitos a várias temperaturas.

Efectuou-se a comparação das amostras atacadas pelos diferentes tipos de sulfato com outras intactas da mesma idade e submetidas às mesmas temperaturas do ensaio. Os resultados mostram que o ataque dos sulfatos não foi mais severo nas amostras curadas a baixas temperaturas, e que o ataque do sulfato de magnésio foi o que mostrou ser mais agressivo.

Palavras-chave: Ataque por sulfatos, Taumasita, Cimento Sulfoaluminato-Belítico (SAB).

1 Introdução

O ataque por sulfatos encontra-se entre os problemas de durabilidade dos betões desde há algum tempo e tem recebido atenção dos investigadores ao nível mundial. Este tipo de ataque pode acontecer quando exista uma fonte interna de sulfatos no betão (ISA – internal sulfate attack), ou quando exista uma fonte externa de sulfatos (ESA – external sulfate attack).

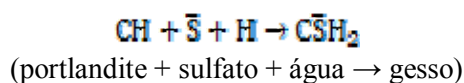
Durante muitos anos apenas se considerou a formação de gesso e de etringita como única forma de ataque por sulfatos e só mais tarde foi encontrada outra forma de ataque, a taumasita. Enquanto as primeiras dependem de uma fonte de alumina, a segunda depende de uma fonte de sílica e carbonato. A estrutura da etringita é muito parecida com a da taumasita e não é de estranhar que durante muitos anos ambas tenham sido confundidas.

2 Mecanismo de formação de gesso e etringita

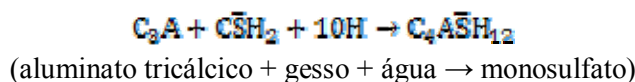
As primeiras patologias que apareceram em betões atacados por sulfatos estiveram sempre associadas à formação de gesso e etringita secundária, e são quase tão antigas como o descobrimento do próprio cimento Portland por Smeaton [1].

Sabe-se com base em estudos de campo e laboratório que há uma forte correlação entre o conteúdo de aluminato tricálcico (C_3A) do cimento Portland e a expansão provocada pelo ataque por sulfatos [2,3].

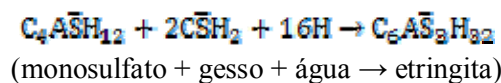
A entrada de sulfato no betão produz uma sulfatação, ou seja, produz sulfato cálcico a partir da portlandite existente no cimento hidratado do betão que juntamente com água provoca a formação de gesso:



O sulfato de cálcio, associada com o aluminato cálcico hidratado, forma o monosulfo aluminato cálcico hidratado:



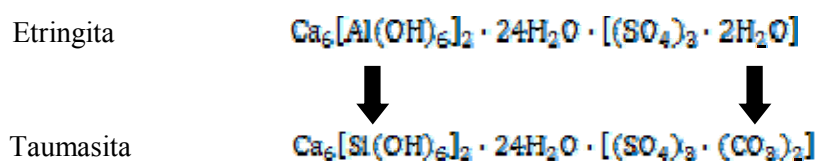
O monosulfato com gesso provoca a formação da etringita (trisulfoaluminato cálcico hidratado):



Estas reacções são as que provocam a expansão causando a aparição de lascas na superfície de uma argamassa ou betão na presença de sulfato. Estas reacções ocorrem nas argamassas ou betões desde o momento em que a água entra em reacção com o cimento anidro na formação da pasta durante as primeiras 48 horas. Enquanto a pasta ainda não está rígida consegue absorver os esforços resultantes do aumento do volume sem provocar danos.

3 Mecanismo de formação de taumasita

Existem duas hipóteses para explicar a aparição da taumasita. A primeira, conhecida como Formação de Taumasita (TF) defende que a taumasita aparece devido a uma evolução da etringita. Esta hipótese e a formação de etringita não são consideradas como muito graves, no entanto cabe salientar que pode evoluir para a segunda hipótese de formação de taumasita, a Taumasita como Forma de Ataque por Sulfatos (TSA), que é muito mais agressiva que a primeira. A transferência de iões de $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, como substituição, e a presença de CO_3^{2-} como adição, explica esta primeira hipótese de formação:



A acção destrutiva da primeira hipótese é similar ao mecanismo expansivo do gesso e etringita [12-15]. A taumasita tal como a etringita pode precipitar nos espaços vazios e fissuras sem a necessidade de provocar qualquer dano [16].

A segunda hipótese é muito mais agressiva que a primeira e menos compreendida, a formação de taumasita está dependente de um maior provimento de C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) e não do conteúdo de C_3A como acontecia com a etringita, portanto os chamados Cimentos Portland Resistentes aos Sulfatos (SRPC), que são cimentos com baixos conteúdos de C_3A , não inibem a formação de taumasita [17].

