



## Ataque de Sulfatos ao Concreto de Cimento Portland

Prof.. Eduardo C. S.  
Thomaz  
Notas de aula

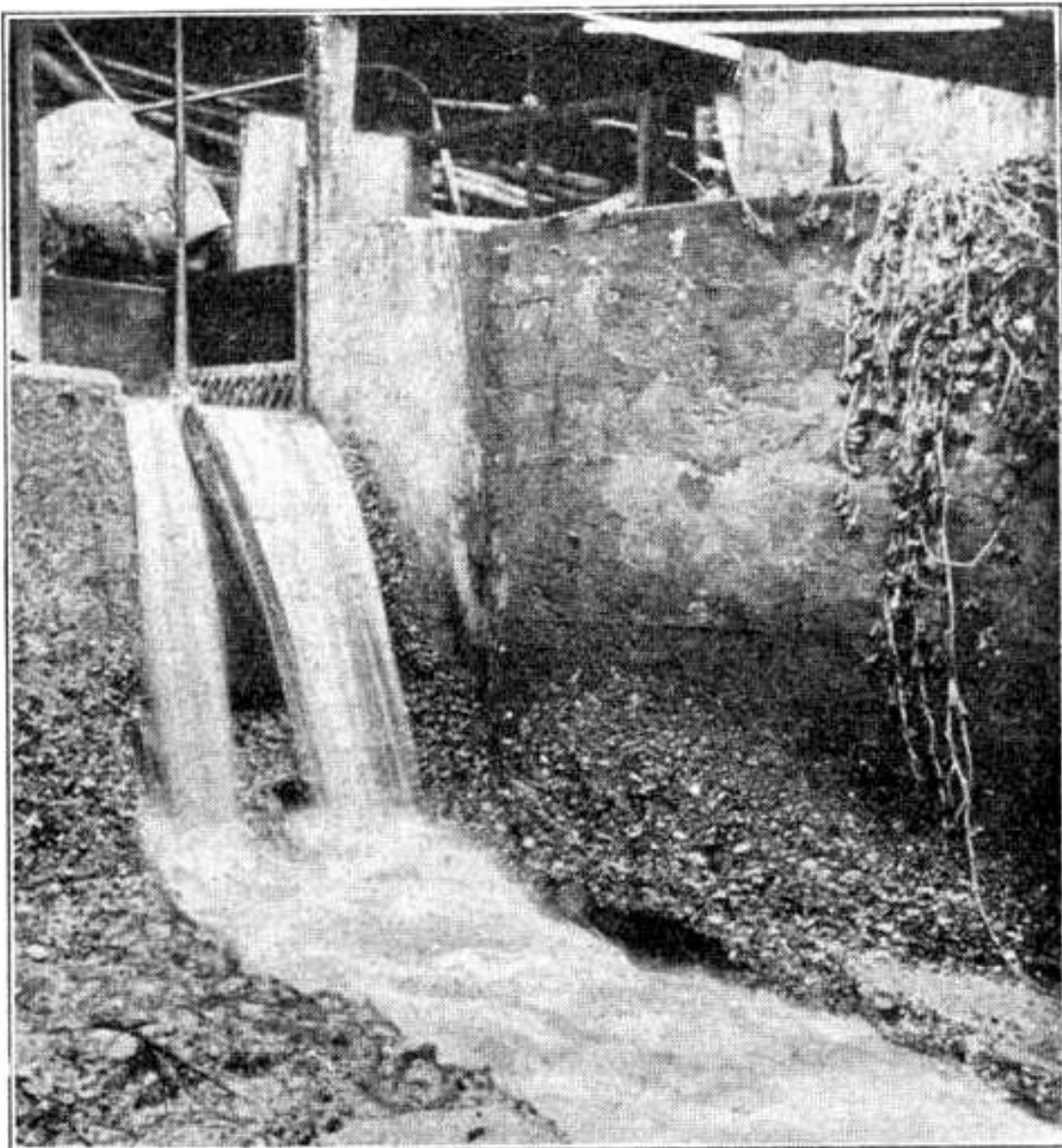
### Influências sobre o concreto

( Einflüsse auf Beton )

Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.

Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin **1930**

### Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland



#### Esgoto de Fábrica – Alemanha 1930

O Sulfato já havia destruído  $\approx 20\text{cm}$  do concreto no topo do vertedouro.

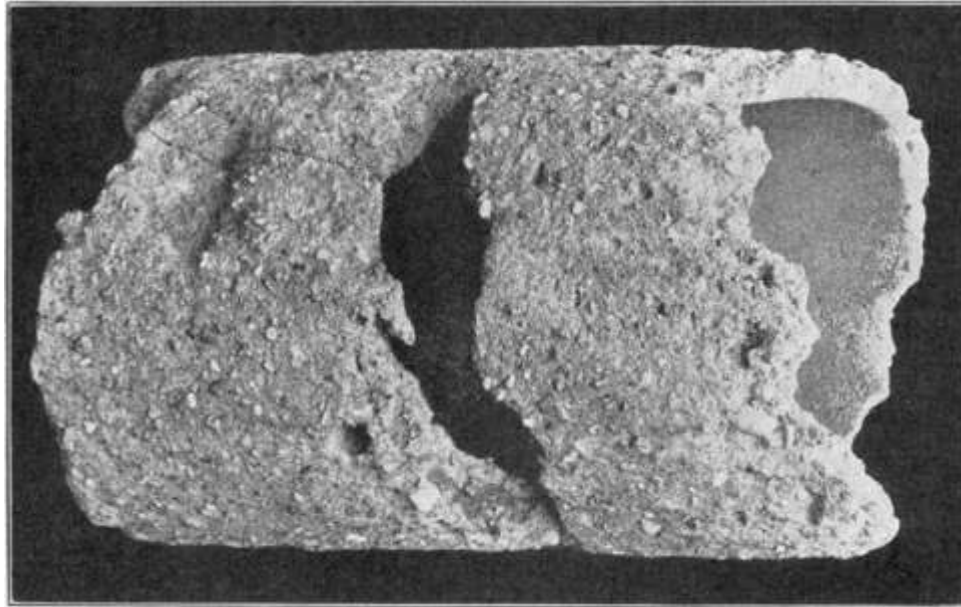
## **Influências sobre o concreto**

( Einflüsse auf Beton )

Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.

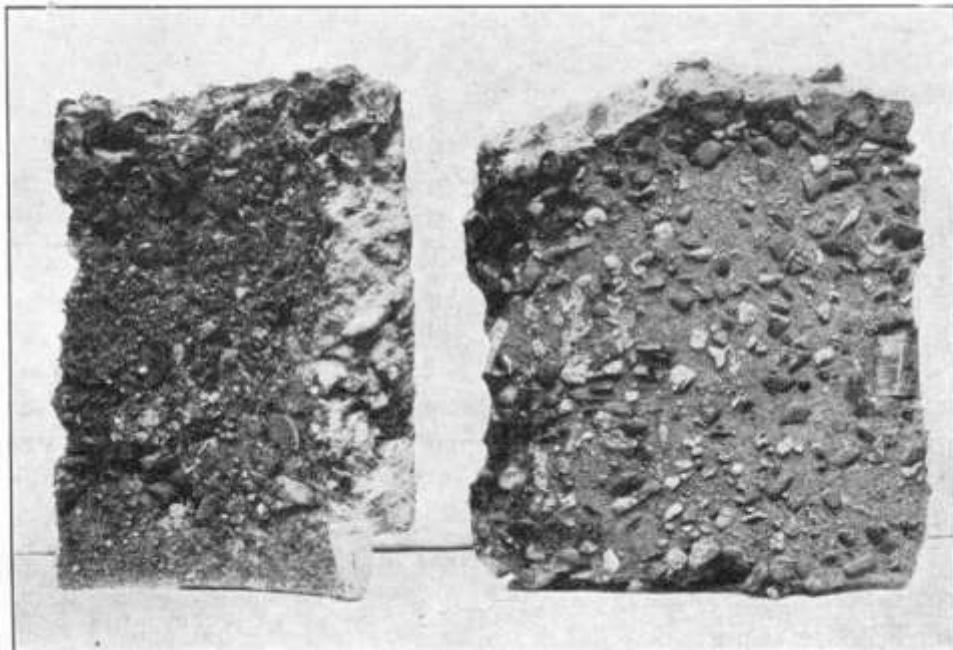
Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin **1930**

### **Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland**



**Tubo enterrado em solo com sulfatos.**

Concreto com pouco cimento. A parte interna não foi atacada, mas mostra como o concreto era poroso



**Pedaços do tubo mostrado acima**



Fotos divulgadas pelo Eng. Jorge Vianna  
[cimatek.jorgevianna@yahoo.com.br](mailto:cimatek.jorgevianna@yahoo.com.br)  
2013



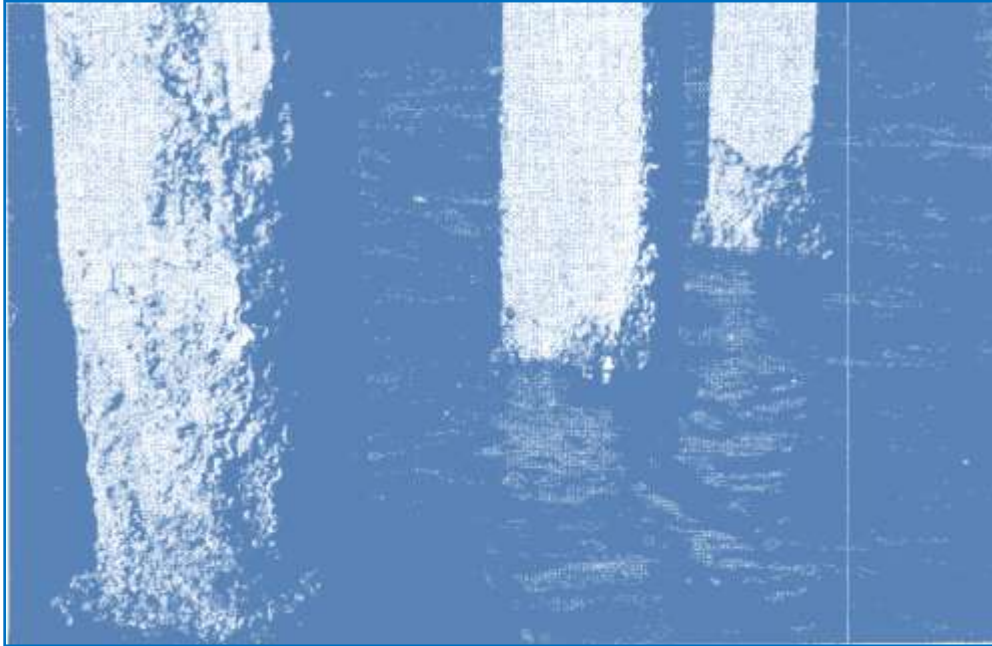
**Água do Canal certamente contendo sulfatos .**



**Água do Canal certamente contendo sulfatos .**

**TWENTY-YEAR ( 1939 – 1959 ) REPORT ON THE LONG -TIME  
STUDY OF CEMENT PERFORMANCE IN CONCRETE**

**Hubert Woods - PCA.R&D.Ser.1096.1 - PCA.R&D.Ser.1118 - USA  
PCA = Portland Cement Association**



**FIG. 7. St. Augustine Piles. Piles Made With  
LTS Cement 18. ( $C_3A$  Content = 12.2%)**

*“Fig.7 shows definite deterioration and sloughing away (descamação) of the concrete, in all three concrete mixes. Cement 18, with  $C_3A$  of 12,2%, was used in the 3 piles shown. We consider this deterioration to be result of **sulfate attack**, and evidence that high  $C_3A$  cement should not be used in warm sea water.”*

- Ver também :

[aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo116.pdf](http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo116.pdf)

[aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf](http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf)

[w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/Karina\\_Kozoroski\\_Veiga\\_Dissertação\\_de\\_Mestrado.pdf](http://w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/Karina_Kozoroski_Veiga_Dissertação_de_Mestrado.pdf)

<http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/rd097.pdf>

[http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL\\_TH3853.pdf](http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL_TH3853.pdf)

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7566/1/Pinheiro-Alves.pdf>

[http://www.dcc.ufpr.br/mediawiki/images/7/78/TC031\\_Durabilidade\\_x.pdf](http://www.dcc.ufpr.br/mediawiki/images/7/78/TC031_Durabilidade_x.pdf)

[http://www.slagstar.at/upload/web/doc/Advanced\\_Supersulfated\\_Cements\\_-\\_Worldcement\\_09\\_2009.pdf](http://www.slagstar.at/upload/web/doc/Advanced_Supersulfated_Cements_-_Worldcement_09_2009.pdf)

[http://www.cementdistribution.com/industryinfo/articles/slagstar\\_high\\_quality\\_binder\\_without\\_calcingprocess.pdf](http://www.cementdistribution.com/industryinfo/articles/slagstar_high_quality_binder_without_calcingprocess.pdf)

**UM CIMENTO MAIS SUSTENTÁVEL  
FRENTE A UM ATAQUE SEVERO POR SULFATOS**

**M.<sup>a</sup> Teresa Pinheiro-Alves, Ferrán Gomà, e Said Jalali**

Congresso Construção 2007 - 3.º Congresso Nacional-17 a 19 de Dezembro, Coimbra,  
Universidade de Évora, Universidade Politécnica da Catalunha, Universidade do Minho  
e-mail: [tpa@uevora.pt](mailto:tpa@uevora.pt) , [recercalabgoma@eresmas.net](mailto:recercalabgoma@eresmas.net) , [said@civil.uminho.pt](mailto:said@civil.uminho.pt)

## 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, ou quando exista uma fonte externa de sulfatos.*

*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, 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<sub>3</sub>A) do cimento Portland e a expansão provocada pelo ataque por sulfatos .*

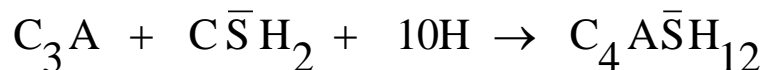
*A entrada de sulfato no betão produz uma sulfatação, ou seja, produz sulfato cálcico a partir da portlandite(CH) existente no cimento hidratado do betão que juntamente com água provoca a formação de gesso:*

**Nomenclatura :**  $C=CaO ; A=Al_2O_3 ; S=SiO_2 ; H=H_2O ; F=Fe_2O_3 ; \bar{S}=SO_3$



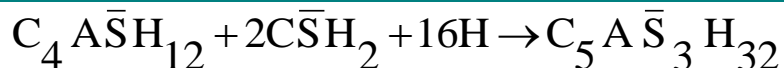
(portlandite + sulfato + água → gesso)

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



( aluminato tricálcico + gesso + água → monosulfato )

O monosulfato com gesso provoca a formação da etringita (tri-sulfo-aluminato cálcico hidratado):



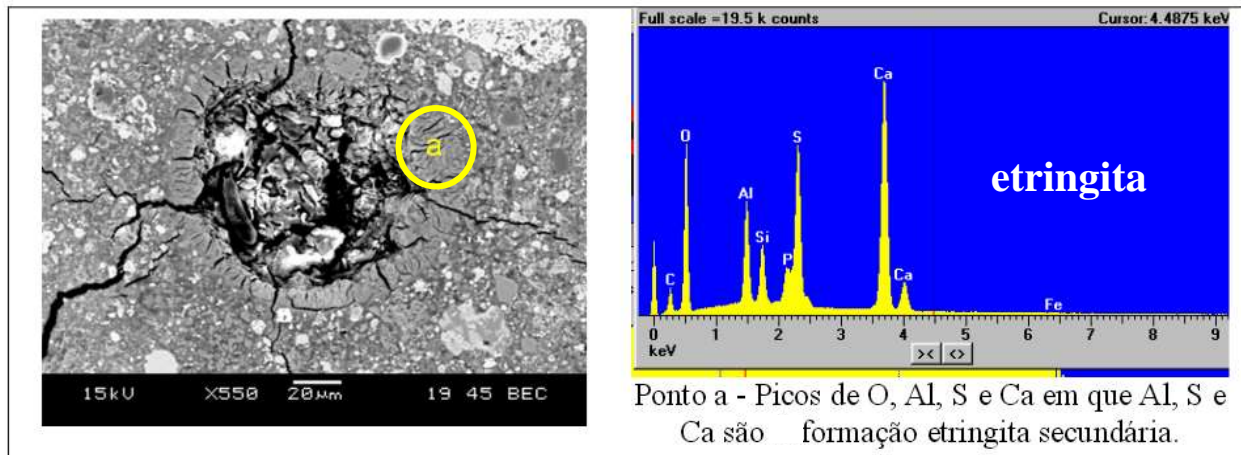
( monosulfato + gesso + água → etringita )



Estas reações são as que provocam a expansão causando a aparição de lascas na superfície de uma argamassa ou betão na presença de sulfato.

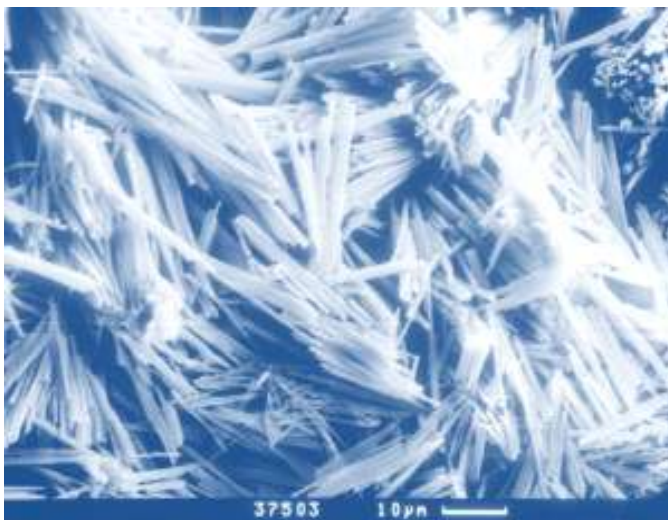
Estas reações ocorrem nas argamassas ou betões desde o momento em que a água entra em reação com o cimento anidro na formação da pasta durante as primeiras 48 horas.

Enquanto a pasta ainda não está rígida ela consegue absorver os esforços resultantes do aumento do volume sem provocar danos.



Argamassa imersa em solução com 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $20^\circ\text{C}$

### Exemplos de Micrografias de Etringita

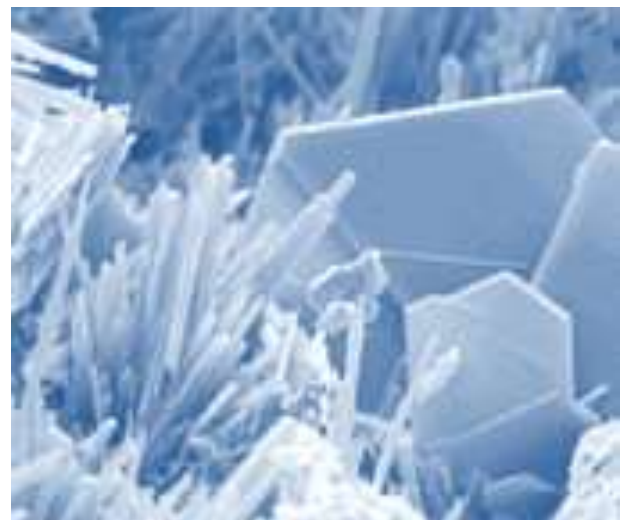


#### Exemplo 1 : Agulhas de Etringita

Gregerová M. Masaryk University, Czech Republic,  
[mirka@sci.muni.cz](mailto:mirka@sci.muni.cz)

Pospíšil P. Brno University, Czech Republic,  
[pospisil.p@fce.vutbr.cz](mailto:pospisil.p@fce.vutbr.cz)

*Obs: A Etringita foi descoberta em 1874 em Ettringer na Alemanha.*



#### Exemplo 2 : Agulhas de Etringita

Imagem da fratura de uma pasta endurecida de cimento Portland mostrando agulhas de etringita e placas hexagonais de hidróxido de cálcio.

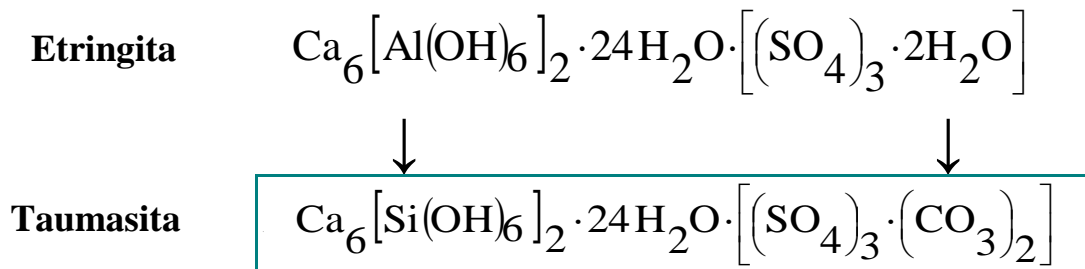
<http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/chapt14.cfm>

### 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 íons de  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  como substituição, e a presença de  $CO_3^{2-}$  como adição, explica esta **primeira hipótese** de formação:



A ação destrutiva na primeira hipótese é similar ao mecanismo expansivo do gesso e da etringita.

A taumasita tal como a etringita pode precipitar nos espaços vazios e fissuras sem a necessidade de provocar qualquer dano .

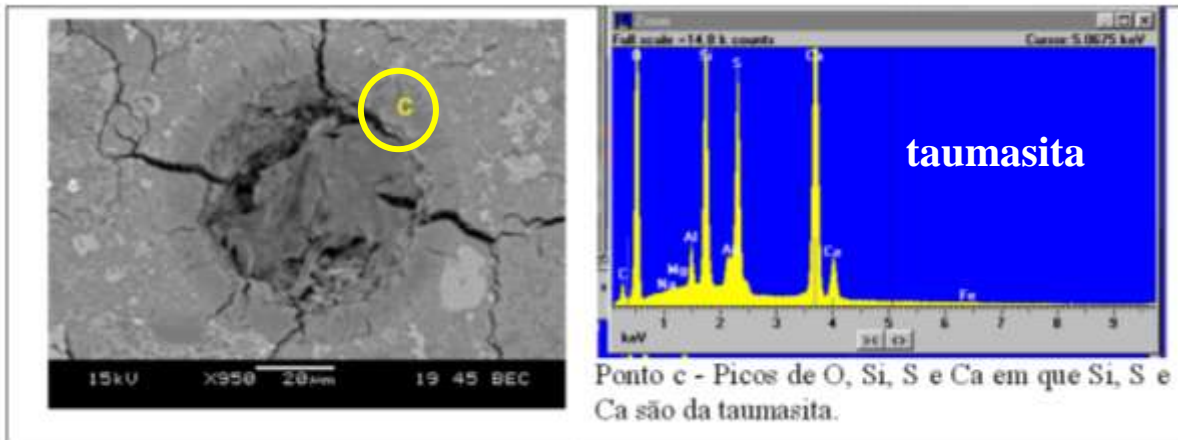
A **segunda hipótese** é muito mais agressiva que a primeira e menos compreendida. A formação de taumasita está dependente de um maior provimento de C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) e não do conteúdo de C3A como acontecia com a etringita, portanto os chamados Cimentos Portland Resistentes aos Sulfatos (CP -RS), que são cimentos com baixos conteúdos de C3A, não inibem a formação de taumasita.

Um betão tem aproximadamente o 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 íons sulfato que venham do exterior reagem com o C-S-H existente para formar etringita e enquanto existir alumina a etringita continuará a se formar.

Quando a etringita parar de se formar, e se continuarem as entradas de íons sulfato, estes serão forçados a encontrar um novo hóspede.