Um betão tem aproximadamente um pH no interior dos seus poros de 13 ou mais, durante a sua vida útil o contacto com sulfatos provenientes do exterior altera a composição dos fluidos nos poros e as fases líquidas em equilíbrio, os iões sulfato que venham do exterior reagem com o C-S-H existente para formar etringita e enquanto exista alúmina a etringita continuar-se-á a formar. Quando a etringita parar de se formar, e se continuarem as entradas de iões sulfato estes serão forçados a encontrar um novo hóspede. A portlandite terá estado a reagir com os iões sulfato para formar gesso, mas na presença de iões carbonato ou bicarbonato disponíveis, a taumasita formar-se-á em vez da etringita. A taumasita forma-se com valores de pH que variam entre 10,5 a 13 e qualquer ião magnésio que se encontre no fluido dos poros precipitar-se-á na forma de brucita ($Mg(OH)_2$) [16].

A Taumasita é insolúvel a baixas temperaturas, isto significa que as fases que são levemente menos insolúveis como a C-S-H, ir-se-ão dissolver mais rapidamente em ordem a manter o equilíbrio na presença de uma fase mais insolúvel, como a taumasita [16]. Este processo contribui para a descalcificação do C-S-H, e como consequência a perda da estrutura do cimento e resistência. A descalcificação da fase C-S-H tem um efeito de redução das capacidades de cimentação na argamassa ou betão [16]. Se o pH continua a baixar dos 10,5 devido a uma prolongada descalcificação por acção dos iões magnésio nos C-S-H ou a acção da carbonatação dos álcalis [19], então a taumasita deixará de se formar. Quando o pH baixa até o valor de 7 a taumasita torna-se instável e a única fase de cálcio que se pode formar é a calcita, a este tipo de precipitação de calcita dá-se o nome de “popcorn calcite” [20].

As condições ideais para a formação da taumasita são: temperaturas entre 0 a 5°C, altos níveis de humidade (90 a 100% HR); uma fonte de iões carbonato [16]. Ao contrário do que acontecia com a primeira hipótese, esta provoca perda de resistência, o que é muito mais grave.

Em qualquer uma das hipóteses os iões sílica podem vir da destruição do gel de CSH do betão ou argamassa; ou de deterioração da mica e dos feldspatos meteorizados pelas reacções hidrotérmicas presentes nas areias [26,27]; e os iões carbonato podem vir da atmosfera [27], dos agregados calcários [28] ou da água [16].

4 Cimento sulfoaluminato-belítico

Este tipo de cimentos podem comportar-se como não-expansivos e com altas resistências iniciais ou expansivos dependendo das percentagens das fases individuais no clínquer e quantidades de sulfato de cálcio. Com base na proposta de Odler [21] o cimento que se estuda neste trabalho de investigação encontra-se na categoria dos chamados sulfoaluminato-belíticos (SAB), em que a belita (C_2S) é o maior constituinte e o conteúdo de “clenita” ($C_4A_3\bar{S}$) é relativamente baixo. As vantagens de este tipo de cimento são a sua principal fase, a belita, forma-se a cerca dos 1200°C, enquanto para o cimento portland normal (CPN) a principal componente, a alita (C_3S), forma-se a temperaturas a partir dos 1450°C.

Sendo assim, o SAB necessita de uma temperatura de calcinação inferior à do CPN, logo são menores as emissões de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera e além disso não tem formação

complementar de gases nitrosos já que a sua temperatura máxima de calcinação é de 1200°C. Estas propriedades são todas favoráveis para o meio ambiente no aspecto de economizar energia e de reduzir as emissões de dióxido de carbono. Pode-se chegar a economizar 16% de energia quando comparado com o CPN, e o total de emissões de CO_2 podem ser reduzidas em cerca de 10% com o uso de cimentos belíticos [22]. Alguns autores afirmam que este tipo de cimentos podem atingir resistências semelhantes às dos CPN [22-24].

5 Materiais usados e procedimentos dos ensaios

O cimento utilizado foi um cimento sulfoaluminato-belítico, é feito de matéria prima natural à base de sulfoaluminatos de cálcio que se comercializa em Espanha. São estratos de caliza margosa provenientes de um jazigo existente no Pré-Pirineu do Alt Berguedà, na Catalunha, que são triturados e calcinados a uns 1000°C. O estrato geológico segue estritamente o filão natural. A composição do mesmo é a seguinte:

Tabela 1 – Composição química do SAB.

TiO_2 %	0,2	$\text{C}\bar{\text{S}}$	2,7
SiO_2 %	16,2	C_4AF	5,6
Al_2O_3 %	7,5	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	11,6
Fe_2O_3 %	2,4	C_2S	59,4
CaO %	49,1		
MgO %	1,3		
Na_2O %	0,2		
K_2O %	1,2		
SO_3 %	3,1		
P.F. 550°C %	0,3		
P.F. 950°C %	9,1		
R.I.%	9,3		

P.F. – perdas ao fogo; R.I. – resíduo insolúvel.

A composição de este cimento tem um resíduo insolúvel de $\pm 9\%$, o que corresponde a material inerte, mais concretamente feldspatos (quartzo). O cimento é obtido por moagem directa sem a adição de gesso. É um cimento com baixos conteúdos de SO_3 (< 4%) e $\text{C}_2\bar{\text{S}}$ elevado.

Tendo em conta que as actuais normas sobre ataque por sulfatos não contemplam a TF e TSA e de acordo com os antecedentes verificou-se que para analisar adequadamente o ataque por sulfatos é necessário medir tanto a expansão como a perda de resistência. Para tal, o método aqui utilizado baseia-se num método proposto por Kurtis et al [25] e na ASTM C1012-95a. O método de Kurtis só mede a resistência à compressão, enquanto a ASTM C1012-95a só mede a expansão. Além disso as amostras também foram inspeccionadas visualmente e ao Microscópio Electrónico de Varrimento e Espectrometria de Raio - X (SEM/EDX).

Foram preparadas argamassas de pasta pura com as baixas relações água/cimento (a/c) para que as mesmas fossem o mais impermeáveis possíveis, logo menos susceptíveis a um ataque. Para a preparação das mesmas teve de ser adicionado um retardador de presa, o ácido cítrico, e um super plastificante “Glenium (degussa C355)” para aumentar a sua trabalhabilidade. Para a mistura foi utilizada água da rede pública.

Foram moldados amostras de 20x20x20 mm em moldes metálicos devidamente calibrados, com uma relação a/c de 0,31, para medir a resistência a compressão; e amostras de 285x25x25 mm elaborados em conformidade com a ASTM C 490-00a:2001, com uma relação a/c de 0,33, para medir as expansões.

Foram utilizadas duas soluções atacantes, uma de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 5% e outra de sulfato de magnésio (MgSO_4) também a 5%. Para acelerar o ensaio decidiu-se manter o pH das soluções atacantes entre 7 e 7,5 juntando $0,1\text{N H}_2\text{SO}_4$ (ácido sulfúrico) e ao fim de 6 meses procedeu-se a um controlo das concentrações das soluções de sulfato. Todas as amostras foram curadas nos moldes durante 24 horas a 20°C e HR=98% sendo depois retirados dos mesmos e imersos em água potável por um período não inferior a 28 dias e temperatura constante de 20°C. Passado este período as amostras foram repartidas para serem imersas nas duas soluções atacantes anteriormente referidas e outras permaneceram imersas em água servindo como padrão. As amostras de 20x20x20 mm foram curadas em duas temperaturas de 5°C e 20°C, enquanto as amostras de 285x25x25 mm foram curadas a temperatura de 20°C. A escolha de temperatura deveu-se ao facto de vários autores indicarem que a taumasita forma-se mais rapidamente a baixas temperaturas. Seguiu-se o plano de ensaios conforme as Tabela 2 e 3:

Tabela 2 - Número de amostras de 20x20x20 mm utilizadas por ensaio.

Amostras		$R_{\text{antes imersão sulfato}}$	R_{144}	SEM/EDX ₁₄₄	R_{202}	R_{221}	R_{270}
5% Na_2SO_4	5°C	4	5	1	5	5	5
	20°C	4	5	1	5	5	5
5% MgSO_4	5°C	4	5	1	5	5	5
	20°C	4	5	1	5	5	5
Água	20°C	4	4	1	3	3	3

Tabela 3 - Esquema de trabalho realizado.

Amostras	Antes da imersão nas soluções atacantes	144 dias	202 dias	221 dias	270 dias	
20x20x20 mm	$R_{\text{antes imersão}}$	R_{144}	SEM/EDX	R_{202}	R_{221}	R_{270}
285x25x25 mm	$\text{Exp}_{\text{antes imersão}}$	Exp_{144}	---	Exp_{202}	Exp_{221}	Exp_{270}

As composições estudadas em cada uma das argamassas encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das argamassas.

Amostras 20x20x20 mm Relação a/c = 0,31		Amostras 285x25x25 mm Relação a/c = 0,33	
Cimento	536 g	Cimento	1608 g
Ácido cítrico	2,7 g	Ácido cítrico	8,5 g
Glenium	0,90 ml	Glenium	2,70 ml
Água da torneira	163,26 ml	Água da torneira	529,78 ml

6 Análise dos resultados obtidos

As concentrações de sulfato ao fim de 6 meses não apresentavam qualquer alteração.