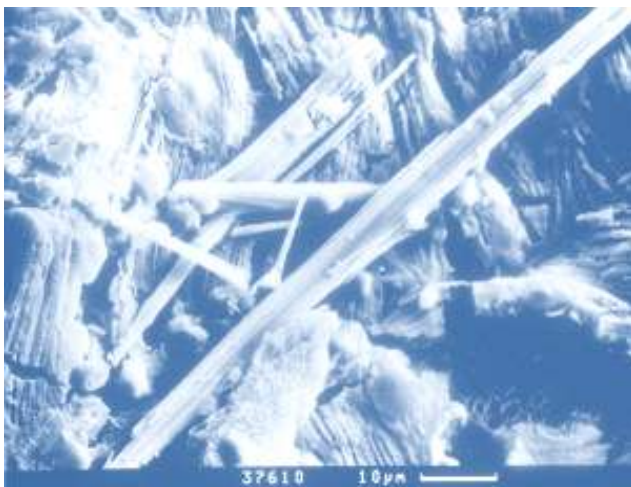
A portlandita ( $\text{CH}$ ) terá estado a reagir com os íons sulfato para formar gesso, mas na presença de íons carbonato ou bicarbonato disponíveis, a taumasita formar-se-á em vez da etringita.

A taumasita forma-se com valores de pH que variam entre 10,5 a 13 e qualquer íon magnésio que se encontre no fluido dos poros precipitar-se-á na forma de brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



Argamassa imersa em solução com 5%  $\text{MgSO}_4$  a  $20^\circ\text{C}$ .

### Exemplos de Micrografias de Taumasita



#### Exemplo 1 : Bastões de Taumasita

Gregerová M. Masaryk University, Czech Republic,  
[mirka@sci.muni.cz](mailto:mirka@sci.muni.cz)

Pospíšil P. Brno University, Czech Republic,  
[pospisil.p@fce.vutbr.cz](mailto:pospisil.p@fce.vutbr.cz)

*Thaumasite formation affected by aggregate composition in concrete in the Czech Republic*



#### Exemplo 2 : Bastões de Taumasita

F. Mittermayr - [f.mittermayr@tugraz.at](mailto:f.mittermayr@tugraz.at)

D. Klammer - [dietmar.klammer@tugraz.at](mailto:dietmar.klammer@tugraz.at),

D. Höllen, S. Köhler, M. Dietzel

Graz University of Technology - <http://www.egam.tugraz.at/>

*Thaumasite Formation in Concrete - An Isotopic Approach*

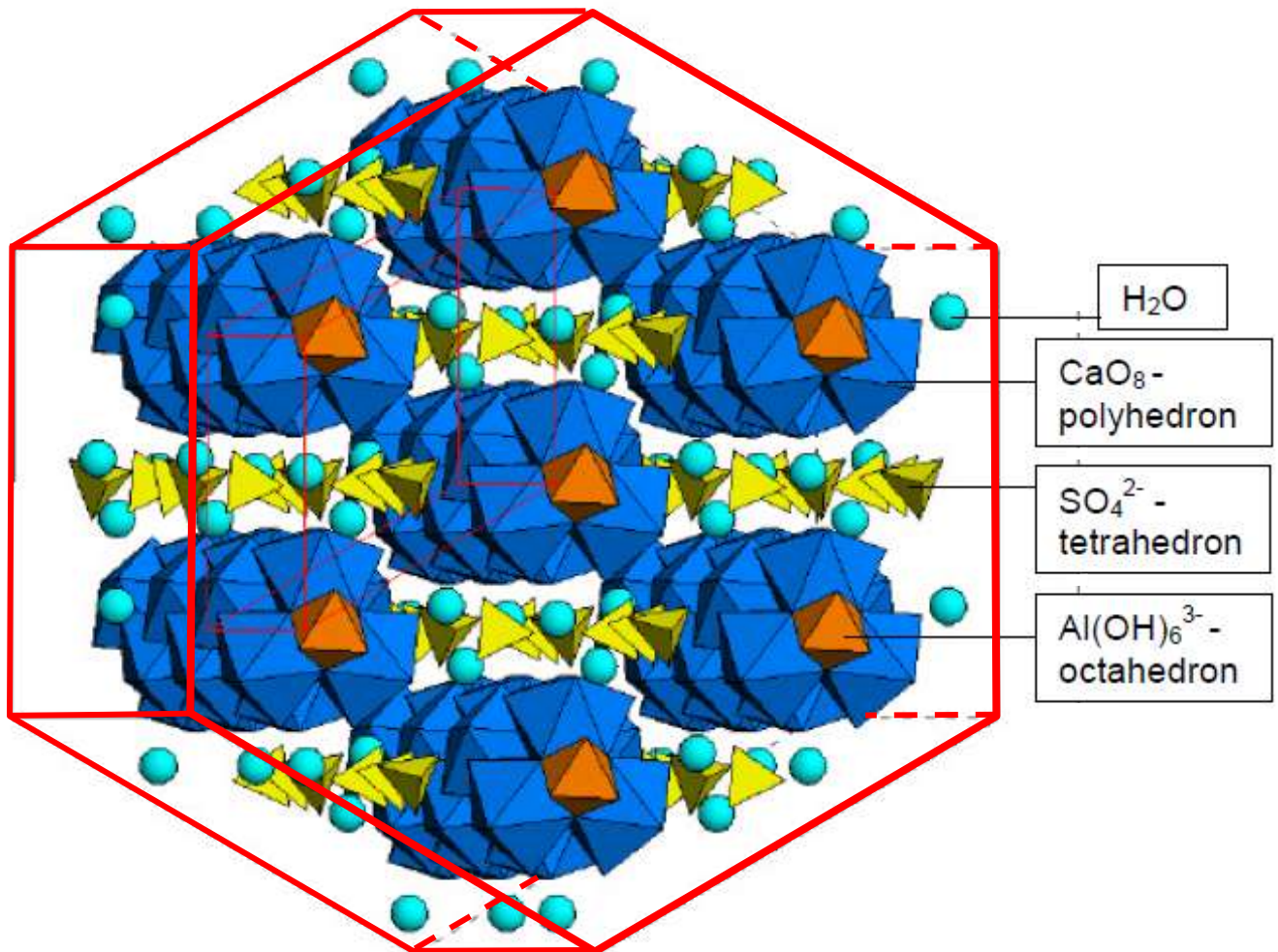


# Delayed Ettringite Formation in Concrete

Bauhaus-University Weimar / Germany

**Jochen Stark, Katrin Bollmann**

Bauhaus-University Weimar / Germany



## Structure model of ettringite

according to Dr. J. Neubauer / University Erlangen / Germany

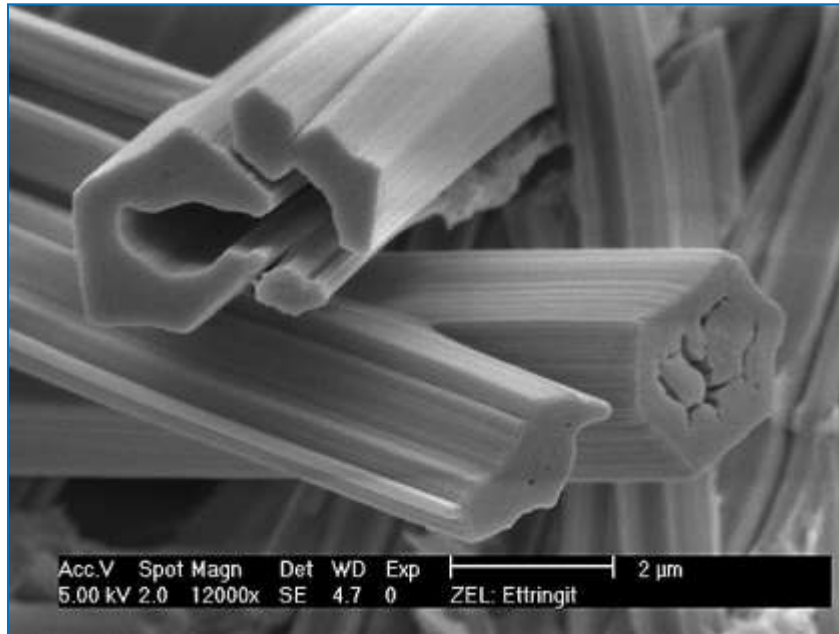
Ettringite ( $C_6A \bar{S}_3H_{32}$ ) forms hexagonal-prismatic crystals. According to the structure model by TAYLOR [76], the crystals are based on columns of cations of the composition  $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12 H_2O\}^{3+}$ . In there, the  $Al(OH)_6^{3-}$ -octahedra are bound up with the edge-sharing  $CaO_8$ -polyhedra, that means each aluminum-ion, bound into the crystal, is connected to  $Ca^{2+}$ -ions, with which they share OH ions. The intervening channels contain the  $SO_4^{2-}$ -tetrahedra and the remaining  $H_2O$  molecules (fig. 2). The  $H_2O$  molecules are partly bound very loose into the ettringite structure. Due to this, the easy slit off of part of the water during drying or increased temperatures can be explained and, therefore, the existence of ettringite with different crystal water contents.

# Delayed Ettringite Formation in Concrete

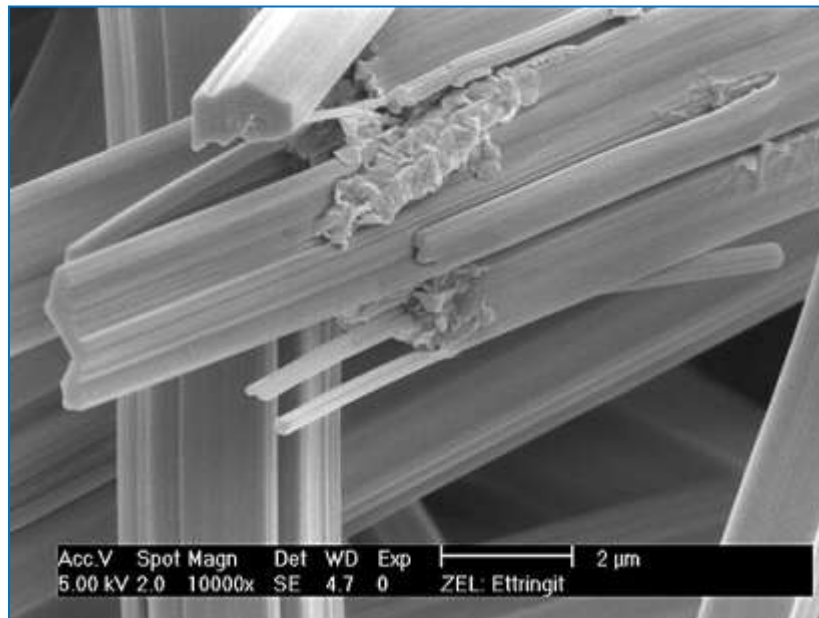
Bauhaus-University Weimar / Germany

**Jochen Stark, Katrin Bollmann**

Bauhaus-University Weimar / Germany



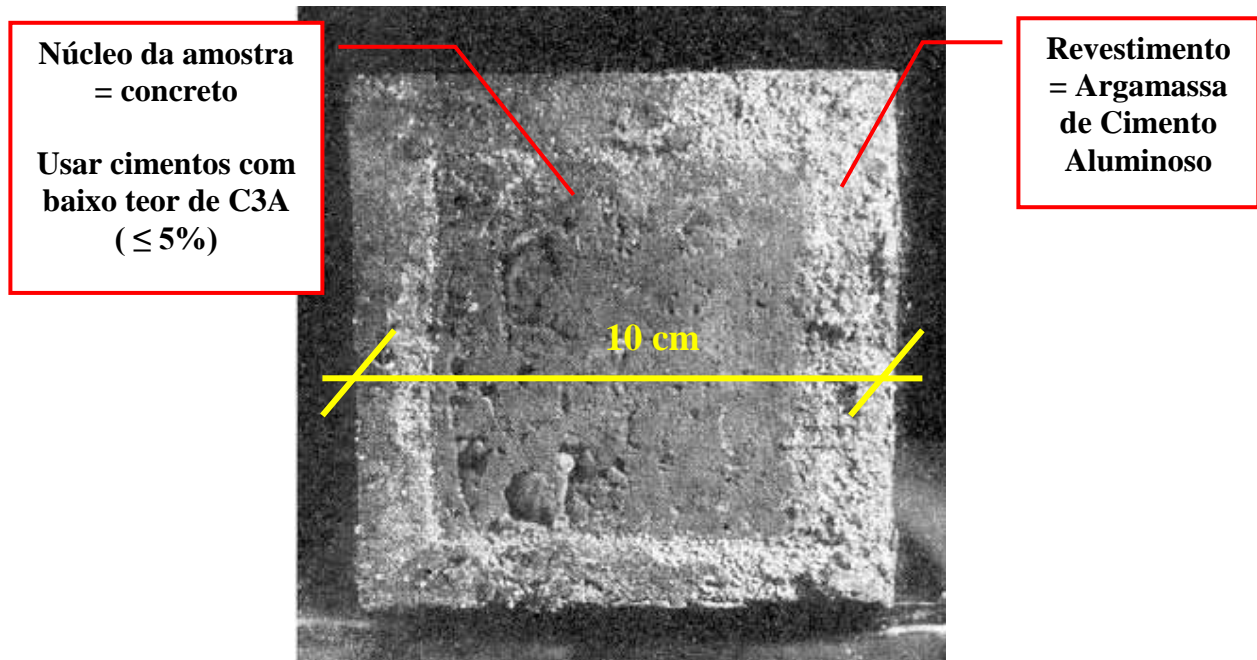
Very slender ettringite crystals forming needle-shaped formations with hexagonal cross-section and a thickness of about 2 μm;



Very slender ettringite crystals with thicknesses in the range between 20 and 200 nm laid close to one another and forming thick needle-like formations

## Argamassa 1:4 de Cimento Aluminoso, após 2 anos em solução 2.5% de MgSO<sub>4</sub>

Ing. E. Probst - Karlsruhe – Germany - 1928



- *Os sulfatos existentes na águas dos esgotos domésticos e industriais, nas águas do solo, nas águas do mar, nos silos de carvões minerais, nos poços de petróleo ... etc, atacam os cimentos Portland hidratados dos concretos.*
- *Nas tubulações de esgotos, nas estações de tratamento de esgoto, sempre existem danos aos concretos.*
- *Inicialmente, os sulfatos reagem com o Ca(OH)<sub>2</sub> do cimento hidratado, formando o Gesso.*
- *Em seguida, os sulfatos reagem com os aluminatos do cimento hidratado, formando a etringita = C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>S<sub>3</sub>·30H<sub>2</sub>O*
- *Na região onde o nível da água, contendo sulfatos, varia ao longo do tempo, como nas tubulações de esgoto, ou em obras marítimas, a concentração de sulfatos no concreto aumenta muito e o ataque é mais intenso.*



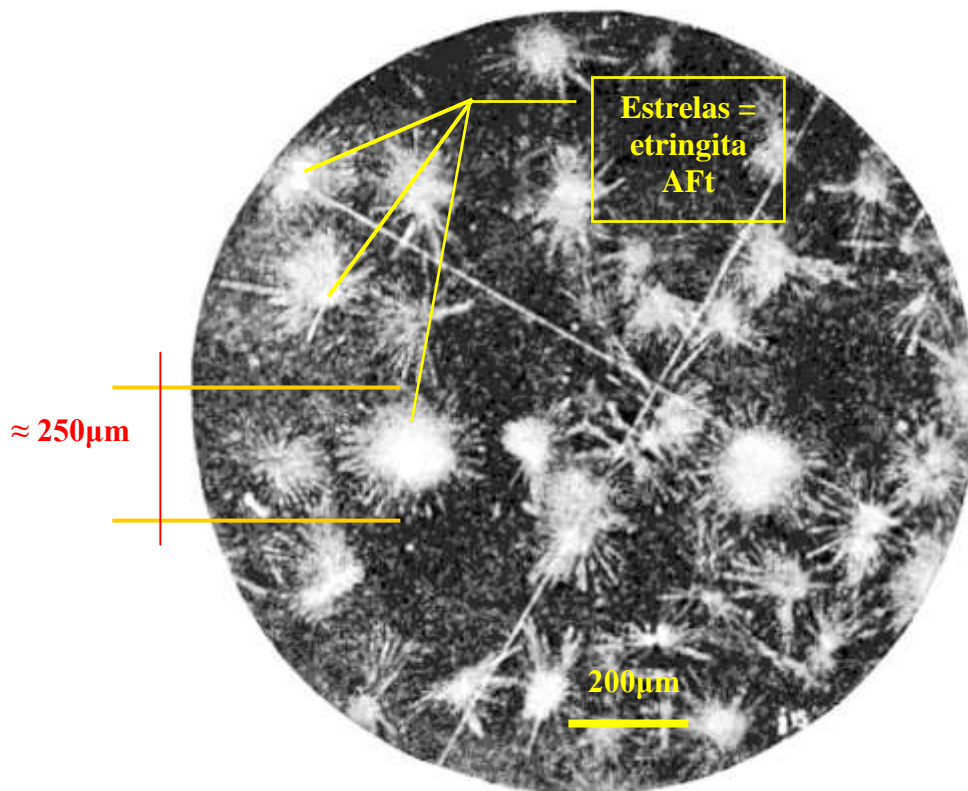
## Influências sobre o concreto

( Einflüsse auf Beton )

Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.

Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin 1930

### Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland .



- “ *Bacilo do Cimento*”, isto é , *Etringita*, produzido por síntese.
- *Microscópio Ótico* . *Largura do Campo*  $\approx 1280$  micra
- *Autores* : H.Passov & M. Schönberg – T.I.Z 1917, Nr 63 , pg 428-Germany
- *Estrelas com núcleo branco de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, não ligado, são bem visíveis.
- Foi W. Michaelis (Alemanha), em 1892, quem identificou a etringita com a composição =  $C_6A\bar{S}_3 \cdot 30.H_2O$ . ( revista T.I.Z = Ton Industrie Zeitung – Nr 6 . Pg 105 – Berlin 1892 )
- W. Michaelis a denominou de “ *bacilo do cimento*”, pelo efeito desagregador que ela exerce sobre o cimento hidratado.
- “ *Sal de Candlot*” é o nome dado à etringita na França.
- A etringita foi identificada por E. Candlot em 1906. ( Ciment et Chaux Hydrauliques – Annex. I. pg. 410 ff. Paris 1906 )

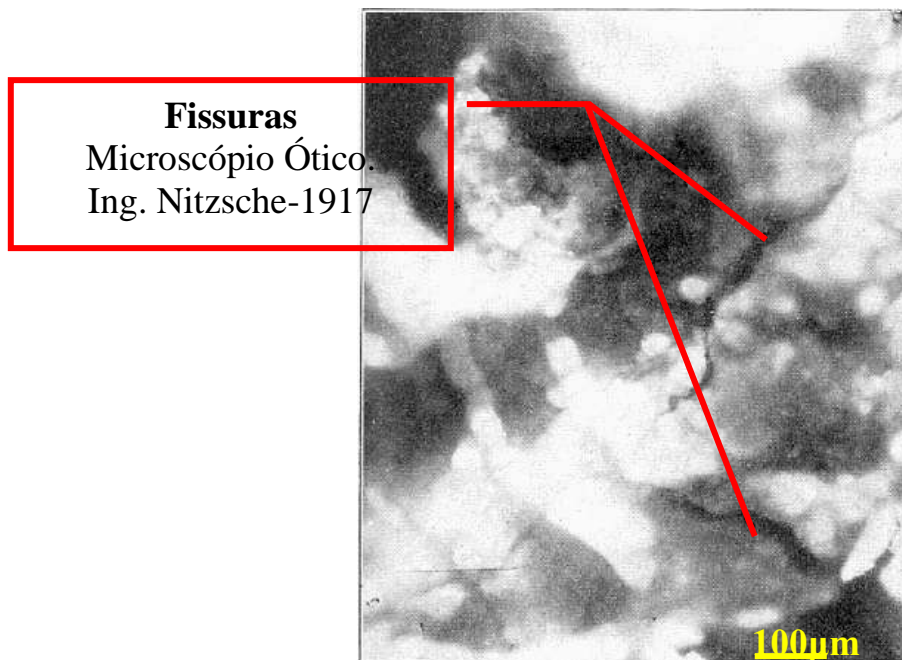
## Influências sobre o concreto

( Einflüsse auf Beton )

Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.

Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin 1930

### Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland .



- *Microscópio ótico – Largura do campo ≈ 0,80mm*
- *Ing. H. Nitzche , ( Revista Zement 1918, Nr 34 pg. 199 )*
- *A quantidade de água de cristalização, na etringita, é muito grande e daí resulta um grande aumento de volume .*
- *Surgem fissuras na pasta endurecida de cimento ao redor da etringita.*
- *O Comitê Euro-International du Beton ( 1982) mostra uma faixa de variação para a quantidade de água na etringita :*



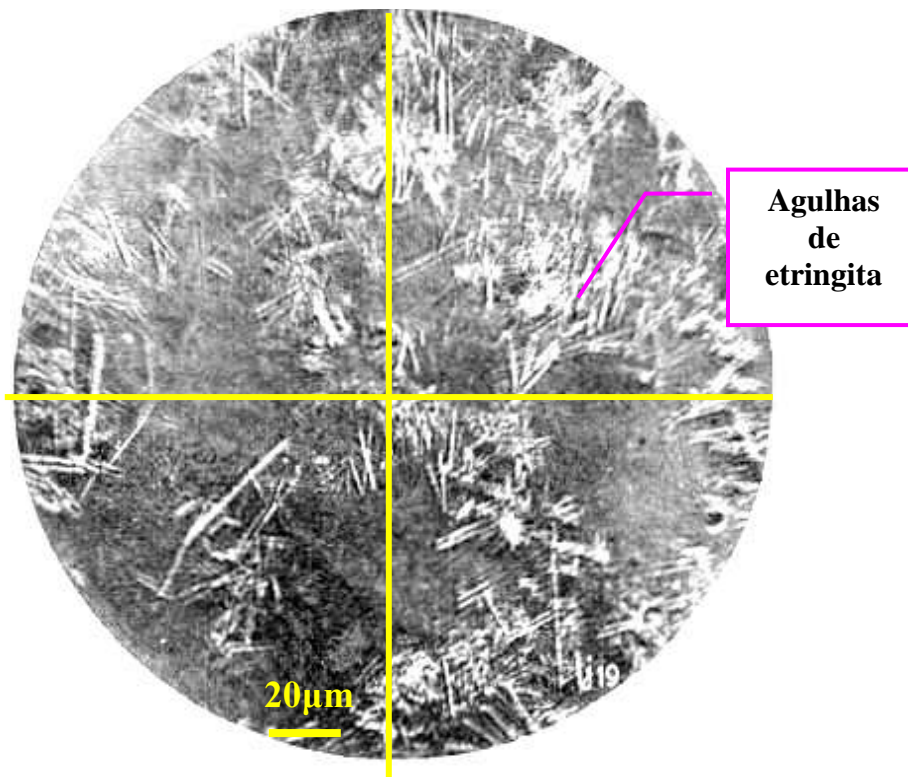
## Influências sobre o concreto

( Einflüsse auf Beton )

Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.

Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin 1930

### Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland



- *Microscópio Ótico . Largura do Campo  $\approx$  217 micra*
- *Autores : H.Passov & M. Schönberg – T.I.Z 1917, Nr 63 , pg 428-Germany*
- *“ Bacilo do Cimento”, isto é , Etringita, produzido por síntese , todo  $Al_2O_3$  estando ligado.*
- *A forma de “estrela” sumiu.*
- *As agulhas, extremamente finas, se cruzam totalmente.*



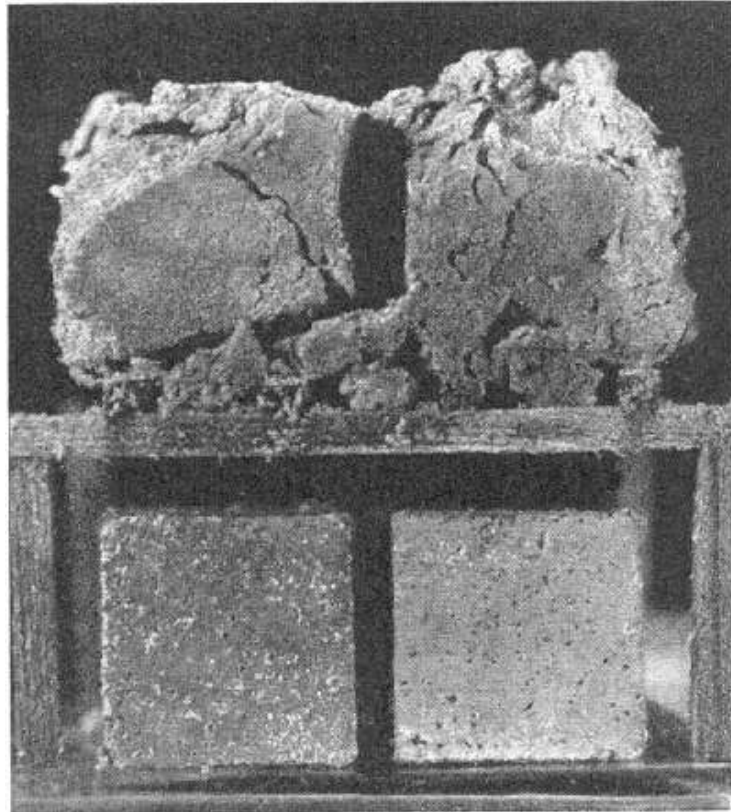
## Influências sobre o concreto

( Einflüsse auf Beton )

*Prof. A. Kleinlogel , Prof. F. Hundeshagen , Prof. Otto Graf.*

*Editora : Wilhelm Ernst & Sohn – Berlin 1930*

### Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland



- *Argamassa de cimento Portland ( cimento: areia = 1:3 em peso )*
- *Diferentes tipos de areia produziram argamassas com diferentes resistências ao sulfato:*
- *As 2 amostras de cima foram feitas com areia comum contendo cálcio.*
- *As 2 amostras de baixo foram feitas com areia quartzosa ( sílica ) , com granulometria contínua selecionada.*
- *Solução, a 10% , de sulfato de magnésio  $MgSO_4$ .*
- *Imersão durante 1 ano.*
- *Ensaio de Ing. E. Probst 1928 – Karlsruhe – Germany.*

**Concreto – Estrutura , Propriedades e Materiais**  
 ( tradução )  
 Povindar Kumar Mehta & Paulo J. M. Monteiro  
 Editora Pini - 1994

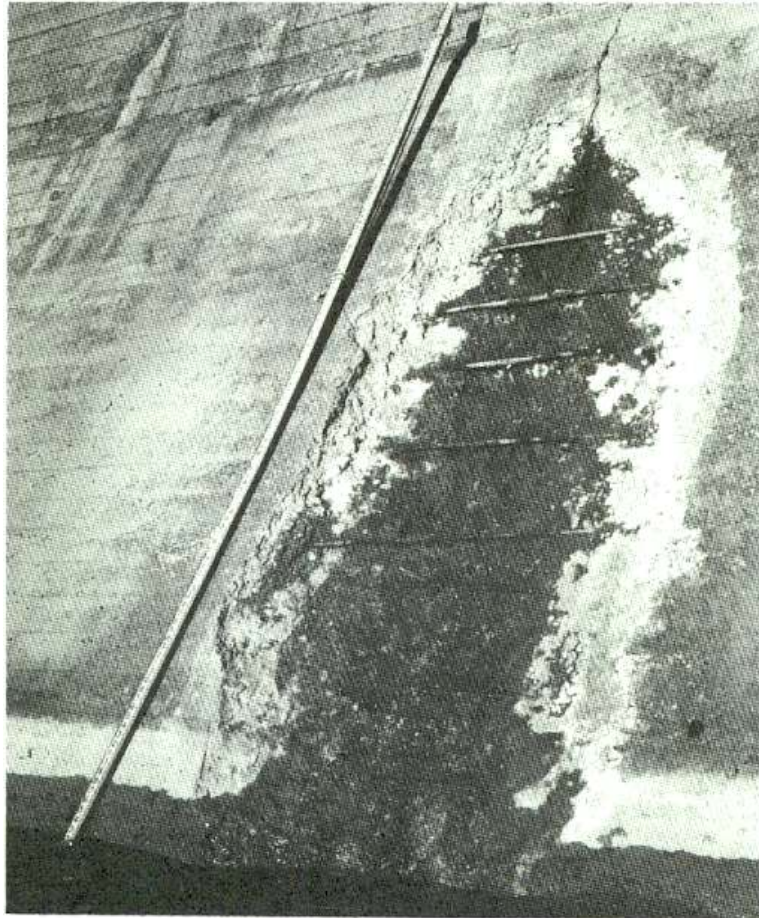
Ataque do concreto por Sulfato



- *Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck (1957).*
- *Visão após 20 anos.*
- *Parede do canal de descarga da água.*
- *As águas subterrâneas da bacia tem 10000 mg de  $SO_4$  / litro de água, (sulfato de sódio).*
- *Concreto com  $a/c=0,49$  e 335 kg/m<sup>3</sup> de cimento, resistência  $f_c=48$  a 60MPa.*
- *Cimento Tipo I ( comum ).*
- *O concreto deteriorado estava **pastoso** e se desintegrava facilmente.*
- *Grandes quantidades de gipsita ( gesso) se formaram à custa de CH e C-S-H.*

*Concreto – Estrutura , Propriedades e Materiais*  
( tradução )  
*Povindar Kumar Mehta & Paulo J. M. Monteiro*  
*Editora Pini - 1994*

Ataque do concreto por Sulfato



- *Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck ( 1957 )*
- *Visão após 20 anos.*
- *Parede do canal de descarga da água.*
- *Construção , manutenção e reparos do U.S. Corps of Engineers.*
- *O tipo de cimento usado , tipo I , possuía 7% a 9% de C3A .*
- *Após 14 anos( 1957 a 1971) , a profundidade do concreto deteriorado aumentou 20 cm .*
- *As águas subterrâneas da bacia têm 10000 mg de SO<sub>4</sub>/ litro de água, sulfato de sódio.*
- *Concreto com a/c=0,49 e 335 kg/m<sup>3</sup> de cimento, resistência f<sub>c</sub>=48 a 60MPa.*



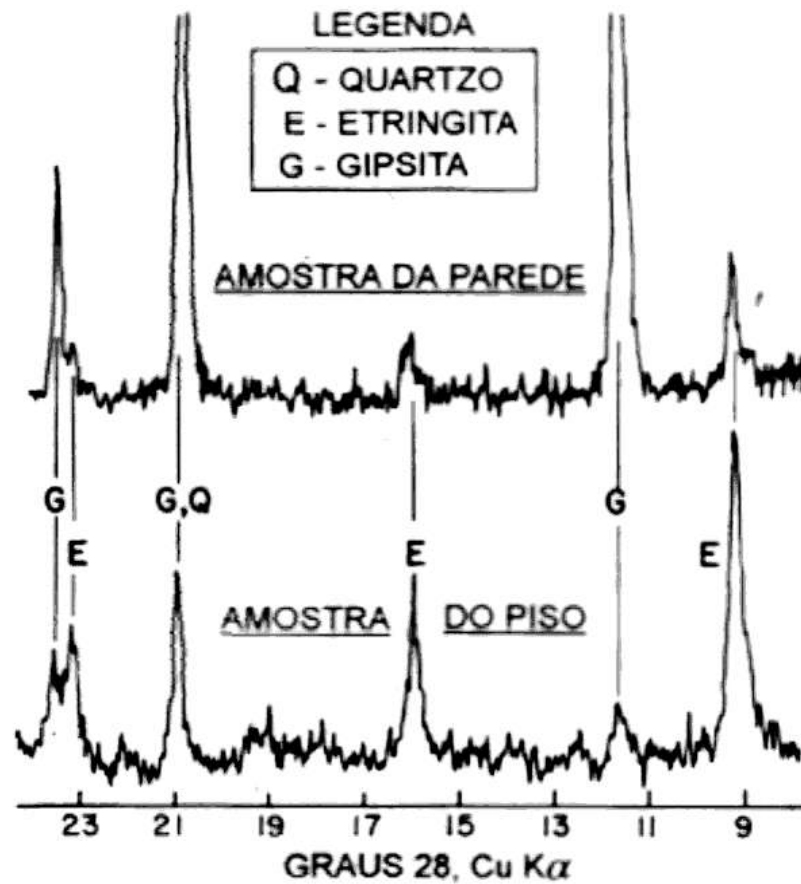
## Concreto – Estrutura , Propriedades e Materiais

( tradução )

Povindar Kumar Mehta & Paulo J. M. Monteiro

Editora Pini - 1994

Ataque do concreto por Sulfato



- *Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck ( 1957 )*
- *Exame do concreto danificado, com raio X, radiação Kα do cobre .*
- *Grandes quantidades de etringita e gipsita estão presentes nas amostras ao invés de C-S-H , CH e AFm , que estão normalmente presentes em concretos maduros de cimento Portland.*
- *A presença do agregado de quartzo na da pasta de cimento é responsável pelo pico de quartzo, no padrão XRD.*

## *Combating Sulfate Attack in Corps of Engineers Concrete Construction*

*Thomas J. Reading*

*ACI – Publication SP-47– Durability of Concrete / 1975*

### Ataque do concreto por Sulfato

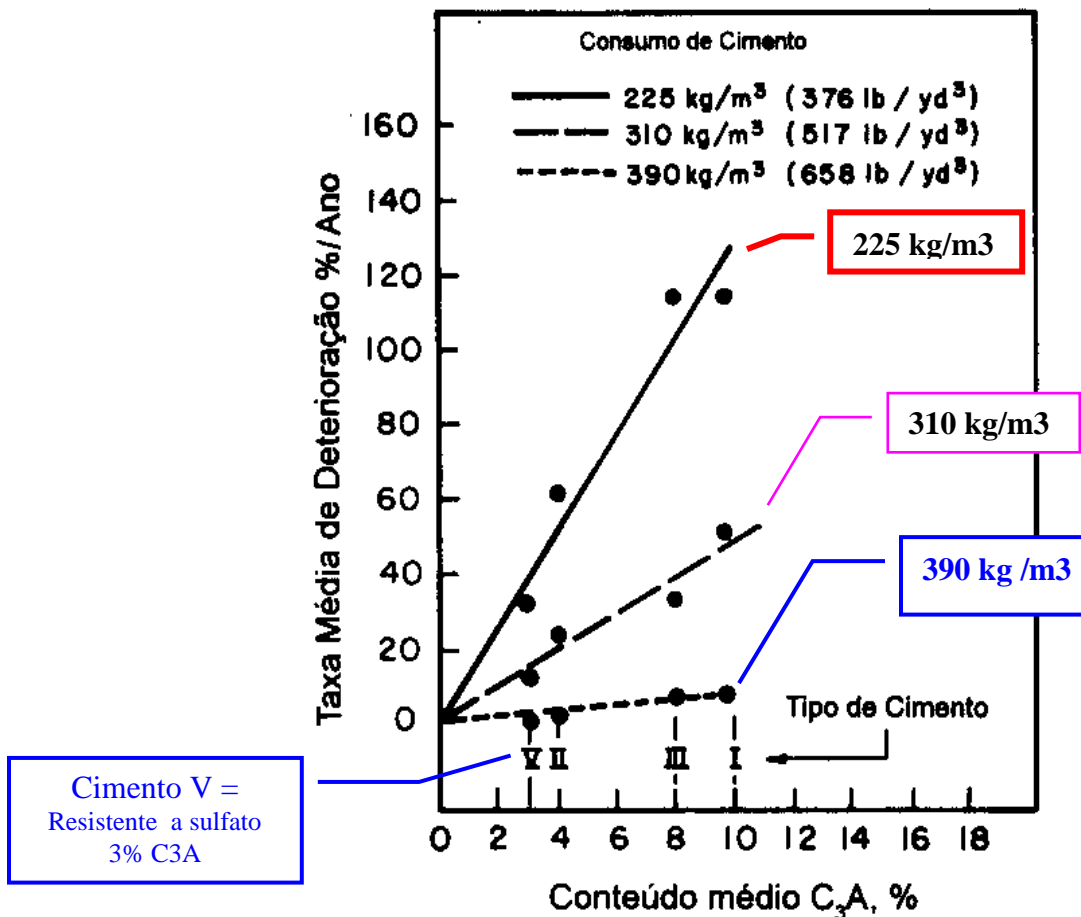


- Tubos de Drenagem na parede do Vertedouro da Barragem de Fort Peck.
- *Ataque do sulfato na camada superficial da Parede de concreto .*
- *Teor de sulfato de sódio ,  $Na_2SO_4$ , na água : 1000 a 2000 ppm .*
- *A deterioração e a expansão não são causadas apenas pela etringita,mas também pela cristalização do sulfato de sódio , formando a mirabilita ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  , dentro dos poros do concreto.*
- *Essa cristalização pode ter origem, tanto na evaporação da água carregada de sulfatos em solução, como na molhagem da Thenardita,  $Na_2SO_4$ .*
- *A deterioração do concreto, nesse caso, seria apenas uma conseqüência da ação mecânica da expansão dos sais cristalizados.*

## Concreto – Estrutura , Propriedades e Materiais ( tradução )

Povindar Kumar Mehta & Paulo J. M. Monteiro  
Editora Pini -1994

Ataque do concreto por Sulfato



- Efeito do tipo de cimento e da quantidade de cimento .
- Autor : G.J.Verbeck – Performance of concrete , edição E. G. Swenson University of Toronto Press. ( 1968 )
- O uso de um elevado teor de cimento é mais eficiente que o uso do cimento com baixo teor de C<sub>3</sub>A ( resistente ao sulfato ).
- Cimento tipo I - 10% C<sub>3</sub>A
- Cimento tipo II – 6% C<sub>3</sub>A
- Cimento tipo III – 10% C<sub>3</sub>A
- Cimento tipo IV – 4% C<sub>3</sub>A
- Cimento tipo V – Resistente ao sulfato – 4% C<sub>3</sub>A

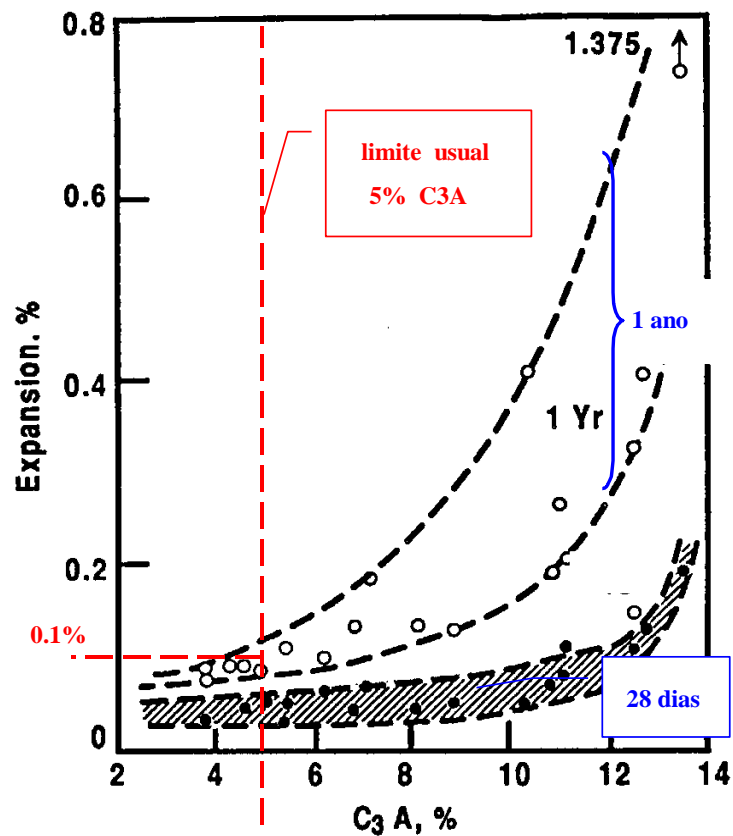


## Dimensional Changes

James J. Beaudoin

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles,  
Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin  
Noyes Publications – 2001

### Ataque do concreto por Sulfato



- *Ensaio de barras de argamassa*
- *Sulfato adicionado à argamassa : Teor de SO<sub>3</sub> = 7% da massa do cimento*
- *Ensaio realizado, em 1968, pelo U. S. Corps of Engineers - Bryan Mather*
- *Expansão a 28 dias e a 1 ano.*
- *Esses ensaios foram os precursores do ensaio padrão ASTM C1038-89 que determina a expansão da argamassa, feita com cimento Portland.*

# Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

Shondeep L. Sarkar

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin

Noyes Publications - 2001

## Ataque de Sulfatos à argamassa de cimento Portland

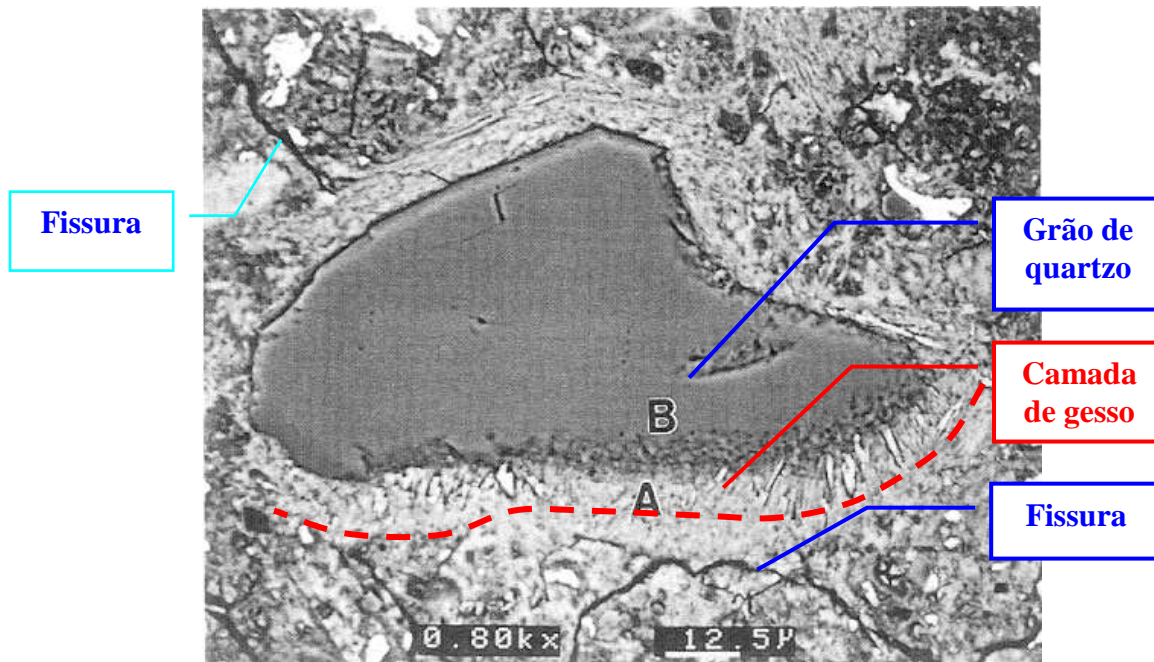


Imagem MEV de Elétrons Retro-Espalhados de uma argamassa de cimento Portland, sob ação de sulfato de magnésio

- Quando o ataque é do Sulfato de Sódio a reação inicial é :  

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{gesso}) + 2\text{NaOH} + 8\text{H}_2\text{O}$$
- Uma camada de gesso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( A ), com espessura de 20 micra a 60micra, se forma ao redor do grão de quartzo ( B )
- Ocorre uma grande expansão volumétrica, pois o volume sólido mais do que dobra. Em consequência, ocorrem fissuras.
- Se a água corrente supre, continuamente, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , e se a água remove o  $\text{NaOH}$ , a reação vai até o final. ( ver exemplo do Fort Peck ). Caso contrário, a reação encontra um ponto de equilíbrio intermediário.
- Após a reação com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , a reação ocorre como se o ataque fosse do sulfato de cálcio.

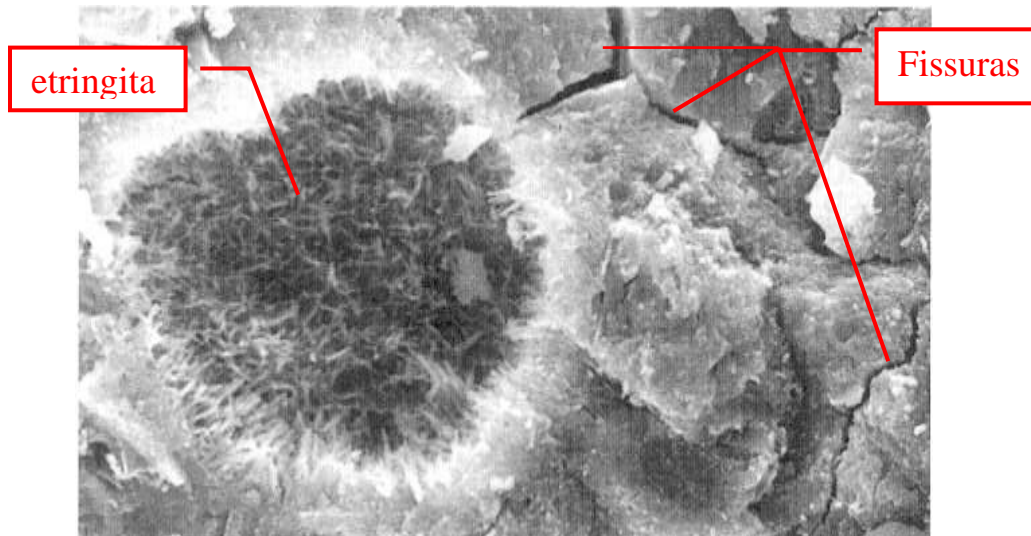
# Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

*Shondeep L. Sarkar*

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin

Noyes Publications - 2001

Ataque do **Sulfato de cálcio** à argamassa de cimento

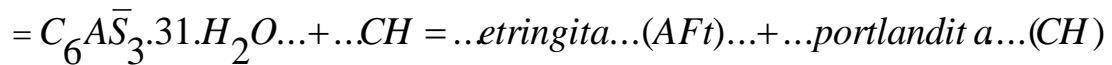


MEV - Elétrons Retro-Espalhados - Cristais de etringita secundária ( AFt )

- Quando o ataque é do sulfato de cálcio a reação é:



- =  $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O + Ca(OH)_2$



- A quantidade de água de cristalização, na etringita, é muito grande e daí resulta um grande aumento de volume .
- Surgem fissuras na pasta endurecida de cimento ao redor da etringita.
- Como resultado, temos aumento da permeabilidade devido às fissuras.
- A seguir, maior ataque de Sulfatos ....
- Dai ... → Degradação progressiva



# Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

Shondeep L. Sarkar

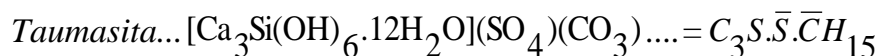
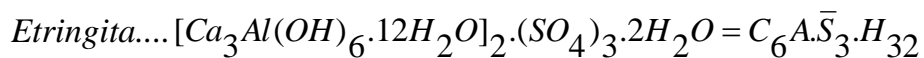
Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin  
Noyes Publications - 2001

## Ataque do Sulfato de calcio à argamassa



MEV- E.R.E.- Poro esférico ( A ) totalmente cheio de taumasita fibrosa.