Os resultados relativos às perdas de resistência mostraram que até ao período de 144 dias de imersão nas soluções atacantes nenhuma das amostras tinha perdido resistência, pelo contrário, a resistência tinha aumentado mais que as imersas em água, o que pode ser explicado pela formação de etringita ou taumasita no interior dos seus poros. A partir dos 221 dias todas as amostras começaram a perder resistência em comparação com as amostras de padrão, o que significa que a formação da etringita e taumasita continuou a se formar fazendo com que houvesse também a decomposição das fases CSH. A Tabela 5 e a Figura 1 apresentam as perdas de resistências das amostras até 270 dias.

Tabela 5 – Valores médios das resistências à compressão das amostras 20x20x20 mm (MPa).

Amostras	R_{curado}	R_{144}	R_{202}	R_{221}	R_{270}	
5% Na ₂ SO ₄	5°C		51,0	49,5	47,3	42,8
	20°C		58,4	55,6	53,3	49,0
5% MgSO ₄	5°C	43,3	45,8	46,9	38,9	36,1
	20°C		44,8	32,2	29,3	27,8
Água	20°C		43,6	40,3	43,3	50,3

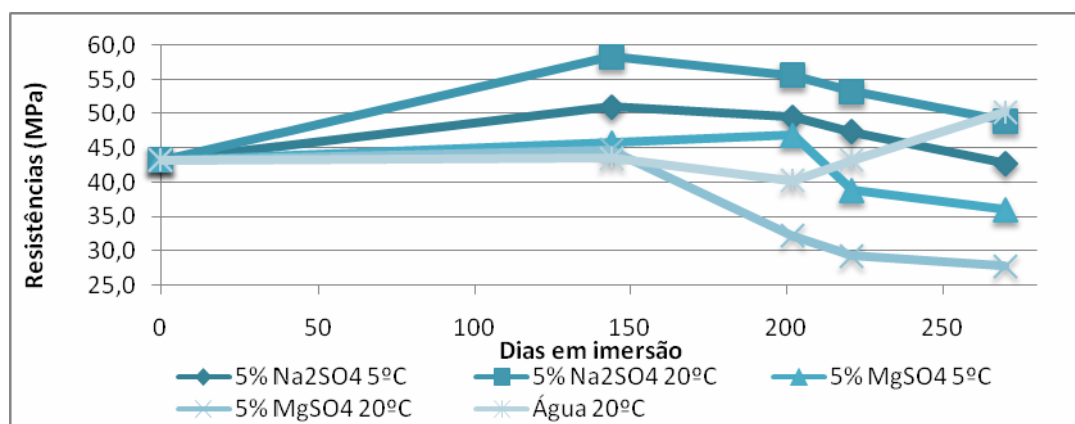


Figura 1 – Evolução das resistências médias das amostras após a imersão em sulfato.

Além das perdas de resistências também foram medidas as expansões, e verificou-se que ao fim de 270 dias as amostras imersas em sulfato de sódio foram as que apresentaram maior % de expansão. A Tabela 6 e a Figura 2 mostram a evolução da expansão dos provetes. Considerando um limite de expansão de 0,10% ao fim de 6 meses, verifica-se que os provetes mantidos em ambas as soluções excederam esta expansão.

Tabela 6 - % média de expansões das amostras 285x25x25 mm.

	0 dias	144 dias	202 dias	221 dias	270 dias
Na ₂ SO ₄	0,000	0,065	0,091	0,102	0,122
MgSO ₄	0,000	0,029	0,044	0,046	0,054

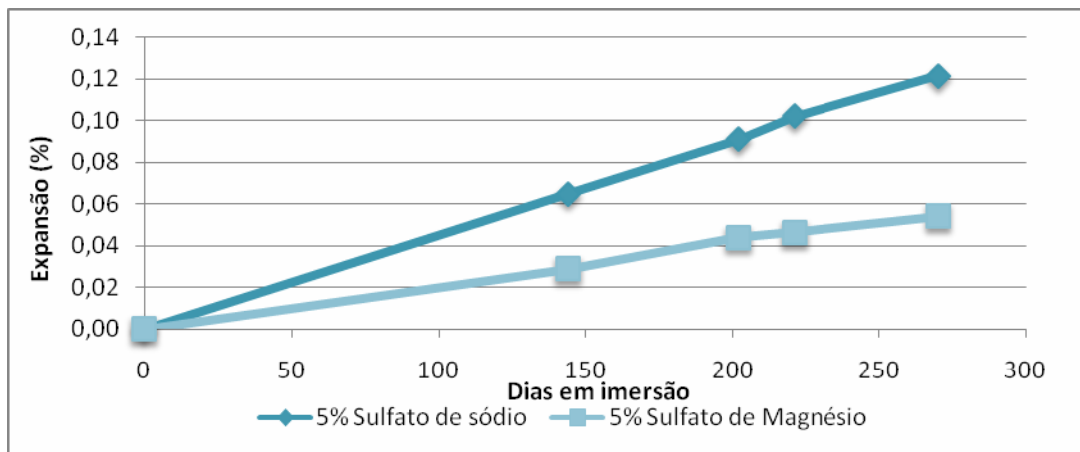


Figura 2 – Evolução das expansões.