- Após a formação da etringita, pode ocorrer a sua carbonatação, resultando na formação de taumasita.
- A Taumasita é pior que a etringita secundária, porque afeta a fase C-S-H, retirando o Si .
- A estrutura da taumasita é similar à estrutura da etringita.
- A taumasita tem estrutura semelhante à das agulhas da etringita .
- A diferença entre elas pode ser observada na análise EDS ou no Raio X:



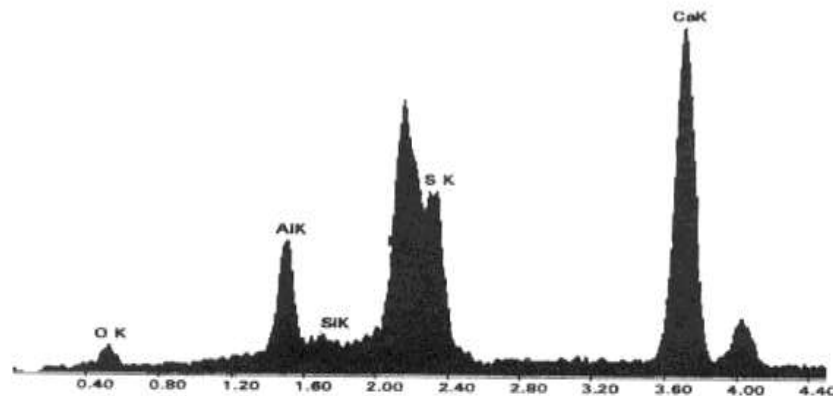
# Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

*Shondeep L. Sarkar*

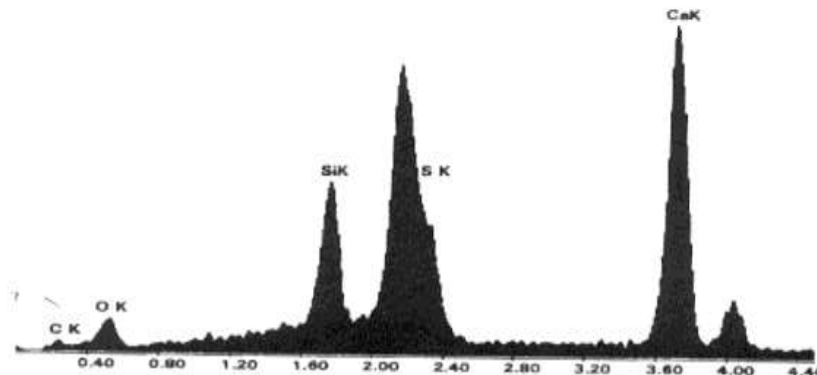
Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles,  
Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin

Noyes Publications - 2001

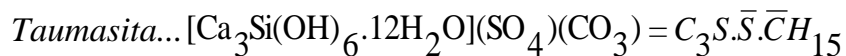
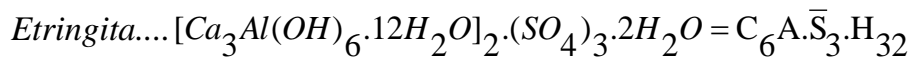
## Ataque do Sulfato de Cálcio à argamassa de cimento Portland



Etringite... EDS da Etringita : picos Ca, Al, S e O



EDS da Taumasita : picos Ca, Si, S, O e C



- A estrutura da Taumasita é similar à estrutura da Etringita.
- A carbonatação da Etringita resulta na formação de Taumasita, que é pior que a Etringita secundária, porque afeta a fase C-S-H, retirando o Si do C-S-H.

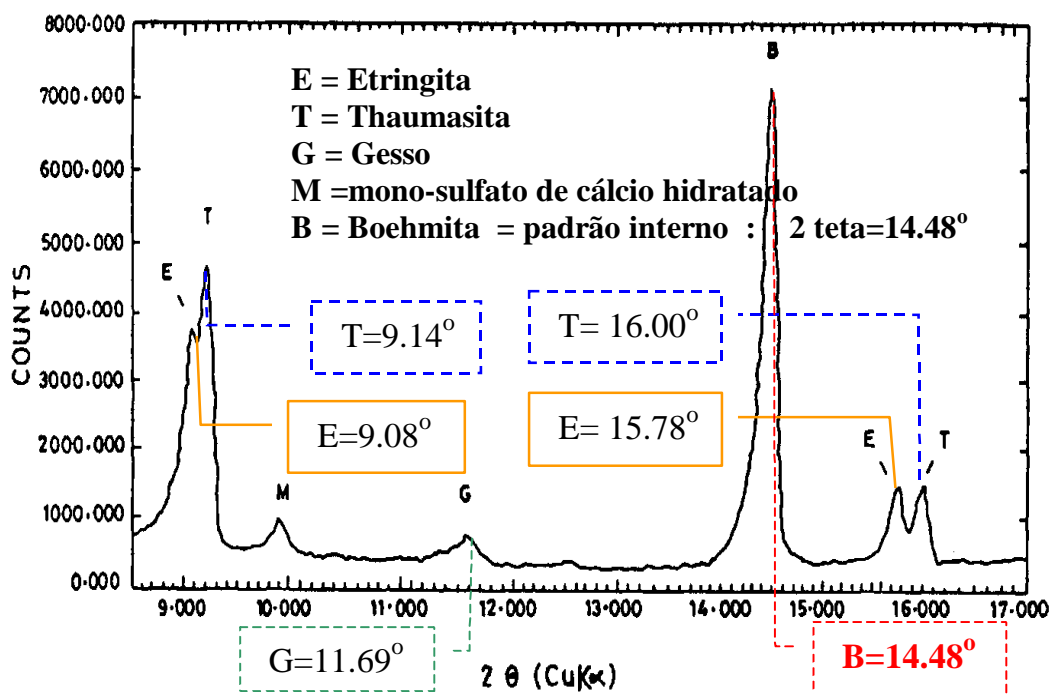
# X-Ray Diffraction

A. K. Chatterjee

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin

Noyes Publications – 2001

Ataque do Sulfato de Cálcio à argamassa de cimento Portland



- Raio X da mistura de fases que contêm Sulfato, com a Boehmita, que é um padrão interno.
- $E = \text{Etringita} \dots \dots \dots [\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} = \text{Fase AFt}$
- $T = \text{Thaumasita} \dots \dots \dots [\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{SO}_4) \cdot (\text{CO}_3) = \text{C}_3\text{S}\bar{\text{S}}\bar{\text{C}}\text{H}_{15}$
- $M = \text{Monosulfato} \dots \dots 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12} = \dots \dots \dots \text{Fase AFm}$
- $G = \text{Gesso} \dots \dots \dots \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\text{H}_2$
- As fases Etringita e Thaumasita têm estruturas muito semelhantes e, por isso, o espectro de Raio X apresenta picos muito próximos. É necessário o uso de um padrão interno que dê grande precisão ao espectro, permitindo identificar os picos.
- B = Boehmita = Padrão interno a usar : 2 teta = 14.48°



# The Chemistry of Cement and Concrete, 3<sup>rd</sup> edition 1971

F. M. Lea - ( First Edition 1935 )  
 Chemical Publishing Co., Inc. New York

## Ataque do Sulfato de magnésio ao concreto de cimento Portland



- Concreto feito com cimento Portland contendo Escória de alto forno
- *Esse cimento é obtido moendo clínquer de Cimento Portland com a escória granulada ( < 65% ) de alto forno.*
- *Cimento Portland + Escória =*  

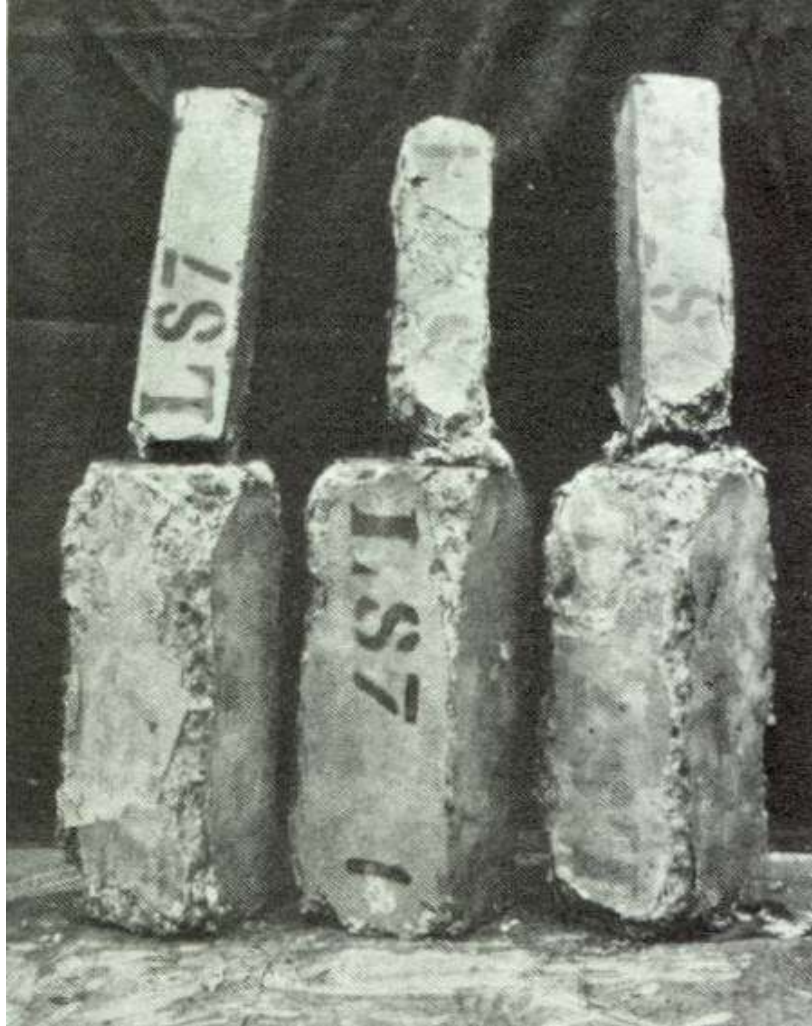
$$59,0\% \text{ CaO} + 8,1\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 22,8\% \text{ SiO}_2 + 1,0\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 3,5\% \text{ MgO} +$$

$$1,7\% \text{ SO}_3 + 0,5\% \text{ S} + 0,5\% \text{ FeO}$$
- *Amostra imersa em solução 5% de MgSO<sub>4</sub> aos 28 dias*
- *Fotografia feita após 2 anos de imersão*

## The Chemistry of Cement and Concrete, 3<sup>rd</sup> edition 1971

F. M. Lea - ( First Edition 1935 )  
Chemical Publishing Co., Inc. New York

### Ataque do Sulfato de magnésio ao concreto de cimento Portland

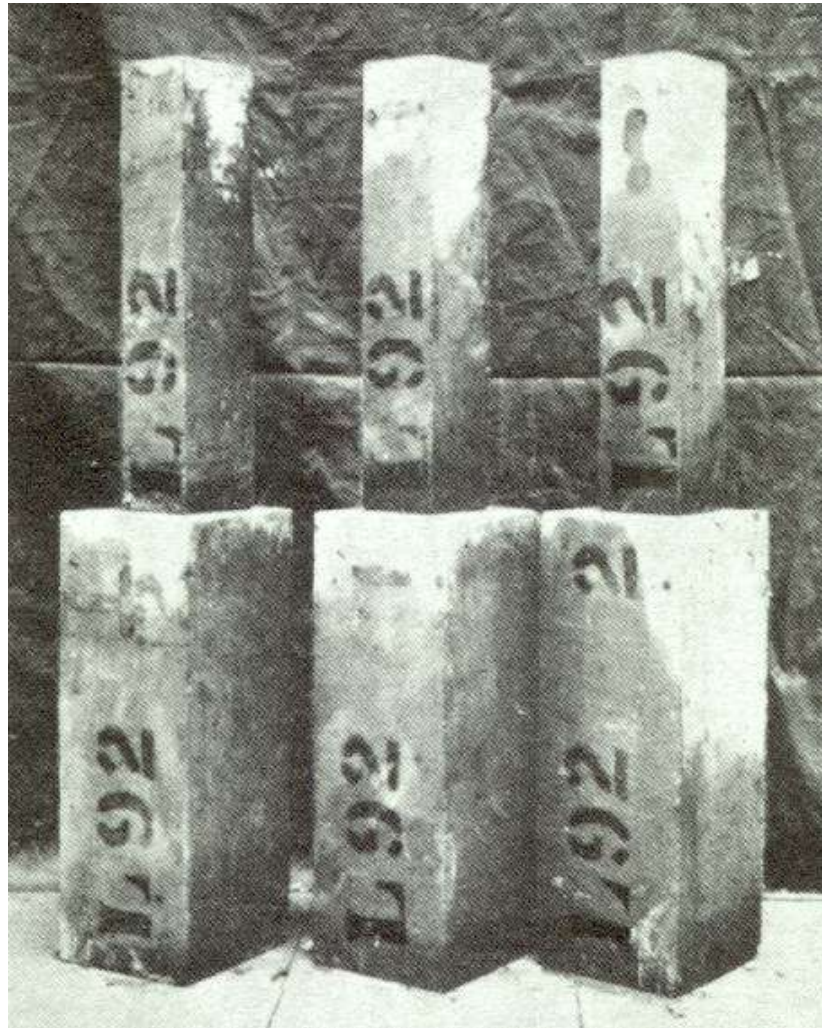


- Concreto feito com cimento Portland comum
- *Cimento Portland Comum* =  
 $64,1\% \text{ CaO} + 5,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 22,0\% \text{ SiO}_2 + 3,0\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 1,4\% \text{ MgO} + 2,1\% \text{ SO}_3$
- *Amostra imersa em solução 5% de MgSO<sub>4</sub> aos 28 dias*
- *Fotografia feita após 2 anos de imersão*

## The Chemistry of Cement and Concrete, 3<sup>rd</sup> edition 1971

F. M. Lea - ( First Edition 1935 )  
Chemical Publishing Co., Inc. New York

Ataque do Sulfato de magnésio ao concreto de cimento Aluminoso



- Concreto feito com Cimento Aluminoso , imerso no  $MgSO_4$
- *Cimento Aluminoso* = 37,7%  $CaO$  + 38,5%  $Al_2O_3$  + 5,3%  $SiO_2$  + 12,7%  $Fe_2O_3$  + 0,1%  $MgO$  + 3,9%  $FeO$  + 0,1%  $SO_3$
- Amostras imersas aos 28 dias em solução 5% de  $MgSO_4$
- Fotografia após 2 anos de imersão



## Concrete Construction Handbook 3<sup>rd</sup> edition -Mcgraw-Hill, Inc.-1993

Joseph J. Waddell & Joseph A. Dobrowolski

### Ataque do Sulfato de Sódio ao Concreto de Cimento Portland



- *Laje de concreto, com 61m x 3m x 10cm, desintegrada pelo ataque do sulfato.*
- *Solo contendo Sulfato de Sódio  $Na_2SO_4$*
- *A água é necessária para que exista o ataque dos sulfatos . Em pisos ao ar livre temos : água de chuva e água do solo.*
- *Usar cimento resistente aos sulfatos , com teor de C3A < 4%*
- *Usar água / cimento : A / C < 0,45 cimento*
- *Usar teor elevado de cimento : C > 450 kg /m<sup>3</sup>*

## “Gatorade Floor: Quenching Thrust , Joints , Cracks, and Curl”

Donald A. Bailey, Edward J. Barbour et al.

ACI- Concrete International : Floors , Slabs, and Foundations-January 2001

*A expansão que ocorre durante a formação da Etringita pode ser aproveitada para compensar a retração do concreto. Usa-se um cimento contendo um componente com sulfatos no teor adequado.*

*É a chamada Kleinita =  $C_4A_3\bar{S} = 4CaO.3Al_2O_3.SO_3$  .*

### Uso de “Cimento com Retração Compensada” = Cimento K



Pisos para veículos, que se deslocam sobre colchões de ar, não devem ter juntas.

- *O cimento Tipo K , com retração compensada, a contar dos 7 primeiros dias, terá a mesma retração que o Cimento Portland Comum .*
- *A diferença entre os 2 cimentos é o que acontece no cimento Tipo K nos 7 primeiros dias após a mistura da água.*
- *Um composto chamado “ anhydrous - tetracalcium trialuminate sulfate “ = Kleinite =  $C_4A_3\bar{S} = 4CaO.3Al_2O_3.SO_3$  , é adicionado ao cimento tipo K.*
- *Quando o cimento tipo K é misturado com a água, a hidratação começa e a etringita começa a se formar e a expandir a massa do concreto.*
- *Este cristal de etringita é estruturalmente “são” , é quimicamente resistente, e causará uma expansão no concreto.*



## “Gatorade Floor: Quenching Thirst, Joints, Cracks, and Curl”

Donald A. Bailey, Edward J. Barbour et al.

ACI- Concrete International : Floors , Slabs, and Foundations - January 2001

Uso de “Cimento com Retração Compensada” = Cimento K



- Quando o concreto tipo K endurece ( 24 horas ), a aderência do concreto com a armadura se forma .
- O concreto, tenta se expandir mas é impedido pela armadura.
- O concreto fica comprimido e a armadura fica tracionada.
- Após 7 dias , todo o composto expansivo,  $C_4A_3\bar{S} = 4CaO.3Al_2O_3.SO_3$ , já foi consumido pela reação química.  
Toda a etringita já se formou , e a retração hidráulica do concreto K começa a predominar , como um concreto Portland comum.
- Antes de ficar tracionado, o concreto K precisa sofrer uma **retração hidráulica** com a mesma extensão com a qual ele tentou se expandir antes, mas que foi impedida pela armadura.
- Um concreto K bem projetado nunca estará sujeito a tensões elevadas de tração.
- É possível projetar lajes com poucas juntas de retração, isto é, com juntas muito espaçadas. Na fábrica da Gatorade essa distância é de **38m**.

## “Gatorade Floor: Quenching Thrust, Joints, Cracks, and Curl”

Donald A. Bailey, Edward J. Barbour et al.

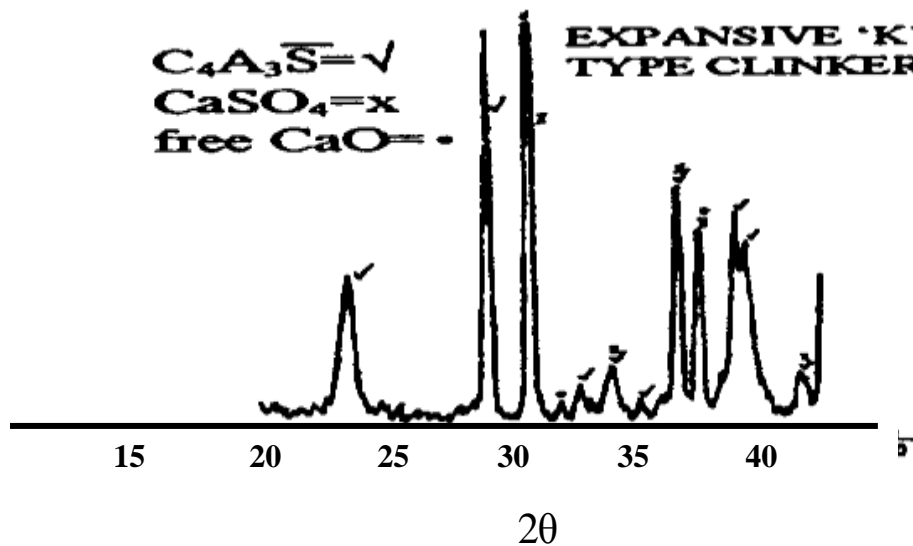
ACI- Concrete International : Floors , Slabs, and Foundations-January 2001

Uso de “Cimento com Retração Compensada” = Cimento K

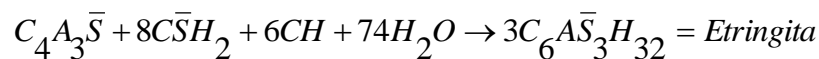


**Laje executada com  
cimento expansivo tipo K**

*Pisos para veículos, que se deslocam sobre colchões de ar, não devem ter juntas.*



- Mecanismo de expansão do cimento Tipo K :



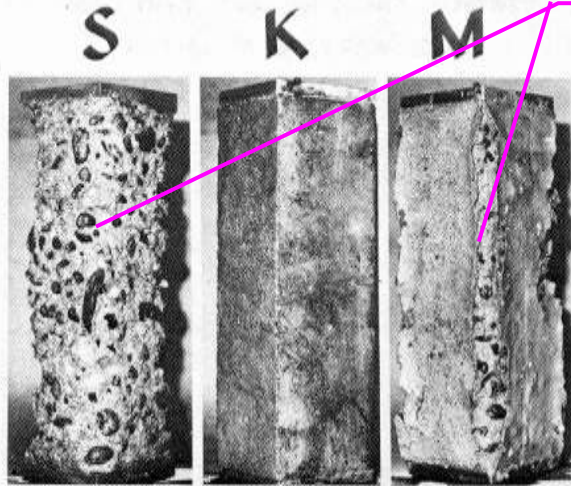
- *O volume da pasta de cimento aumenta, causando expansão do concreto.*



## Sulfate Resistance of Expansive Cement Concretes

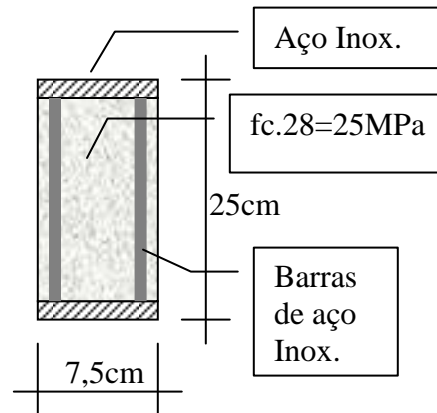
P.K.Mehta & Milos Polivka

ACI – Publication SP-47– Durability of Concrete/ 1975

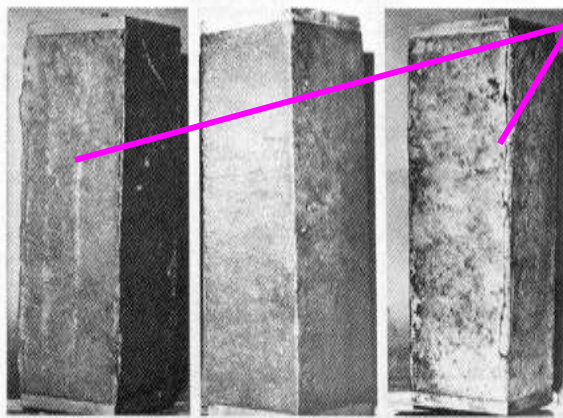


10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

S e M = Muita etringita + calcita



Corpos de Prova usados.

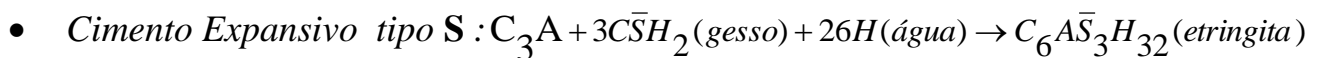


5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

S e M = Trincas cheias de Cristais de Gesso e com Raras Etringitas  
Segundo Lea :  
MgSO<sub>4</sub> dissolve a etringita e forma o gesso

- Prismas de concreto após 100 dias de exposição a soluções de sulfatos.