No período de 144 dias uma amostra mantida em cada uma das soluções foi analisada por SEM/EDX. A amostra imersa em água não apresentou qualquer patologia como era de esperar, enquanto que as outras apresentaram patologias evidentes, como se pode verificar nas Figuras 3 – 6.

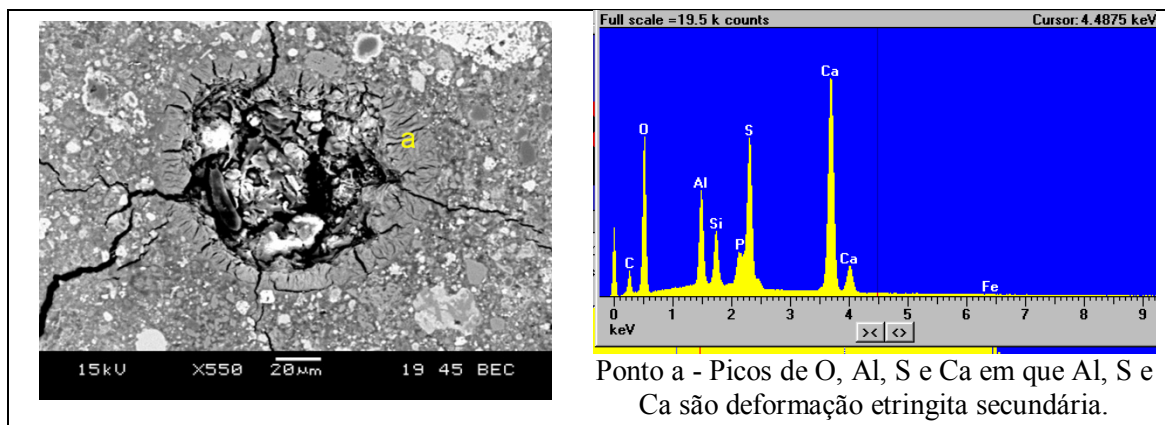


Figura 3 - SAB imerso em 5% Na_2SO_4 a 20°C.

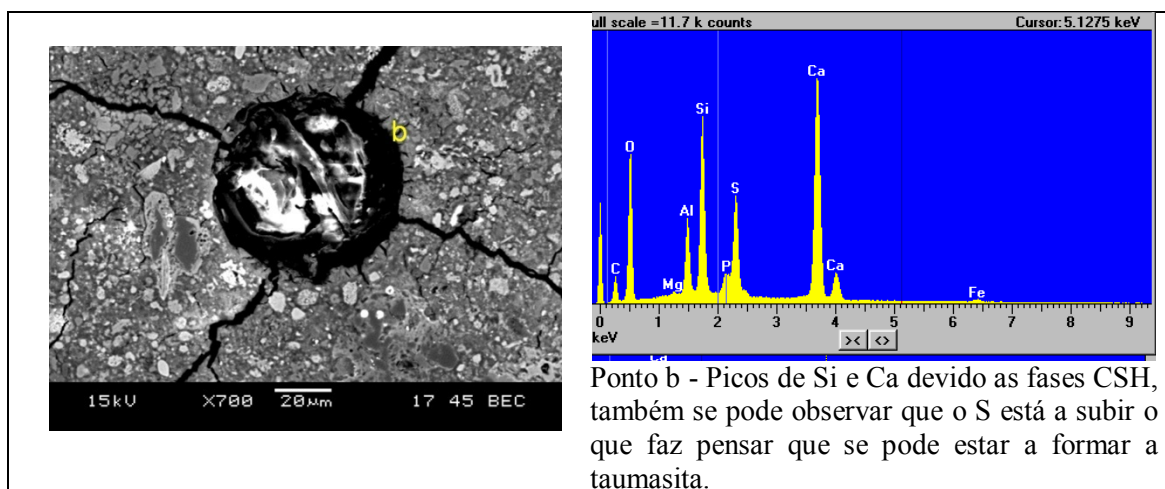


Figura 4 - SAB imerso em 5% Na_2SO_4 a 5°C.

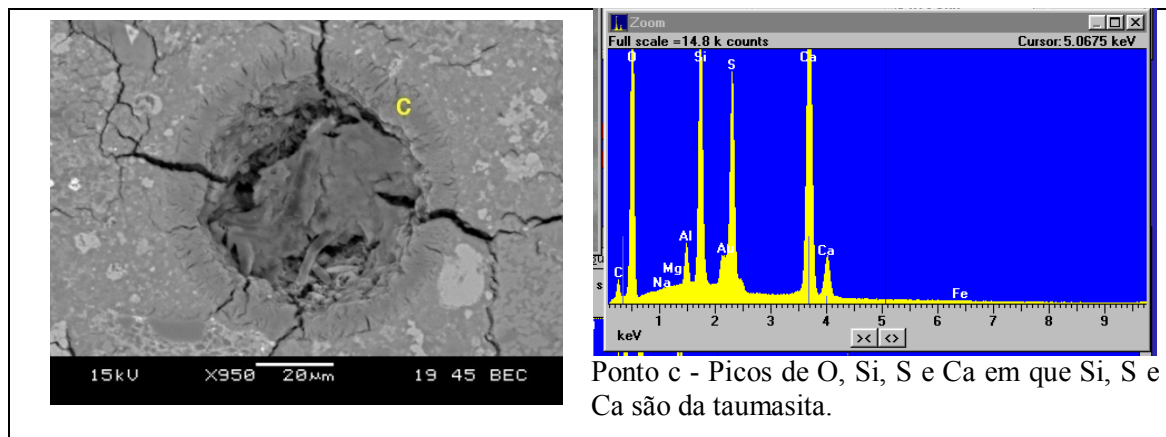


Figura 5 - SAB imerso em 5% MgSO₄ a 20°C.

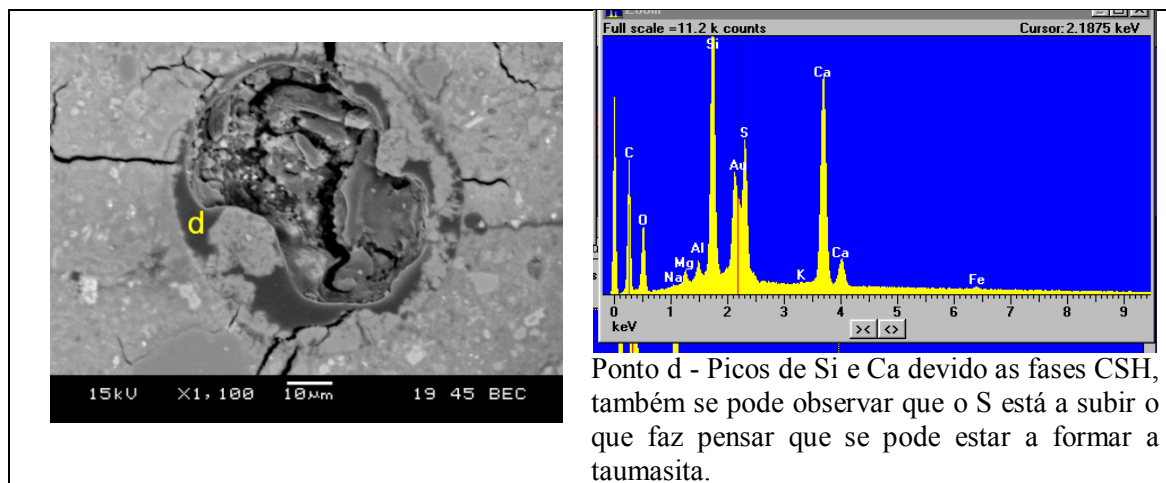


Figura 6 - SAB imerso em 5% MgSO₄ a 5°C.

Claramente a amostra mais danificada foi a amostra imersa em sulfato de magnésio a 20°C que apresentava taumasita. As amostras imersas a 5°C apresentavam início do processo de formação de taumasita. A amostra mantida em sulfato de sódio a 20°C apresentava formação de etringita secundária. As Figuras 3 e 5 indicam que o aspecto visual da etringita e taumasita são muito similares e que sem a ajuda do EDX não seria possível distingui-los.

Como se pode ver na Figura 7 a inspeção visual das amostras não é capaz de identificar os danos que apresentam e que são referidos de acordo com os resultados obtidos anteriormente.