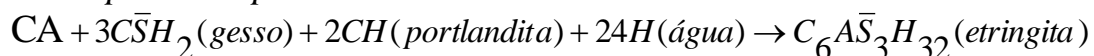
• Segundo Ivan Odler “ Special Inorganic Cements”- E&FN SPON – 2000, as reações que levam à formação de Etringita são :



- Cimento Expansivo tipo K :



- Cimento Expansivo tipo M:



## *Sulfate Resistance of Expansive Cement Concretes*

P.K.Mehta & Milos Polivka

ACI – Publication SP-47– Durability of Concrete / 1975

<i>Tipo de Cimento</i> →	<b>Tipo V</b> <i>Composição</i> (%) ↓	<b>Tipo K</b> <i>Composição</i> (%) ↓	<b>Tipo M</b> <i>Composição</i> (%) ↓	<b>Tipo S</b> <i>Composição</i> (%) ↓
SiO <sub>2</sub>	21,1	20,9	18,3	18,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	5,3	7,6	8,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	2,9	2,4	1,7
CaO	66,3	62,1	60,4	64,2
MgO	1,1	1,1	3,3	1,1
SO <sub>3</sub>	2,4	5,8	4,7	4,9
Razão Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SO <sub>3</sub>	1,17	0,91	1,62	1,67
Equivalente Na <sub>2</sub> O	0,53	0,30	0,20	0,38
CaO livre	0,50	0,70	1,40	1,70
Resíduo insolúvel	0,30	0,40	0,40	0,20
Perda na ignição	0,80	1,60	2,80	1,00
Finura Blaine ( cm <sup>2</sup> /g)	3670	4010	3820	3530
<i>Cálculo do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reativo, disponível para o ataque dos sulfatos ( % )</i>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total no cimento		5,3	7,6	8,2
SO <sub>3</sub> total no cimento		5,8	4,7	4,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total no cimento		2,9	2,4	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ligado como C <sub>4</sub> AF		1,9	1,6	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ligado em solução sólida com alita e belita		1,0	1,0	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total inativo		Σ = 2,9	Σ = 2,6	Σ = 2,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fixado como etringita, no cimento hidratado, pelo SO <sub>3</sub> presente no cimento.		2,5	2,0	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reativo, potencialmente disponível para o ataque do sulfato.		5,3-2,9-2,5= = ZERO	7,6-2,6-2,0= = 3,0 %	8,2-2,2-2,0= = 4,0 %

O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *reativo e não usado* ,

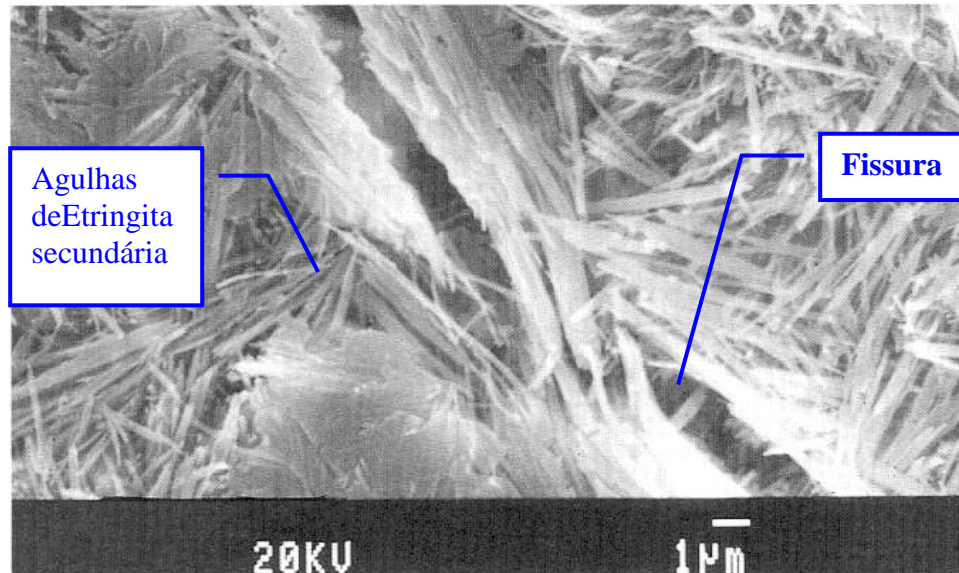
- quer em forma de C<sub>3</sub>A ou CA no cimento tipo M ,
- quer em forma de C<sub>3</sub>A ..... no cimento tipo S ,
- é responsável pela formação do indesejável monossulfato hidratado às custas da etringita :
- $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32} + 2CA + 4CH \rightarrow 3C_4\bar{A}\bar{S}H_X$  ... Cimento tipo M
- $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A \dots \rightarrow 3C_4\bar{A}\bar{S}H_X$  ... Cimentos tipo M e tipo S

## Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

Shondeep L. Sarkar

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology- Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin  
Noyes Publications - 2001

FES = Formação ( retardada ) de etringita secundária.



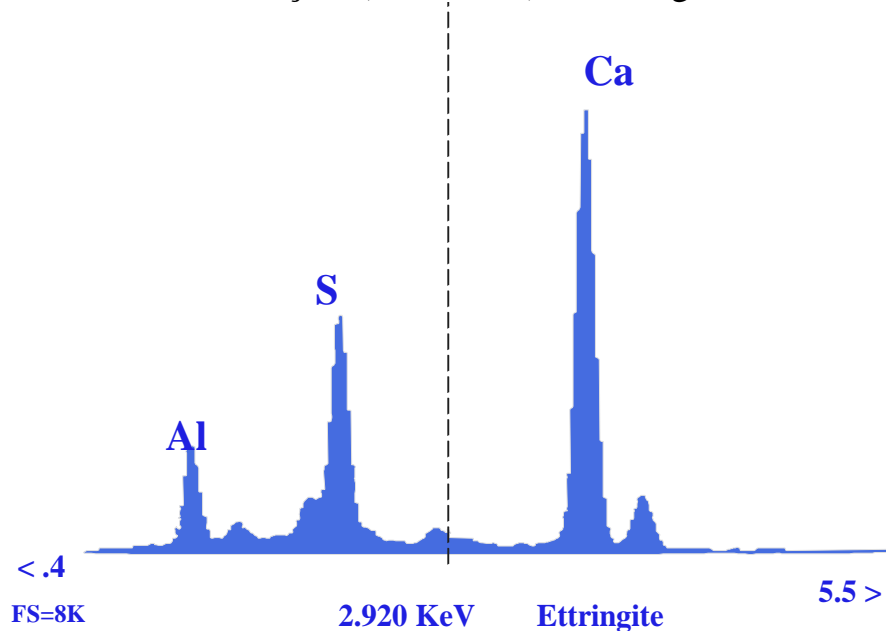
- *Cristais de etringita secundária. Esse cristais se formam em concreto curado a vapor.*
- *A expansão causada pela cristalização forma fissuras. As fissuras reduzem a resistência a compressão do concreto em cerca de 20%.*
- *A Etringita primária, formada no início da hidratação do cimento, se decompõe a temperaturas mais elevadas.*
- *A etringita primária, decomposta, permanece alojada no Gel de C-S-H e reaparece mais tarde, na forma de agulhas, quando sujeita a umidade relativa elevada e a temperatura elevada.*
- *A temperatura de 90°C, a que fica sujeito o concreto durante a cura a vapor (90 °C), é suficiente para causar a formação das etringitas secundárias..*
- *A cura a vapor é muito usada em usinas de pré-fabricados, para acelerar o endurecimento do concreto e permitir a retirada rápida das formas.*
- *Micrografias em concretos pré-fabricados, mostraram a tendência das agulhas de etringita secundária se formarem na interface Pasta - Agregado e dentro das Fissuras pré-existentes na pasta endurecida de cimento.*

# Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes

Shondeep L. Sarkar

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology  
Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin  
Noyes Publications - 2001

FES = Formação ( retardada ) de etringita secundária



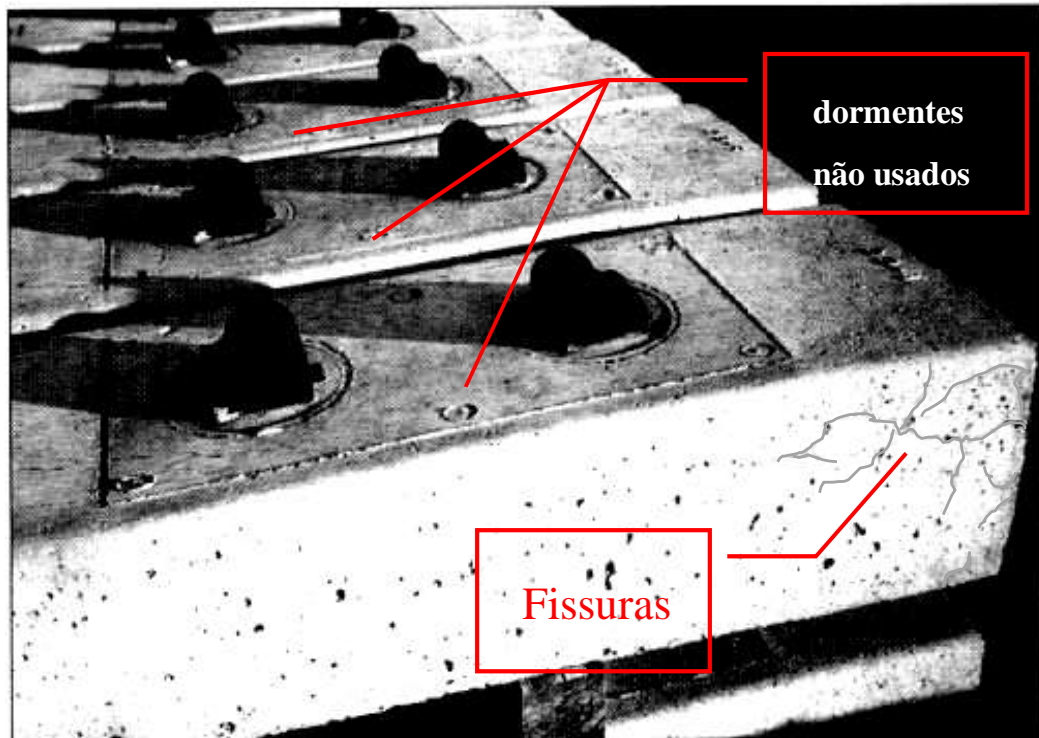
- Espectro EDS das agulhas de Etringita secundária ( retardada )
- $AFt... = Etringita... = ...3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O... = ...C_6A\bar{S}_3.31.H_2O$
- *As condições consideradas necessárias para a deterioração causada pela etringita secundária ( retardada ) são :*
  - *Umidade suficiente*
  - *Vazios e fissuras, na pasta de cimento, que servem de espaço para a nucleação da etringita.*
  - *Cimento com alto teor de sulfatos*
  - *Alta permeabilidade do concreto.*
- *A etringita secundária ( retardada ) pode levar 1 ano para se formar e causar deterioração do concreto.*



## Damage by Delayed Ettringite Formation - A holistic approach and new hypothesis

Mario Collepardi – *Concrete International* – ACI - January - 1999

FES = Formação (retardada) de etringita secundária

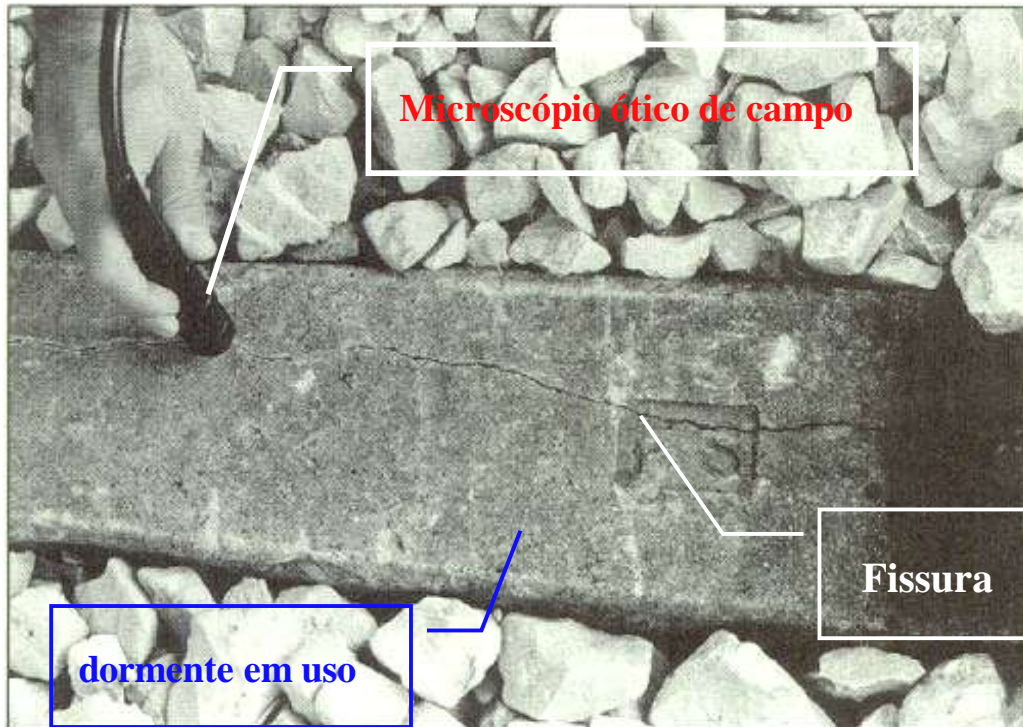


- *Dormentes **sem uso** – Dormentes de concreto protendido , curados a vapor, em temperatura maior que 65°C .*
- *Fissuras em dormentes de concreto protendido , **sem uso**.*
- *Os danos causados pela ocorrência de FES, foram idênticos, tanto em dormentes curados a vapor como em dormentes sem cura a vapor.*
- *Dormentes estocados, e **sem uso**, sofreram os mesmos danos que os dormentes **em uso** , que estão sujeitos a grandes tensões e vibrações, devidas à passagem de trens de alta velocidade.*
- *Dormentes não expostos à chuva , seja nos estoques protegidos, seja dentro de túneis, não deterioraram.*

## Damage by Delayed Ettringite Formation A holistic approach and new hypothesis

Mario Collepardi – *Concrete International* – ACI – January - 1999

FES = Formação ( retardada ) de etringita secundária



- *Dormentes de concreto protendido em uso* , curados a vapor, com temperatura maior que 65°C .
- *Fissuras em dormentes de concreto protendido* , em uso.
- *Os danos causados pela ocorrência de FES, foram idênticos, tanto em dormentes curados a vapor como em dormentes sem cura a vapor.*
- *Dormentes estocados, e sem uso, sofreram os mesmos danos que os dormentes em uso, que estão sujeitos a grandes tensões e vibrações, devidas à passagem de trens de alta velocidade.*
- *Dormentes não expostos à chuva, seja nos estoques protegidos, seja dentro de túneis, não deterioraram.*

## Damage by Delayed Ettringite Formation

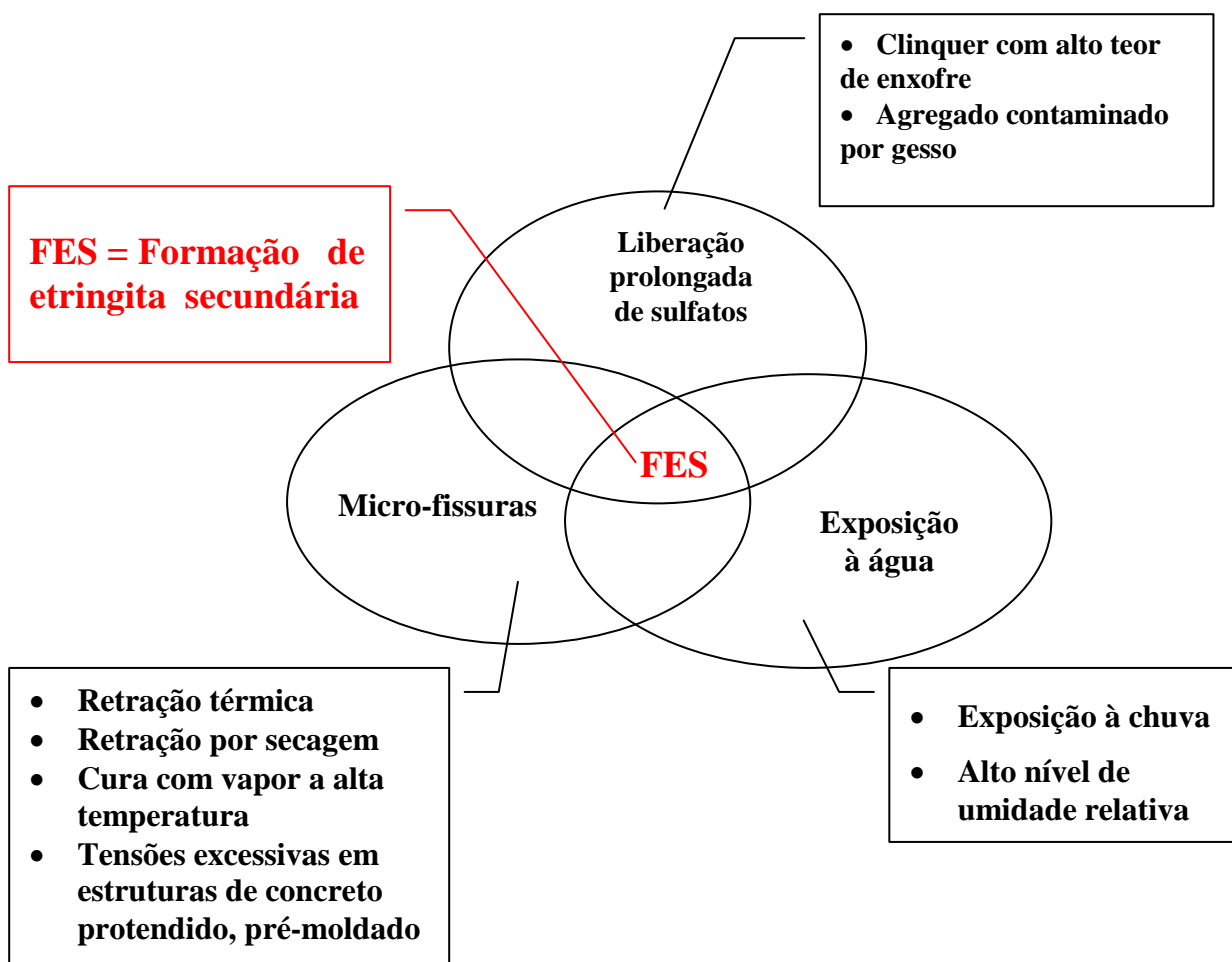
### A holistic approach and new hypothesis

Mario Collepardi – Concrete International – ACI – January -1999

FES = Formação ( retardada ) de Etringita Secundária



- Fissuração na Base, de Concreto Armado, de uma Torre de Rede Elétrica .
- O Concreto foi executado, no local, com cimento de alto teor de Sulfatos.,



## **Sulfate Attack on Concrete : Separating Myths From Reality**

*P. Kumar Mehta – Concrete International – ACI – August- 2000*

Ataque por Sulfatos - Fonte Externa ou Interna de Íons de Sulfato

- *Um concreto muito permeável, pode deteriorar, quando exposto a águas com sulfatos, inclusive às águas das chuvas contendo sulfatos, ou quando em contato com solos com sulfatos.*
- *Essa deterioração é o resultado de ataque físico ou de ataque químico.*
- *Qualquer alvenaria porosa pode também sofrer esse ataque.*
- *As manifestações típicas desse ataque são :*
  - *Erosão da superfície*
  - *Lascas atribuídas à pressão de cristalização dos sais dentro dos poros.*
  - *Lascas atribuídas à transformação de fase de sais que sofrem grande aumento de volume, quando sujeitos a ciclos de temperatura e de umidade.*
- *Em laboratório, em testes de imersão em argamassas e concreto, feitos com cimento Portland, com alto teor de C3A, o fenômeno químico envolvendo a interação dos íons de sulfatos com os constituintes da pasta de cimento, se manifesta na forma de expansão e fissuração, que pode ser associada à formação de etringita*
- *Em estruturas reais, feitas com concreto de baixa qualidade, e expostas a condições adversas de clima, o ataque de sulfatos se manifesta na forma de perda gradual de coesão e resistência.*
- *Essa desagregação é causada pela decomposição gradual ou completa dos produtos da hidratação do cimento, CH e C-S-H, nessa seqüência.*
- *A formação de etringita, gesso e taumasita é um sintoma, e não a causa primária da deterioração, por ataque de sulfatos.*
- *Independentemente, se a fonte de íons sulfato é externa ou interna, a presença de microfissuras interconectadas e a presença de água são componentes necessárias à desagregação devida aos sulfatos.*

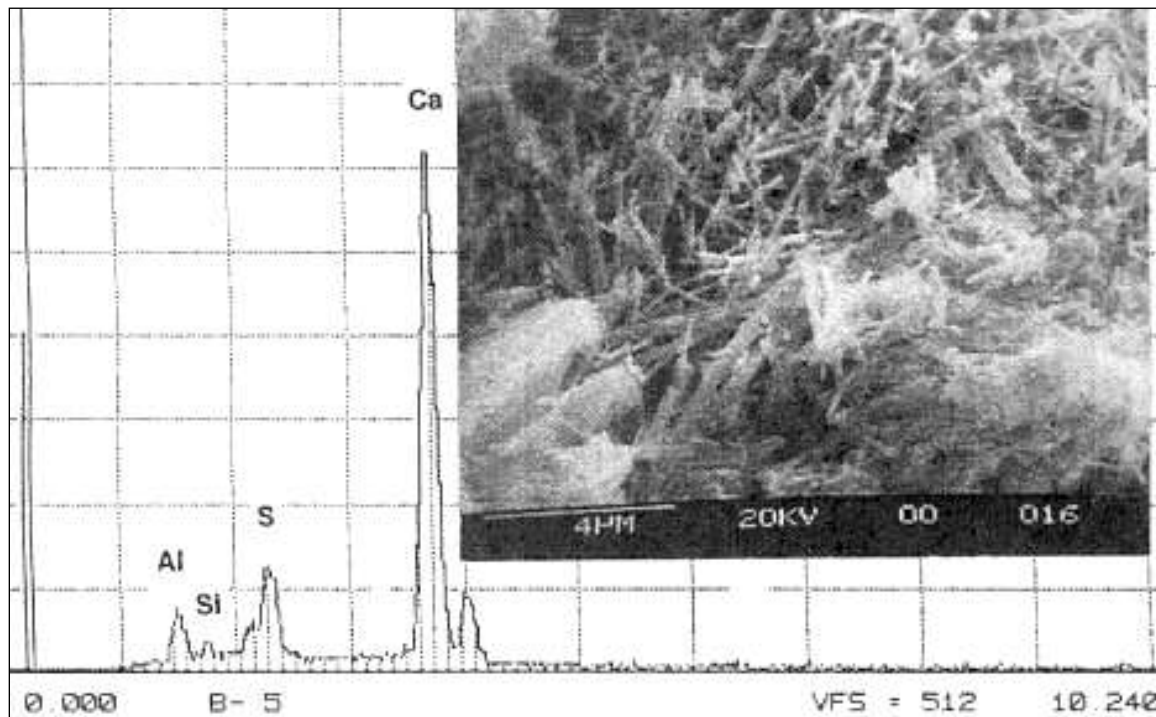


# Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Systems

James J. Beaudoin & Yan Fu

ACI Materials Journal / July-August - 1996

FES = Formação ( retardada ) de Etringita Secundária



*Formação de etringita da superfície de fissura pré-existente*

## Micrografia MEV

*Espectro EDS do material ( etringita ) da superfície da fissura de uma argamassa de cimento Portland Tipo 50 .*

*Para a Formação de Etringita Secundária (FES) os requisitos são os seguintes:*

*Presença de uma fonte interna de sulfatos.*

*A alta absorção dos sulfatos pelo gel de C-S-H curado a vapor (  $T > 65^{\circ}\text{C}$  ), e a “des-absorção” em idades posteriores é uma importante fonte de sulfato.*

*Difusão dos reagentes, através das soluções dos poros do concreto, em direção às fissuras pré-existentes .*

*Quanto mais água , inclusive durante a cura, maior a difusão .*

*Cristalização preferencial da etringita nas fissuras pré-existentes.*

*Essas conclusões são idênticas às de Mario Collepardi e de P. Kumar Mehta.*

**PCA - RESEARCH AND DEVELOPMENT BULLETIN RD097.017****Durability of Concrete in Sulfate-Rich-Soils**

Autor : David Stark - PCA Portland Cement Association - **1989**

<http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/rd097.pdf>

Como parte dos estudos que a PCA realiza, começou em 1982 a quarta etapa da investigação sobre a resistência do concreto aos sulfatos. Os ensaios são feitos nos laboratórios para ensaios de solos em Sacramento na Califórnia.