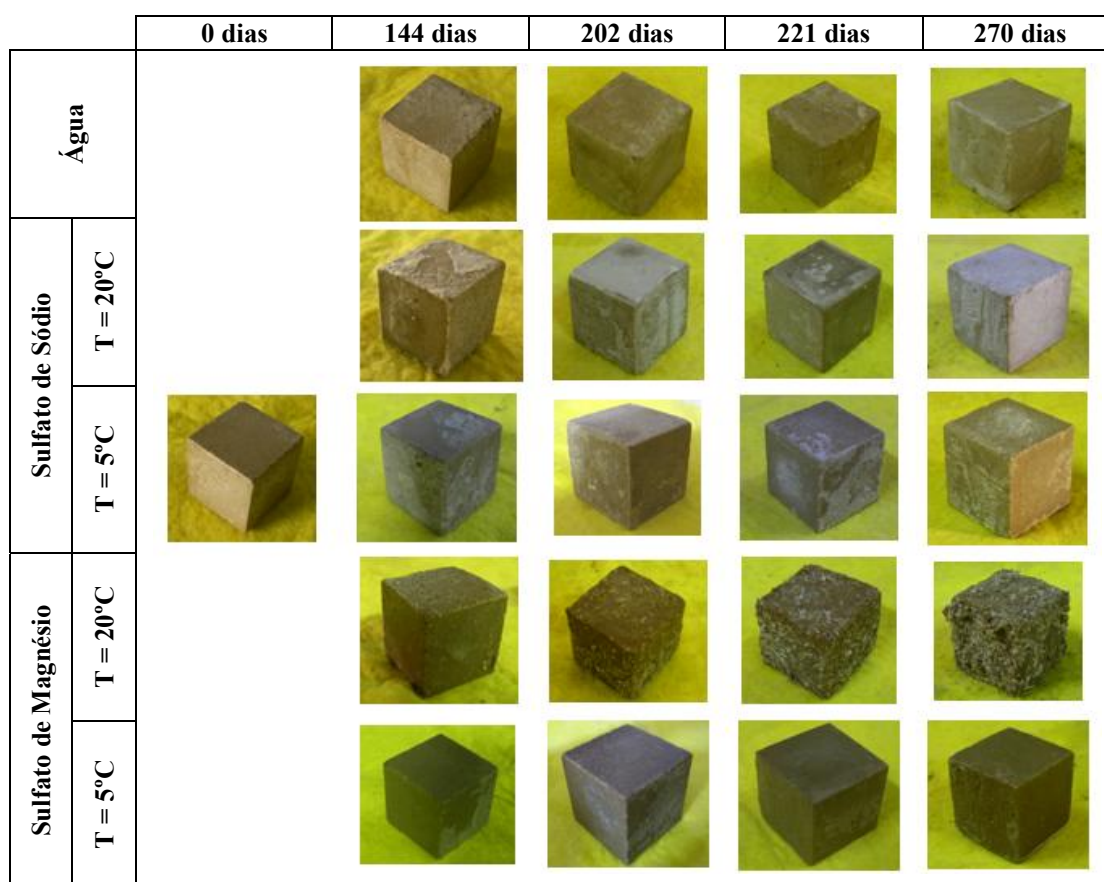


Figura 7 – Aspecto visual das amostras depois da imersão em sulfato.

Com base nos resultados obtidos verifica-se que o sulfato de magnésio foi mais agressivo que o sulfato de sódio. Esperava-se que a amostra imersa em sulfato de magnésio a 5°C tivesse um comportamento inferior à de 20°C, no entanto o mesmo não aconteceu, provavelmente devido a maior taxa de reacção, que aproximadamente duplica com cada aumento de 10°C de temperatura. A amostra imersa em sulfato de sódio a 20°C no período de 144 dias já mostrava a presença de etringita secundária o que concorda plenamente com os resultados obtidos pela medição das expansões. Este tipo de ensaio acelerado foi possível uma vez que houve um controlo rigoroso do pH das soluções atacantes.

7 Conclusões

Os ensaios realizados indicam que este tipo de cimento, apesar de ser referenciado como um cimento resistente aos sulfatos, não resiste plenamente a um ataque tão agressivo. O comportamento das amostras imersas em sulfato de sódio foi melhor, tendo em consideração a elevada agressividade do ataque e as dimensões reduzidas das amostras. No entanto nas condições reais da obra não existe apenas um sulfato, pelo que não se podem desprezar os resultados das amostras imersas em sulfato de magnésio. Claramente, as amostras imersas em sulfato de magnésio a 20°C já apresentavam a formação de taumasita ao fim de 144 dias.

Os ensaios realizados também indicam que a inspecção visual e os resultados dos ensaios de resistência a compressão não são de todo esclarecedores dos danos que as amostras apresentam. Este facto é um indicador da necessidade de realizar os ensaios mencionados neste estudo para se saber adequadamente qual o comportamento de um dado cimento frente ao ataque por sulfatos.

Esclarecimentos

Nos laboratórios da Universidade Politécnica da Catalunha (UPC) foram realizados os ensaios de resistências e expansões, na Faculdade de Geologia da Universidade de Barcelona (UB) prepararam-se as amostras para o SEM/EDX e no Instituto Tecnológico de Vilanova de la Geltrú da UPC fizeram-se as análises pelo SEM/EDX.

Referências

- [1] HIME, W.G.; MARTINEK, R.A.; BACKUS, L.A.; MARUSIN, S. Salt Hydration Distress - Observations on this often misidentified cause of concrete distress. *Concrete International*, vol. 23, n. 10, 2001, pp. 43-50.
- [2] THORVALDSON, T.; VIGFURSSON, V.A.; LAMOUR, R.K. The action of sulphates on the components of Portland cement. *Trans. Royal Soc. Canada*, vol. 21, sec. III, 1927, pp. 295.
- [3] TUTHILL, L.H. Resistance of cement to the corrosive action of sodium sulphate solutions. *J. American Concrete Institute*, vol. 33, 1936, pp. 83.
- [4] FERRARI, F. *Il Cemento*, 1968, n. 7.
- [5] FERRARI, F. *Il Cemento*, 1968, n. 8.
- [6] FERRARI, F. *Il Cemento*, 1969, n. 767.
- [7] FERRARI, F. *Cemento Hormigón*, 1970, n. 439.
- [8] FERRARI, F. *Cemento Hormigón*, 1970, n. 440.
- [9] BOGUE, R.H. The chemistry of Portland cement. *Reinhold Publishing Corporation*, New York, 1947, p.25.
- [10] ERLIN, H.; STARK, D.C. Identification and occurrence of thaumasite in concrete. *Highway Research Record*, vol. 113, 1965, pp. 108.
- [11] EDGE, R.A.; TAYLOR, H.F.W. Crystal structure of thaumasite. *Acta Crystallografic*, vol. 27 Parte 3, 1971, pp. 594-601.
- [12] LEIFELD, G.; MUNCHBERG, W.; STEGMAIER, W. Ettringite and thaumasite as causes of expansion in lime-gypsum plasters. *Zement-Kalk-Gips*, vol. 4, 1970, pp. 174-177.
- [13] VAN AARDT, J.H.P.; VISSER, S. Thaumasite formation. A cause of deterioration of Portland cement, and related substances in the presence of sulphates. *Cement Concrete Research*, vol. 5, 1975, pp. 225-232.
- [14] LUDWIG, U.; MEHR, S. Destruction of historical buildings by formation of ettringite or thaumasite. *8th ICCG*, Rio de Janeiro, 5, 1986, pp. 181.
- [15] KOLLMAN, H.; STRUBEL, G.; TROST, F. Reaction mechanisms in the formation of expansion nuclei in lime-gypsum plasters by ettringite and thaumasite. *Zement-Kalk-Gips*, vol. 30, 1997, pp.224-228.
- [16] CRAMMOND, N.J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, 2003, pp. 809-818.

- [17] CRAMMOND, N.J. & HALLIWELL, M.A., “The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions. A microstructural overview”, ACI 154-19, 1977, pp. 357-380.
- [18] BONEN, D. & COHEN, M.D., “Magnesium sulfate attack on Portland cement paste: II. Chemical and mineralogical analysis”, Cement and Concrete Research, vol. 22, 1992, pp. 707-718.
- [19] GAZE, M.E. & CRAMMOND, N.J., “The formation of thaumasite in a cement:lime:sand mortar at 5°C”, Cement and Concrete Composites, vol. 22, 2000, pp. 209-222.
- [20] THAULOW, N., R. J. Lee Group Inc., personal communication, 2001.
- [21] ODLER, I., “Special inorganic cements”, Modern Concrete Technology 8, E & FN SPON Editor, 2000.
- [22] QUILLIN, K., “Performance of belite-sulfoaluminate cements”, Cement & Concrete Research, vol. 31, 2001, pp. 1341-1349.
- [23] SUDOH, G., OHTA, T. & HARADA, H., “High strength cement in the CaO-Al₂O₃- SiO₂-SO₃ system and its application”, VII International Congress on Chemistry of Cements, Paris, Vol. III, 1980, pp. V152-V163.
- [24] PERA, J. & AMBROISE, J., “New applications of calcium sulfoaluminate cement”, Cement & Concrete Research, , vol. 34, 2004, pp. 671-676.
- [25] KURTIS, K.E., SHOMGLIN, K., MONTEIRO, P.J.M., HARVEY, J. & ROESLER, J., “Accelerated test for measurements sulfate resistance of calcium sulfoaluminato, calcium aluminate, and Portland cements”, Journal of Materials in Civil Engineering, May/June, 2001, pp. 216-221.
- [26] LUKAS, W., “Destruction of concrete by sulfate attack with formation of thaumasite and woodfordite”, Cement and Concrete Research, vol. 5, 1975, pp. 503-518.
- [27] BARONIO, G. & BERRA, M., “Concrete deterioration with the formation of thaumasite. Analyses of the causes”, Il Cemento, vol. 83, n. 3, 1984, pp. 169-184.
- [28] GOUDA, G.R., ROY, D.M. & SARKAR, A., “Thaumasite in deteriorated soil cements”, Cement and Concrete Research, vol. 5, 1975, pp. 519-522.