As variáveis nos ensaios nessa etapa incluíram :

- Teor de cimento
- Relação Água / Cimento
- Adições minerais
- Revestimentos da superfície externa.

Foram fabricadas vigas com 6" x 6" x 30 " que foram submersas horizontalmente até a metade da altura em um solo rico em sulfatos .

As vigas foram submetidas a ciclos periódicos de molhagem e secagem.

Os resultados de cinco anos confirmam a importância que tem a relação  $A/\Sigma C$  para a permeabilidade do concreto. ( Obs :  $A/\Sigma C = \text{Água/Quantidade total de material cimentício}$  )

Independentemente do tipo de cimento utilizado ASTM C 150 **tipo I, II** ou **V** foram produzidos concretos altamente resistente aos sulfatos, quando as relações  $A/\Sigma C$  eram menores que 0,40.

Além disso quando as relações  $A/\Sigma C$  eram maiores que 0,60 foram observadas baixas resistências aos sulfatos independentemente do tipo de cimento usado, fosse **tipo I, II** ou **V**.

Para uma determinada relação  $A/\Sigma C$  a substituição de 20% a 40% do cimento (*em peso*) por cinza volante ou de 40 a 65% do cimento (*em peso*) por escória granulada de alto forno , em geral , resultou em uma redução da resistência aos sulfatos.

Revestimentos epóxicos ou de óleo de linhaça melhoraram um pouco a resistência aos sulfatos , mas esse efeito foi apenas temporário, exigindo manutenção.

Referência : Stark, David , *Durability of Concrete in Sulfate-Rich Soils*, Portland Cement Association , Research and Development Bulletin RD097 , Skokie , Illinois 1989 , 14pp

## RESEARCH AND DEVELOPMENT BULLETIN RD097.017

### Durability of Concrete in Sulfate-Rich-Soils

Autor : David Stark - PCA Portland Cement Association - **1989**

<http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/rd097.pdf>

Ensaio feitos durante anos pela PCA. Ver o ANEXO A do arquivo, no link acima, com todas as fotos coloridas dos corpos de prova destruídos pelos sulfatos.

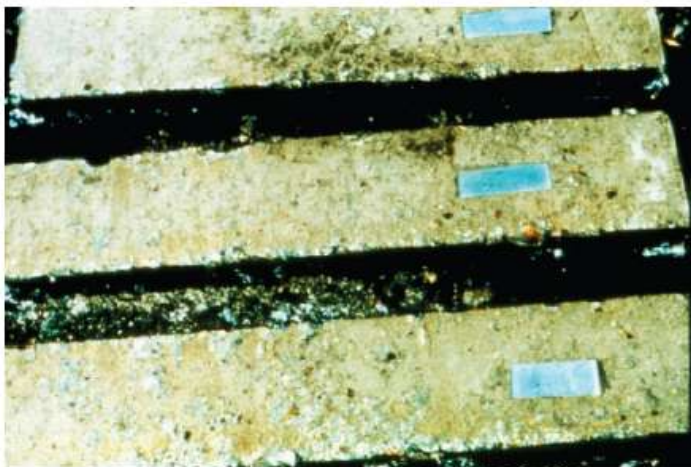


Fig. A3. Five-year performance of 7.0-bag mix concrete beams made with ASTM Type I cement and w/c of 0.39. Visual rating—1.5. (58481)

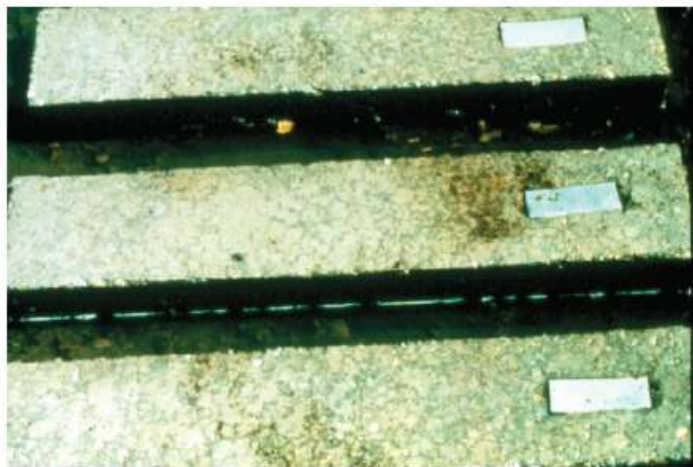


Fig. A4. Five-year performance of 7.0-bag mix concrete beams made with ASTM Type V cement and w/c of 0.37. Visual rating—1.3. (58480)

<p>Performance após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM <b>I</b>            Teor de Cimento : 391 kg/m<sup>3</sup> de concreto            Água/Cimento : 0,39            Avaliação visual : 1,5( boa )</p>	<p>Performance após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM <b>V</b>            Teor de Cimento : 391 kg/m<sup>3</sup> de concreto            Água/Cimento : 0,37            Avaliação visual : 1,3( boa )</p>
<p>Avaliação visual 1 = Desempenho ótimo , sem danos            Avaliação visual 5= Desempenho péssimo, com muitos danos            1 bag per cubic yard (U.S.) = 55,8 kg/m<sup>3</sup></p>	

# RESEARCH AND DEVELOPMENT BULLETIN RD097.017

## Durability of Concrete in Sulfate-Rich-Soils

Autor : David Stark - PCA Portland Cement Association - 1989

<http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/rd097.pdf>

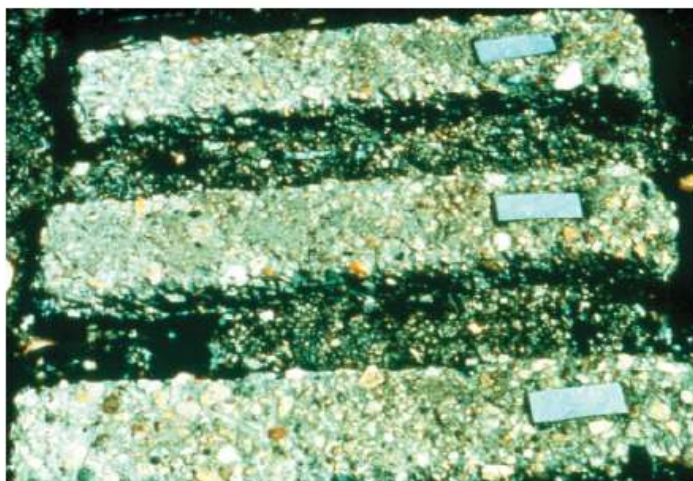


Fig. A9. Five-year performance of 5.5-bag mix concrete made with ASTM Type II cement, 20% replacement of Portland cement with ASTM Class F fly ash FH, and w/c + f of 0.50. Visual rating—4.2. (58490)

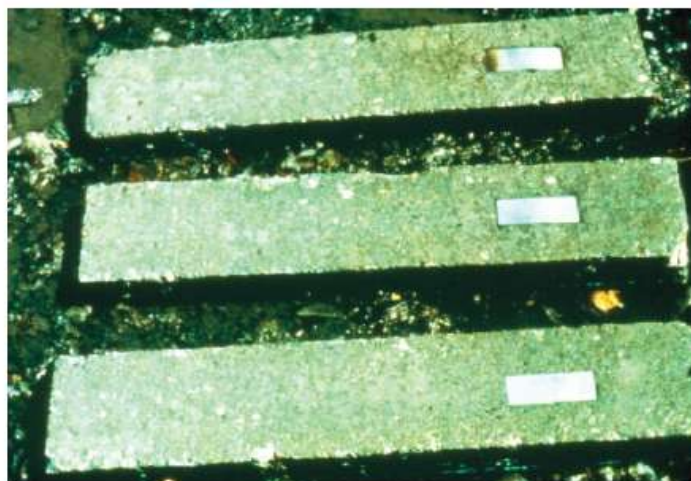


Fig. A10. Five-year performance of 7.0-bag mix concrete made with ASTM Type II cement, 20% replacement of Portland cement with ASTM Class F fly ash FH, and w/c + f of 0.39. Visual rating—1.4. (58492)

<p>Desempenho após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM II            Teor de Cimento : 307 kg/m<sup>3</sup> = ( 246 kg ASTM II + 61 kg cinza volante classe F )            Água/(Cimento+Cinza) : 0,50            Avaliação visual : 4,2 ( muito ruim )</p>	<p>Desempenho após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM II            Teor de Cimento : 391 kg/m<sup>3</sup> = ( 313 kg ASTM II + 78 kg cinza volante classe F )            Água/(cimento+cinza F) : 0,39            Avaliação visual : 1,4 (boa)</p>
<p>Avaliação visual 1 = Desempenho ótimo , sem danos            Avaliação visual 5 = Desempenho péssimo, com muitos danos            1 bag per cubic yard (U.S.) = 55,8 kg/m<sup>3</sup></p>	



## RESEARCH AND DEVELOPMENT BULLETIN RD097.017

### Durability of Concrete in Sulfate-Rich-Soils

Autor : David Stark - PCA Portland Cement Association - 1989

<http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/rd097.pdf>

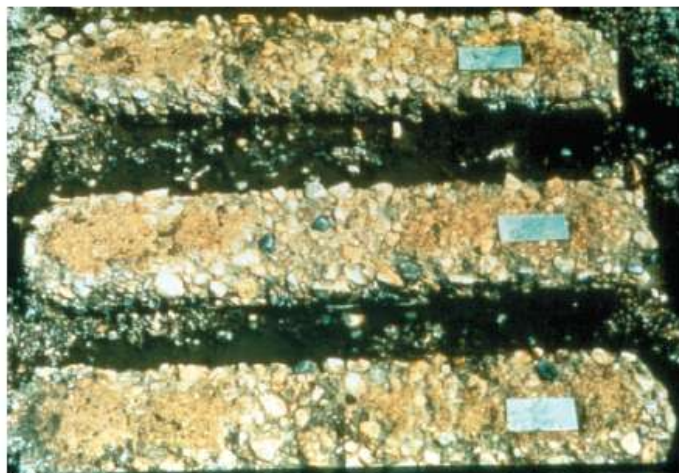


Fig. A13. Five-year performance of 4.0-bag mix concrete made with ASTM Type II cement, no cement replacement, and w/c of 0.71. Visual rating—3.9. (59889)

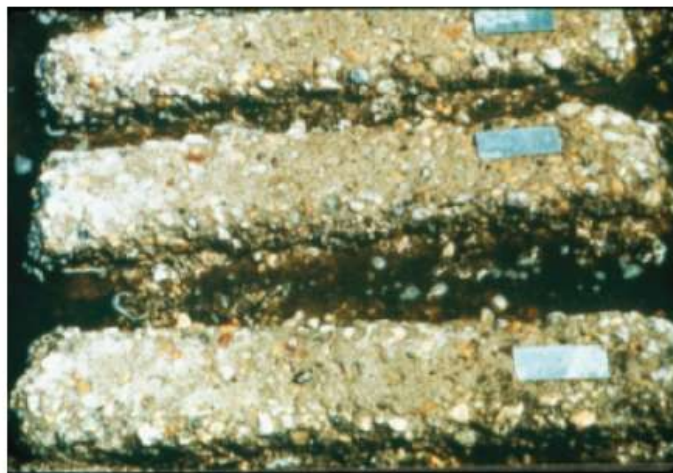


Fig. A14. Five-year performance of 5.5-bag mix concrete made with ASTM Type II cement, 65% replacement of cement by Slag AB, and a w/c + s of 0.47. Visual rating —4.0. (59890)

<p>Desempenho após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM II            Teor de Cimento : 223 kg/m<sup>3</sup> de concreto            Água/Cimento : 0,71            Avaliação visual : 3,9 ( ruim )</p>	<p>Desempenho após : 5 anos            Tipo de Cimento : ASTM II            Teor de Cimento : 307 kg/m<sup>3</sup> = ( 107 kg ASTM II + 199 kg escória AB )            Água/(cimento+escória) : 0,47            Avaliação visual : 4,0 ( ruim)</p>
<p>Avaliação visual 1 = Desempenho ótimo , sem danos            Avaliação visual 5 = Desempenho péssimo, com muitos danos            1 bag per cubic yard (U.S.) = 55,8 kg/m<sup>3</sup></p>	

## PCA - CONTINUING STUDIES OF CONCRETE IN SULFATE SOILS

David Stark, Construction Technology Laboratories, Inc. - 1997

<http://www.cement.org/tech/pdfs/pl972.pdf>

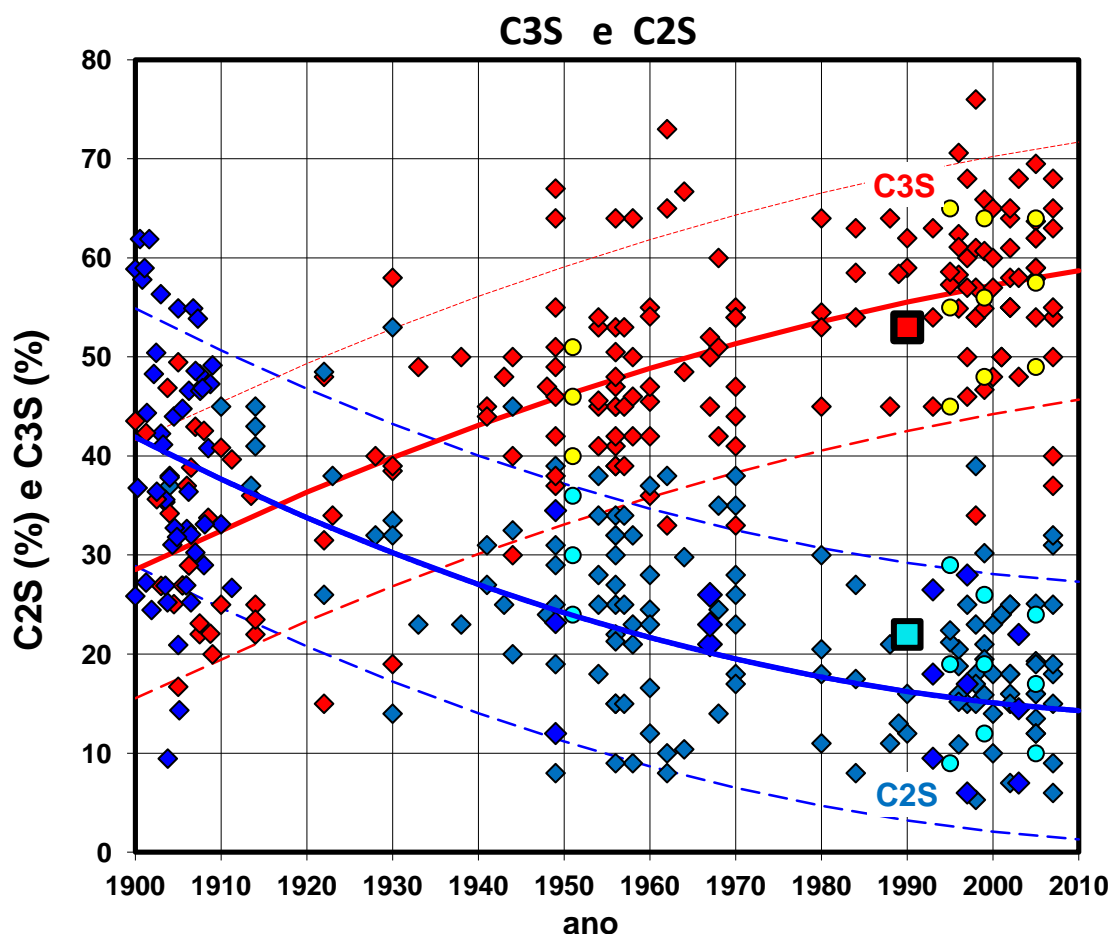
- Em 1989, na Califórnia, foram executadas pela PCA, várias vigas de concreto, para avaliar novos materiais como Microsílica e os Vedantes Silano e Siloxano, quanto à resistência aos sulfatos .

**O resultado negativo** foi o mau desempenho do concreto com microsílica frente aos sulfatos. Observou-se que quando a presença dos sulfatos é intermitente, ora seca, ora molhada, o concreto com microsílica se desagrega em poucos anos ( 7 anos )

**O resultado positivo** foi o bom desempenho do concreto protegido por selantes como o Silano e o Siloxano.

*Neste resumo estão descritos os resultados após 7 anos de exposição as sulfatos.*

- Cimento.** Foi usado em todas as vigas o cimento Portland ASTM tipo II ( teor de álcali equivalente = 0.52% Na<sub>2</sub>O ). A composição calculada do cimento era : C3S = 53% ; C2S = 22% ; C3A = 7% ; C4AF = 9%



- Os teores de C3S e de C2S do cimento ASTM Tipo II usado estão assinalados como **quadrados** na figura acima, no ano de 1990. Estão dentro das faixas.

- **Microsílica** - Foi usada com uma dosagem de 8% da massa de cimento em duas misturas, N<sup>o</sup>. 54 e N<sup>o</sup>. 55, para reduzir a permeabilidade do concreto, minimizando uma possível deterioração devida ao ataque de sulfatos.
- **Redutor de água - HRWR** - Foi usado na mistura N<sup>o</sup>. 54 ( com 8% de microsílica) e na mistura N<sup>o</sup>.57 ( sem microsílica )
- **Tratamento da superfície** - Duas misturas foram usadas como selante . Aplicadas após 28 dias de cura úmida seguidos de 7 dias ao ar, secando em uma umidade relativa de 50% e em uma temperatura de 23°C. Uma mistura selante era com base em Silano e a outra era com base em Siloxano.



- 1997 - Vigas de concreto após 7 anos em solo rico em sulfatos, nas instalações de teste da PCA em Sacramento / USA
- Cada viga foi enterrada até meia altura, 75mm, em solo contendo sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com uma dosagem de 65000 ppm  $\text{SO}_4$ , deixando a face superior um pouco acima do solo.
- O tipo de cimento Portland ASTM usado tem se mostrado de pouca importância quando o fator (água /cimento) é alto ou quando é baixo. Quando  $(w/cm)$  é baixo não há degradação significativa, quando é alto a degradação é sempre grande, independente do cimento usado.
- Mas quando o fator (água/cimento) é intermediário, isto é,  $0,45 < w/cm < 0,55$  , a composição do cimento, em especial o teor de C3A, é de grande importância . Nesse caso, quando  $0,45 < w/cm < 0,55$  , o baixo teor de C3A contido no cimento ASTM tipo II e no cimento ASTM tipo V resulta em uma maior resistência aos sulfatos.

## PCA - CONTINUING STUDIES OF CONCRETE IN SULFATE SOILS

David Stark, Construction Technology Laboratories, Inc. - 1997

<http://www.cement.org/tech/pdfs/pl972.pdf>

### Resultados da pesquisa experimental - 1997

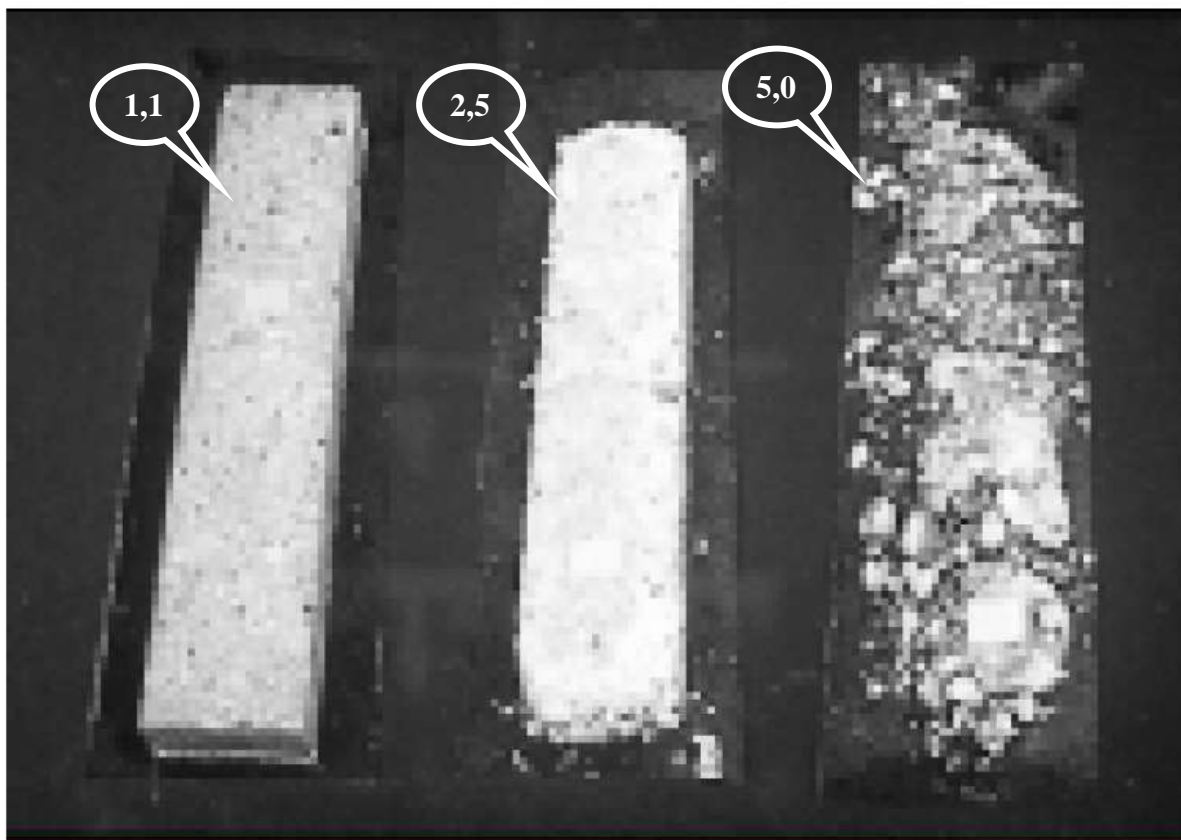


Ilustração da faixa de durabilidade , da esquerda para a direita, graus 1.1 , 2.5 e 5.0.

O grau 1,0 é de nenhuma deterioração e o grau 5,0 é de deterioração total.

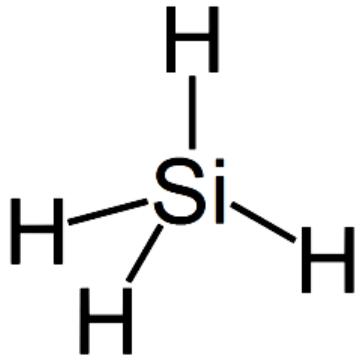
- A tabela 2,adiante, mostra os resultados, após 7 anos de exposição aos sulfatos do solo.
- Durante cada avaliação dos concretos das vigas a solução de sulfatos era drenada para melhor observar os concretos .
- Aconteceram de 10 a 15 interrupções por ano, para drenagem dos sulfatos e observação dos concretos. Durante essas secagens os sais de sulfato precipitavam na face superior das vigas.
- Após 7 anos, todas as vigas haviam sofrido deterioração. O grau de deterioração variou de viga para viga .



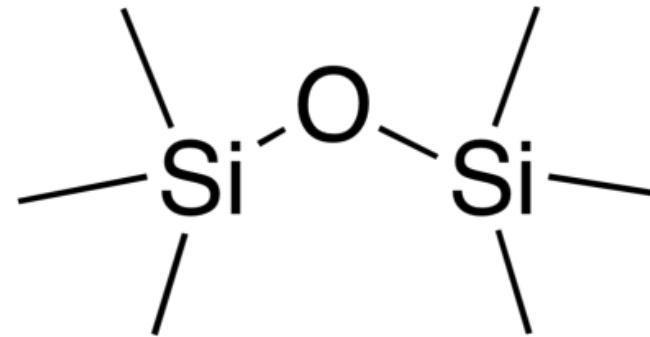
## PCA - CONTINUING STUDIES OF CONCRETE IN SULFATE SOILS

David Stark, Construction Technology Laboratories, Inc. - 1997

- A **menor deterioração** foi observada nos concretos tratados com selantes ( N<sup>o</sup>. 58 e N<sup>o</sup>.60).
- O grau de deterioração foi 1,3 para o selante a base de silano e foi 1,7 para o selante a base de siloxano.



SILANO



SILOXANO

- Três misturas mostraram a **maior deterioração**.  
A N<sup>o</sup>. 51, mistura de controle, com cimento = 307 kg/m<sup>3</sup> e com w/cm=0,52 obteve o grau 4,2.  
A N<sup>o</sup>. 54, mistura com 8% de microsilica, com cimento = 282 kg/m<sup>3</sup>, com redutor de água, e com w/cm=0,52 obteve o grau 4,0.  
A N<sup>o</sup>. 55, mistura com 8% de microsilica, com cimento = 205 kg/m<sup>3</sup> e com w/cm=0,56 obteve o grau 4,3.
- Molhar e secar o concreto em soluções contendo sulfatos é mais severo que uma imersão permanente nessas soluções. Esses resultados diferem dos resultados de outras pesquisas devido ao fato de o contato com o sulfato ter sido alternado : ora seco, ora molhado. Diferente do que é feito usualmente nos laboratórios, onde as amostras ficam permanentemente molhadas pelos sulfatos.
- O tipo de agregado não teve maior influência nos resultados.
- **A redução do fator (água/cimento) é a maneira mais eficiente de melhorar o desempenho do concreto exposto a soluções contendo sulfatos, independentemente do tipo de cimento.**

## PCA - CONTINUING STUDIES OF CONCRETE IN SULFATE SOILS - David Stark - 1997

## RESULTADO DAS PESQUISAS APÓS 7 ANOS DE ATAQUE DOS SULFATOS AO CONCRETO

Table 2. Visual Ratings of Concrete Beams in Sulfate Soils

Mix no.	Cement content kg/m <sup>3</sup> (lb/yd <sup>3</sup> )	w/cm	Coarse aggregate	Moist curing days	Admixture or sealer	Strength, 28 days MPa (psi)	Visual rating at 1,3,5,7 years*			
							1	3	5	7
51	307 (517)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	28	None	43.1 (6250)	1.0	1.5	2.4	4.2
52	307 (517)	0.52	Siliceous gravel	28	None	42.8 (6210)	1.0	1.2	3.7	3.7
53	307 (517)	0.52	Crushed dolomite	28	None	40.0 (5795)	1.0	1.4	2.5	3.5
54	282 (476)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	28	Silica fume + HRWR	46.9 (6795)	1.0	1.4	3.7	4.0
55	205 (334.5)	0.56	Siliceous dolomitic gravel	28	Silica fume	37.8 (5485)	1.3	2.4	4.2	4.3
56	307 (517)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	7	None	28.0 (4064)	1.0	1.4	2.6	3.2
57	307 (517)	0.48	Siliceous dolomitic gravel	28	HRWR	48.2 (6990)	1.0	1.3	2.4	2.9
58	307 (517)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	28	Silane	37.5 (5440)	1.1	1.0	1.3	1.3
59	307 (517)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	28	None	37.1 (5380)	1.0	1.7	2.3	3.0
60	307 (517)	0.52	Siliceous dolomitic gravel	28	Siloxane	34.5 (5010)	1.1	1.1	1.3	1.7

\*A rating of 1 is no deterioration and a rating of 5 is severe deterioration. Each rating is the average of three companion beams, each of which are rated by two or three observers.

- Em situações onde a exposição aos sulfatos é intermitente, ora seca ora molhada, a adição de microsílca não é eficiente.
- Selantes a base de Silano e Selantes a base de Siloxano se mostraram muito eficientes.

## PCA - CONCRETE TECHNOLOGY - 2007

<http://members.cement.org/EBiz50/ProductCatalog/Product.aspx?ID=331>

Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments

*Beatrix Kerkhoff*



**Fig. 1 - Substâncias agressivas podem comprometer a durabilidade do concreto. Na foto as vigas de concreto expostas a soluções contendo alto teor de sulfatos. Instalações de teste PCA / CALTRANS em Sacramento / Califórnia / USA ( David Stark 2002 )**



**PCA - CONCRETE TECHNOLOGY - 2007**  
 Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments  
*Beatrix Kerkhoff*

**Table 1. Requirements for Concrete Exposed to Sulfate-Containing Soils and Solutions**

Sulfate exposure	Sulfate (SO <sub>4</sub> ) in soil, % by mass	Sulfate (SO <sub>4</sub> ) in water, ppm	Cement type*			Maximum water-cementitious material ratio, by mass
			ASTM C150	ASTM C595	ASTM C1157	
Negligible	Less than 0.10	Less than 150	No special type required			—
Moderate**	0.10 to 0.20	150 to 1500	II	IP(MS), IS(<70)(MS)	MS	0.50
Severe	0.20 to 2.00	1500 to 10,000	V	IP(HS) IS(<70)(HS)	HS	0.45
Very severe	Over 2.00	Over 10,000	V	IP(HS) IS(<70)(HS)	HS	0.40

\* Pozzolans and slag that have been determined by testing according to ASTM C1012 or by service record to improve sulfate resistance may also be used. Maximum expansions when using ASTM C1012: Moderate exposure—0.10% at 6 months; Severe exposure—0.05% at 6 months or 0.10% at 12 months; Very Severe exposure—0.10% at 18 months. Sulfate resistance of individual pozzolans or slags needs to be established by demonstrating a maximum expansion of 0.10% at 1 year, before a 6 months test duration is acceptable. Refer to ACI 201 (2001) for more guidance.

\*\* Includes seawater.

Test method: ASTM C1580, *Standard Test Method for Water-Soluble Sulfate in Soil*.

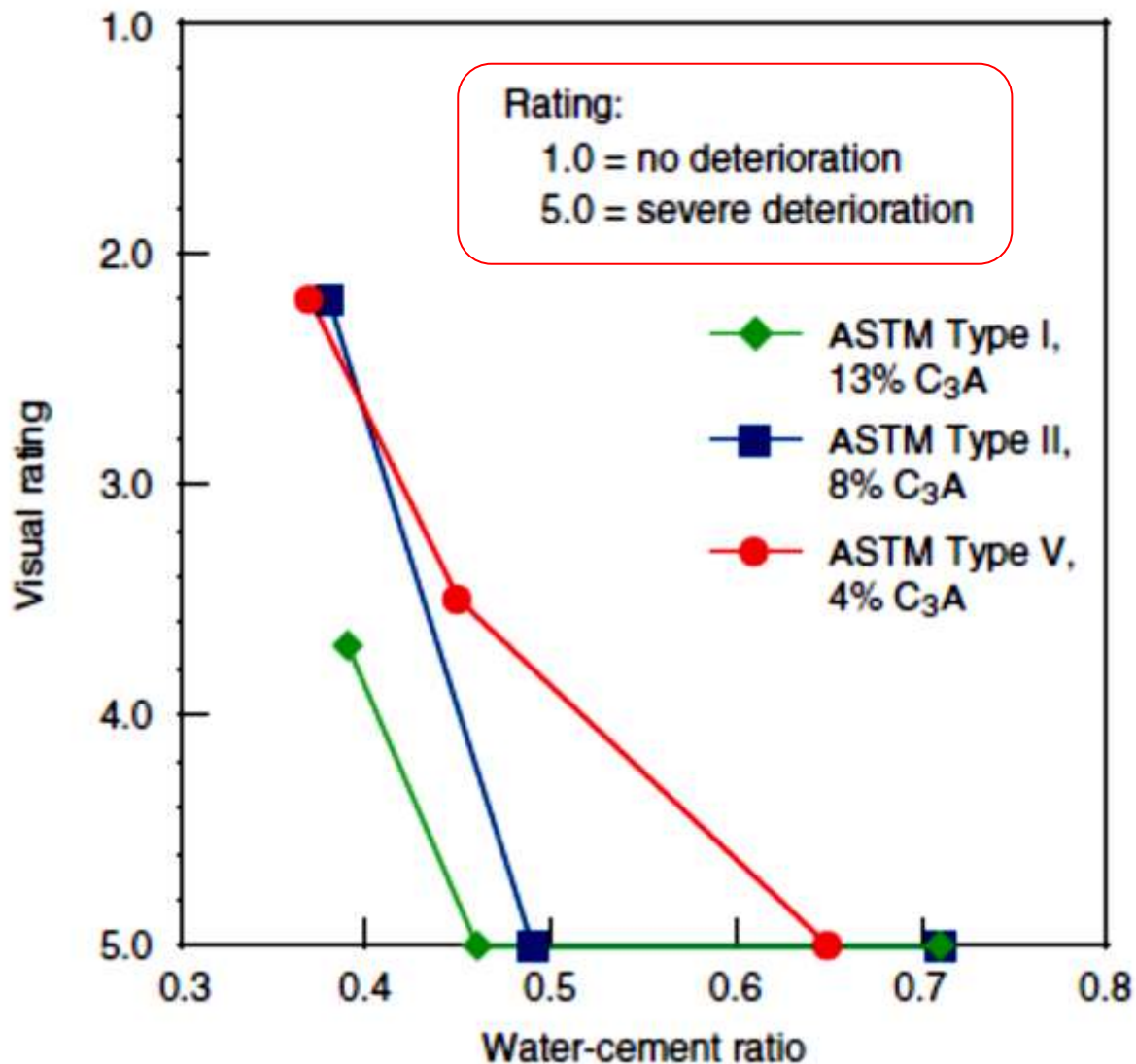
Source: Adapted from Bureau of Reclamation 1981, ACI 201, and ACI 318.



## PCA - CONCRETE TECHNOLOGY - 2007

Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments

*Beatrix Kerkhoff*

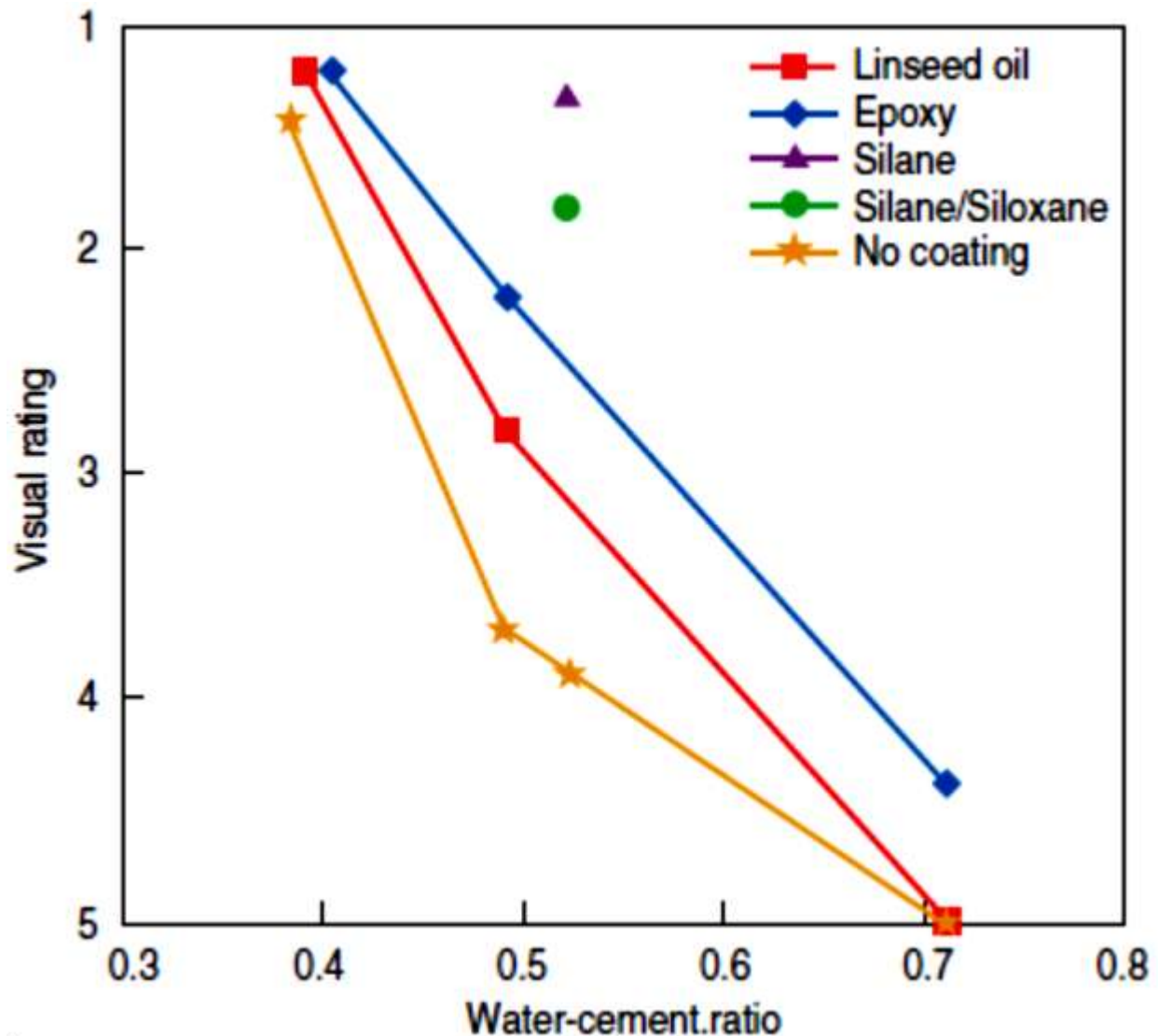


- Fig. 3 - Avaliação média, em 16 anos, de vigas de concreto em solos com sulfatos, feitas com 3 cimentos Portland diferentes, com vários fatores ( água / cimento ) diferentes ( David Stark 2002 )
- O grau (rating) 1,0 é de nenhuma deterioração e o grau 5,0 é de deterioração total.
- **Usar baixo fator ( água/cimento ) é a melhor solução, independente do cimento usado.**

PCA - CONCRETE TECHNOLOGY - 2007

Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments

Beatrix Kerkhoff



- Fig. 5 - Efeito dos revestimentos do concreto na resistência aos sulfatos após 8 anos de exposição muito severa aos sulfatos. ( David Stark 2002 )
- O grau (rating) 1,0 é de nenhuma deterioração e o grau 5,0 é de deterioração total.
- Usar baixo fator ( água/cimento ) é a melhor solução, independente do revestimento usado.

Nos 2 links abaixo mais informações :

## Blocos de fundação de torres

[aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo116.pdf](http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo116.pdf)

### EXEMPLO Nº 116 :

**TIPO DE ESTRUTURA:** Estruturas de concreto sujeitas a ataques de sulfatos.

**FISSURAÇÃO :** Fissuras em forma de “Mapa”, visualmente semelhantes às fissuras usuais de retração.

**ESQUEMA DAS FISSURAS :**



← Fissuração na Base de Concreto Armado, de uma torre de rede elétrica .  
O Concreto foi executado, no local, com cimento de alto teor de Sulfatos., [56]

## Tubulação de esgoto

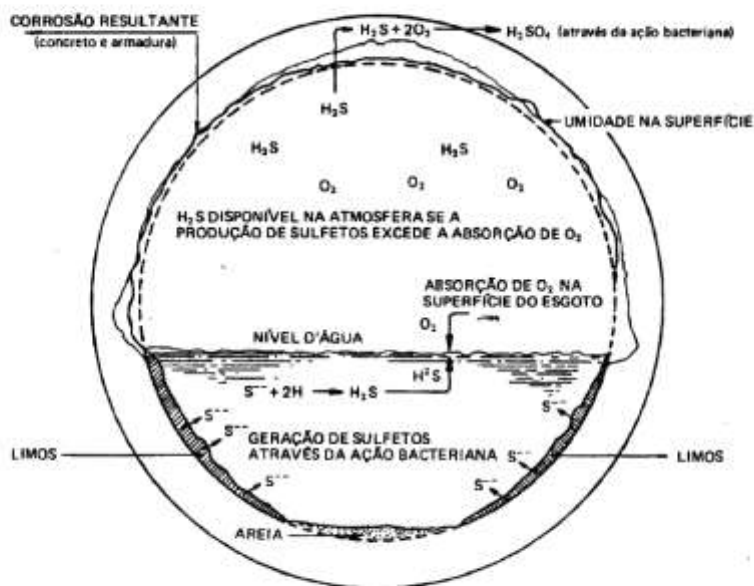
[aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf](http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/fissuracao/exemplo126.pdf)

### EXEMPLO Nº 126

**ESTRUTURA :** Tubos de concreto armado usados em esgoto

**DEGRADAÇÃO :** Corrosão do concreto e formação de gesso na parte superior do tubo.

**ESQUEMA:**



Esquema didático da corrosão de um duto de concreto por ação dos sulfatos do esgoto, segundo Ludwig, Russel G. e Almeida, Sérgio A Sá, ver [82]

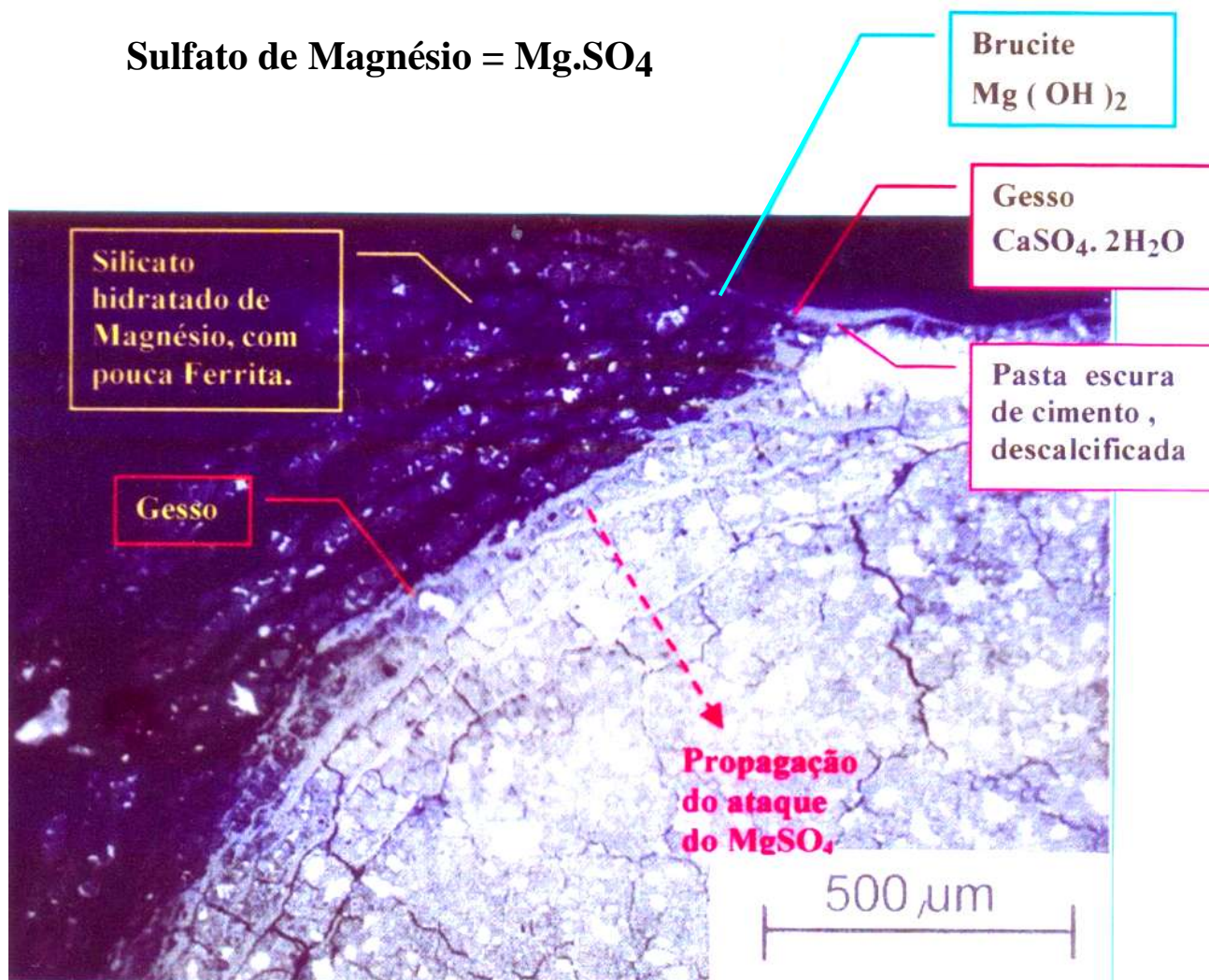
## Cement Chemistry ( 2nd Edition )

H.F.W.Taylor

Thomas Telford Publishing – 1998

### ATAQUE DO SULFATO DE MAGNÉSIO AO CONCRETO PORTLAND

**Sulfato de Magnésio =  $Mg.SO_4$**



MEV- E.R.E – Pasta de Cimento Portland em solução de  $MgSO_4$

Comentário : Água do Oceano Atlântico  
Teores em grama / litro

pH	$Na^{(+)}$	$Cl^{(-)}$	$SO_4^{(2-)}$	$Mg^{(2+)}$	$HCO_3^{(-)}$	$K^{(+)}$	$Ca^{(2+)}$	$Br^{(-)}$
7,8 a 8,3	11	20	2,9	1,4	0,08	traços	traços	traços



## CONCRETE PETROGRAPHY

Donald A. St. John, Alan W. Poole, Ian Sims

Editora: ARNOLD 1998



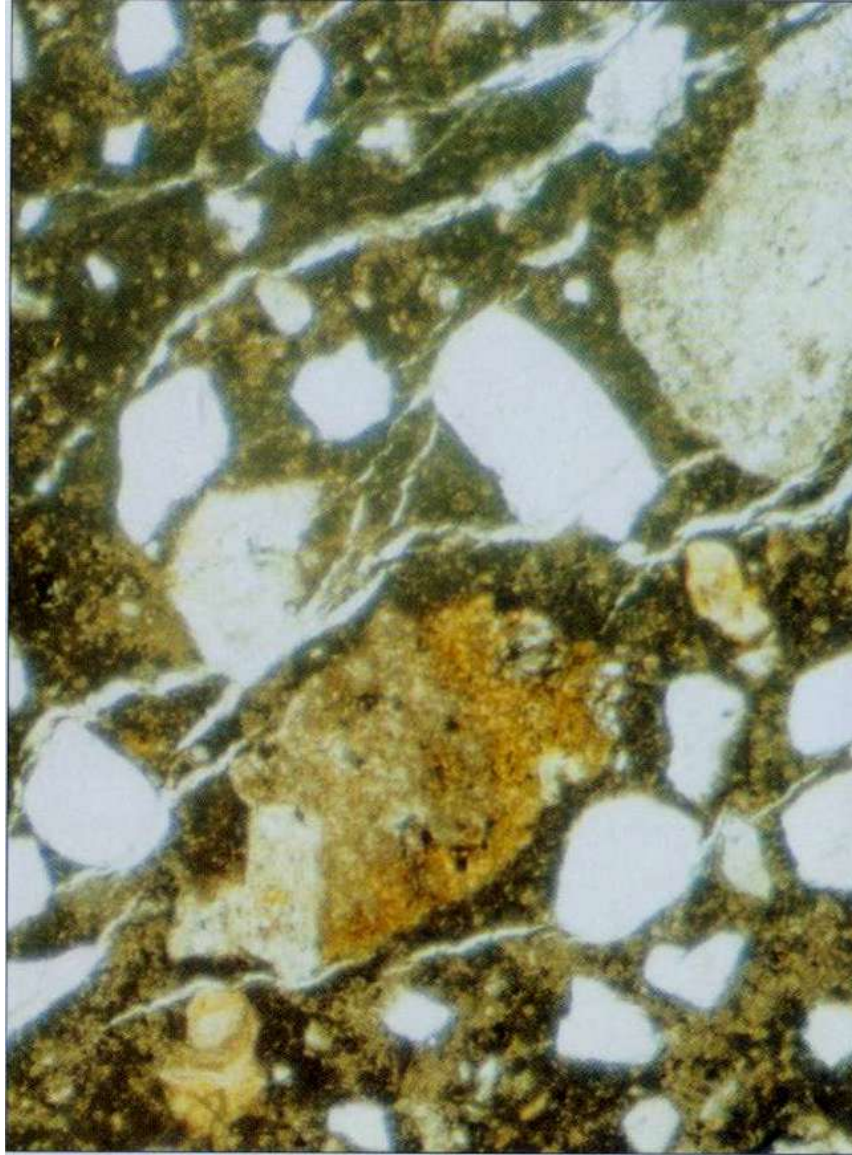
**Ataque ao concreto pelo Sulfato de Sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  existente no solo.**

- Postes de uma cerca em terreno junto a uma laguna salgada (*sabkah*) com lençol freático próximo da superfície, a apenas 50cm abaixo da superfície do terreno.
- O maior dano ocorre pouco acima do terreno.

## CONCRETE PETROGRAPHY

Donald A. St. John, Alan W. Poole, Ian Sims

ARNOLD 1998



### Textura do ataque pelo sulfato de sódio $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- A zona atacada pelo sulfato contém um grande sistema de finas fissuras formando uma textura de esfoliação aproximadamente paralela à superfície.
- Muitas dessas fissuras são preenchidas pelos cristais de gesso.
- Largura do campo da figura = 2,2mm.

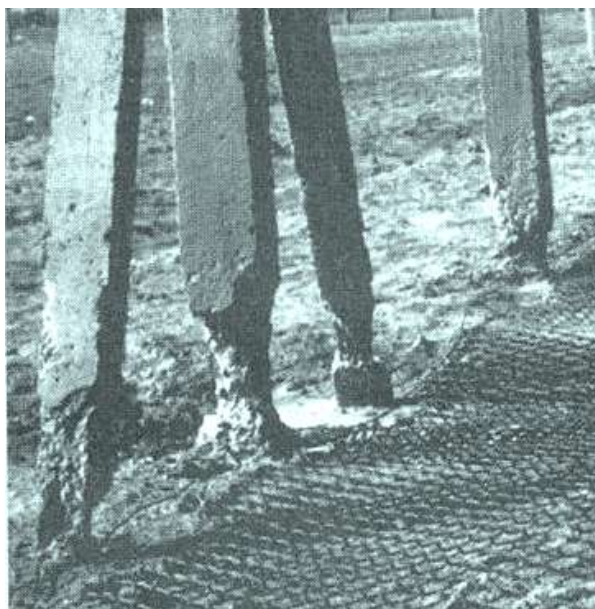


## DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

**Karina Kozoroski Veiga** - Santa Maria , RS - 2011

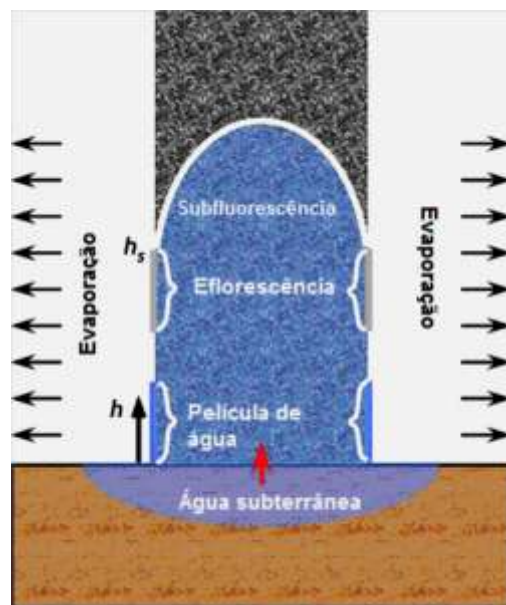
[w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/Karina\\_Kozoroski\\_Veiga\\_Dissertação\\_de\\_Mestrado.pdf](http://w3.ufsm.br/ppgec/wp-content/uploads/Karina_Kozoroski_Veiga_Dissertação_de_Mestrado.pdf)

Orientador : Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini



Ver página 58

Donald A. St. John, Alan W. Poole, Ian Sims  
CONCRETE PETROGRAPHY



Esquema mostrando a ascensão capilar e a evaporação em um muro em contato com solo úmido. Fonte: Scherer (2004)

De acordo com o autor, a água subterrânea sobe pela parede em uma taxa que decresce com a altura, enquanto que a evaporação da superfície ocorre de maneira quase uniforme.

Na base, onde a taxa de ascensão é maior comparada com a de evaporação, há um filme líquido na superfície do muro.

Mais acima do muro, onde a taxa de ascensão da água é mais baixa, a solução pode se tornar supersaturada, ocorrendo eflorescência.

Na altura **h<sub>s</sub>** ( ver Figura ), a taxa de suprimento de água por capilaridade se iguala à taxa de evaporação; acima dessa região, a água evapora dentro do muro, resultando em subfluorescência.

Elevadas pressões de cristalização requerem a supersaturação do líquido dentro dos poros.

No caso do sulfato de sódio, a supersaturação resulta da diferença de solubilidade entre as fases anidra e deca-hidratada.

Este fenômeno faz com que o sulfato de sódio seja um dos sais mais destrutivos da natureza.

## DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

**Karina Kozoroski Veiga** - Santa Maria , RS - 2011

### Ataque químico por sulfato

Esta forma de ataque merece mais atenção, pois origina produtos expansivos, fissuração, lascamento (Figura 3), além de poder se manifestar na diminuição progressiva da resistência e perda de massa do concreto.

Os íons sulfato participantes do ataque por sulfato podem estar presentes no concreto no momento da mistura (ataque interno) ou podem entrar no concreto a partir de uma fonte externa, caracterizando o ataque por sulfato externo.

A Figura 3 mostra a deterioração do concreto ( lascamento ) pela ação de íons sulfato.



Figura 3 – Lascamento devido ao ataque por sulfato.

Fonte: <http://theconstructor.org/2010/04/sulphate-attack-in-concrete-and-its-prevention/>



## Medição da expansão da argamassa



Figura 51 – Fotografias das barras imersas em solução de sulfato por 24 meses.

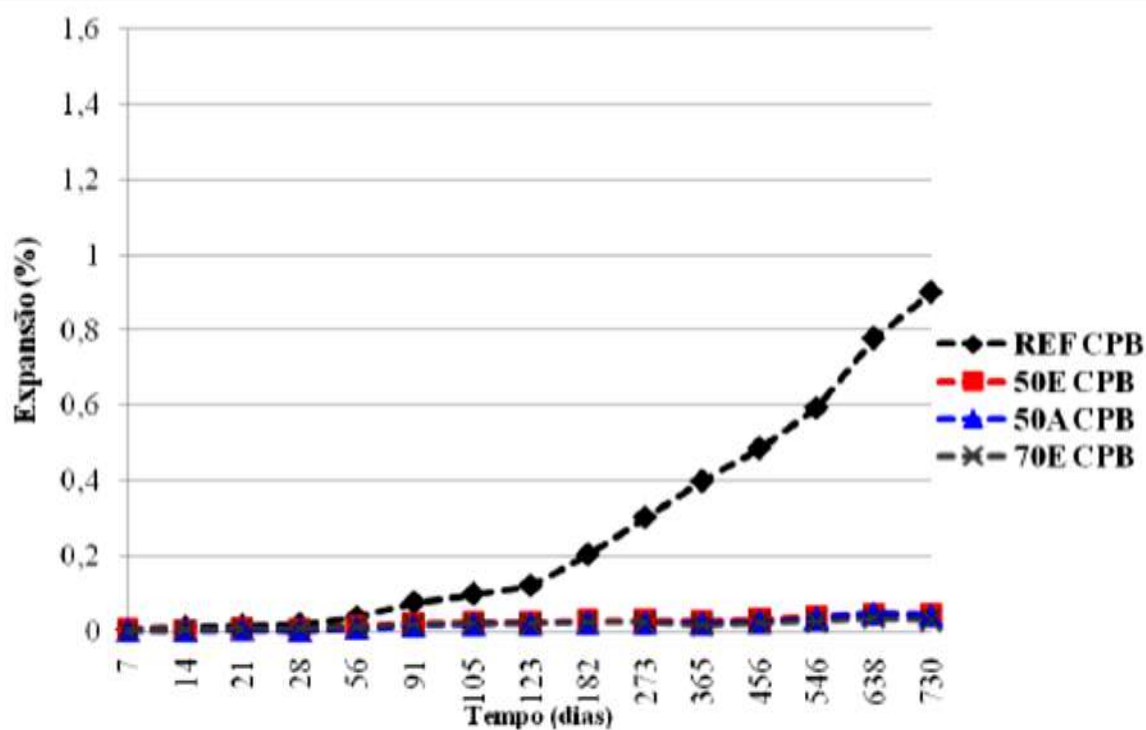


Figura 43 – Expansão percentual das barras de argamassa de cimento CPB

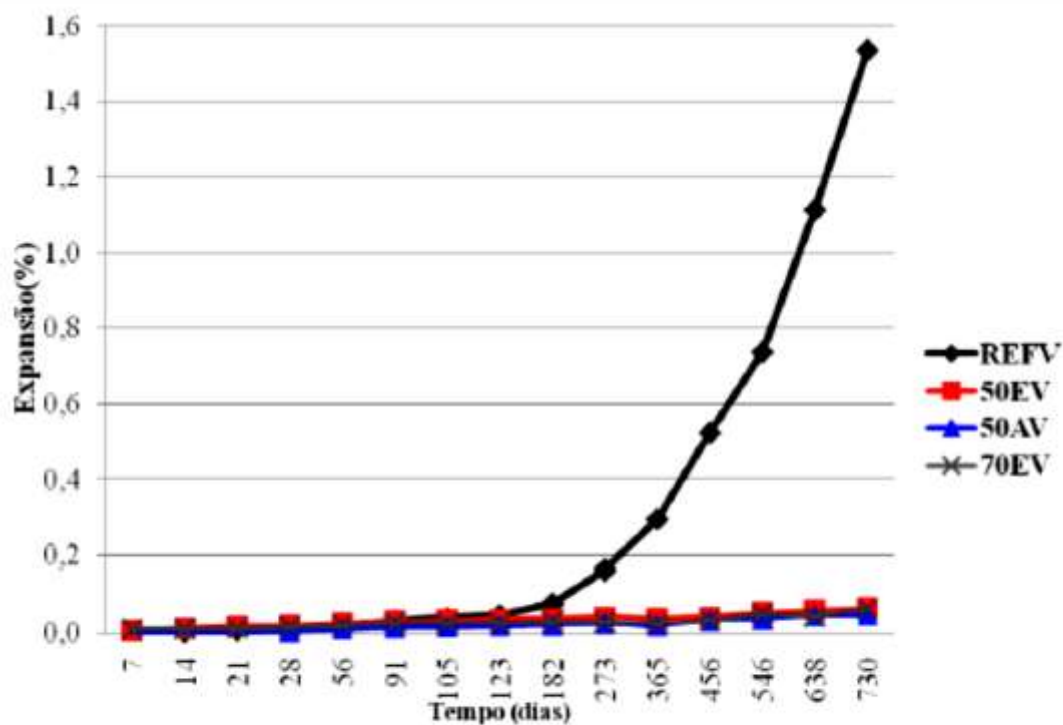
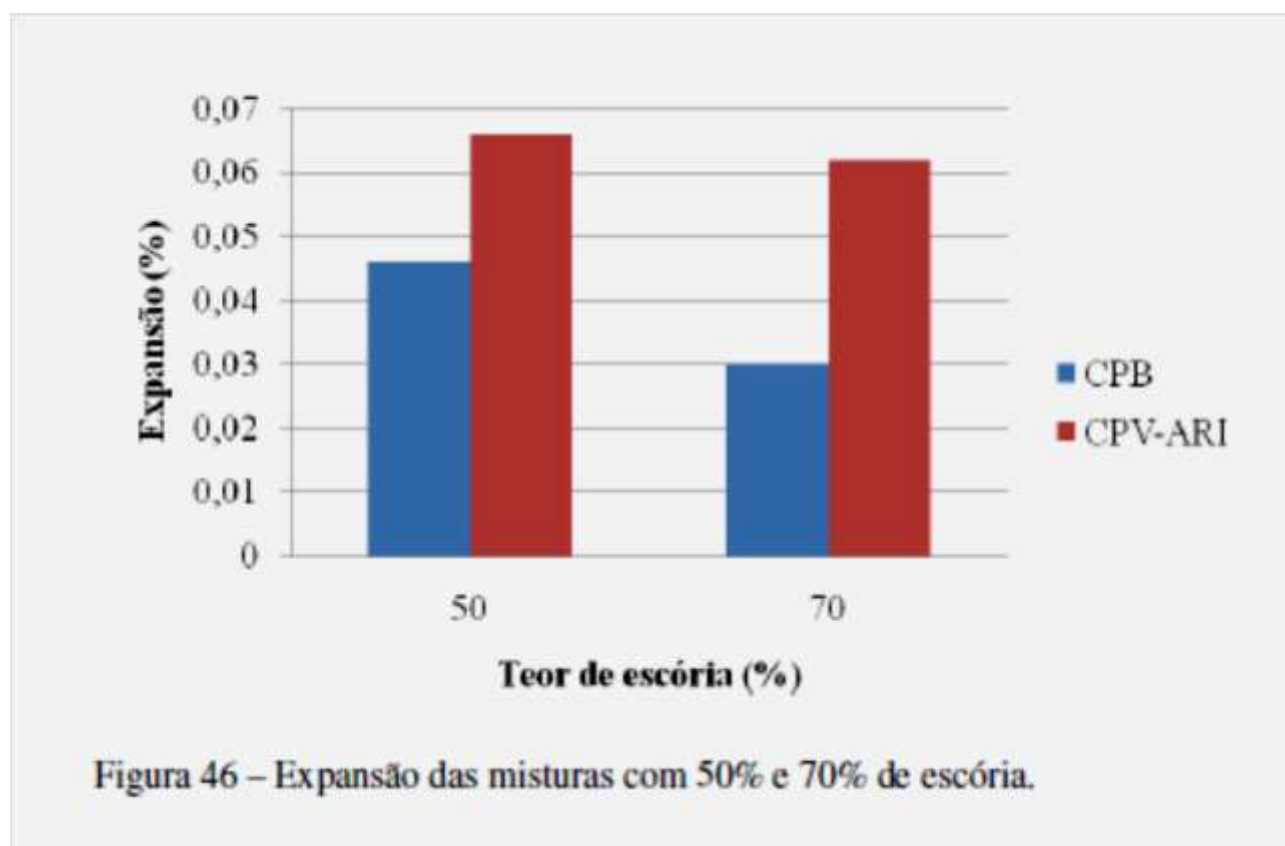


Figura 44 – Expansão percentual das barras de argamassa de cimento CPV-ARI

Pode-se perceber o baixo desempenho a longo prazo da mistura de referência REFV (100% cimento cinza) relativamente às demais misturas e a grande eficiência da adição de escória na redução da expansão. O melhor desempenho foi da mistura 70EV, que teve expansão 97% menor que a da mistura de referência. As misturas 50AV e 50EV apresentaram redução de 96,9% e 95,7%, respectivamente. A presença do ativador, na mistura 50AV, levou a uma redução de 27,3% na expansão, comparativamente à mistura 50EV. Já o aumento do teor de 50% para 70% de escória levou a uma redução de 30,3% na expansão. A figura 46 apresenta a expansão percentual das misturas com 50% e 70% de escória, na qual se pode notar a redução na expansão com o aumento do teor de substituição, para ambos os tipos de cimento.

Como era esperado, a substituição do cimento por elevados teores de escória foi benéfica para o aumento da resistência ao sulfato de sódio. Quanto maior o teor de substituição do cimento por escória de alto-forno, menor a expansão percentual das barras, fato também observado por Cao et al. (1997), Wee et al. (2000) e Higgins (2003).



## Microscopia Eletrônica de Varredura

Elevados picos de Ca e S indicam a presença de sulfato de cálcio (na amostra 50E CPB (figura 88)).

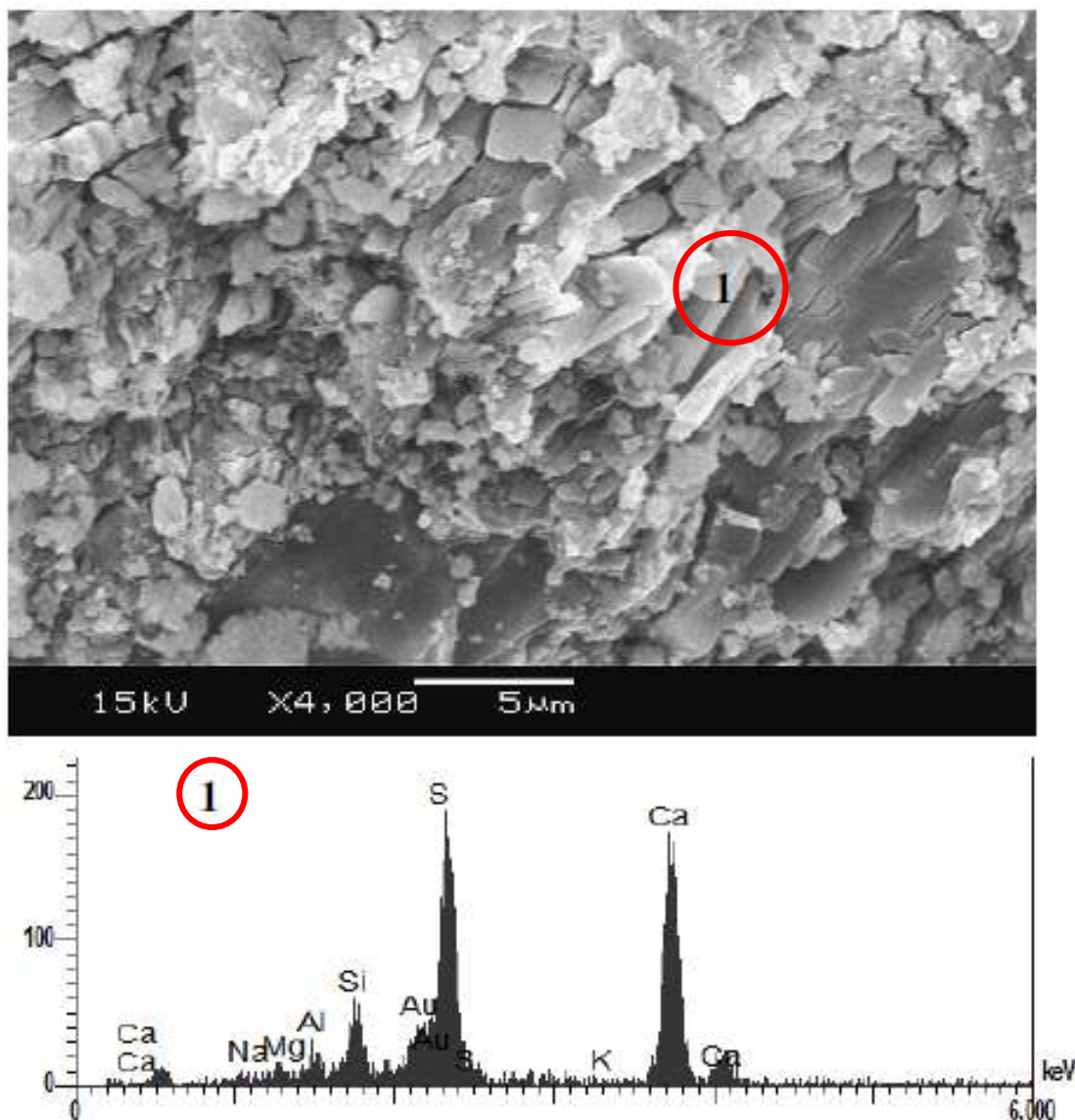


Figura 88 – Fotomicrografia de pasta 50E CPB em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por 24 meses.

Pode-se dizer que o estudo microestrutural realizado por MEV/EDS sugeriu a existência dos produtos resultantes da interação entre a pasta de cimento e a solução de sulfato de sódio, como o sulfato de cálcio e a etringita, detectados através das técnicas de DRX e DTA.



**Karina Kozoroski Veiga** - Santa Maria , RS - 2011

### **7.1 Quanto à influência do teor de escória de alto-forno**

A incorporação de escória de alto-forno aumentou substancialmente a resistência dos cimentos CPB e CPV-ARI contra o ataque por sulfato de sódio quando avaliado pelo método ASTM C1012 em barras de argamassa. O efeito benéfico da substituição do cimento por escória foi maior quanto mais alto o teor de substituição. A redução da expansão é atribuída às reações pozolânicas que levam ao consumo do CH e à densificação da matriz, além da redução da quantidade de clínquer da mistura com incorporação de escória (efeito diluição).

O teor de 50% de substituição do cimento por escória foi suficiente para reduzir drasticamente a expansão da mistura, que, assim como as demais misturas binárias, foi classificada como tendo “elevada resistência ao sulfato” de acordo com o Subcomitê C01.29 da ASTM (Patzias, 1991). Este resultado é relevante, pois em geral, para se obter elevada resistência ao sulfato, recomenda-se, além do baixo teor de  $C_3A$  do cimento, o uso de escória em teor superior a 50% (MEHTA e MONTEIRO, 2008), ou até mesmo acima de 60% (fib, 2010), sendo que alguns autores afirmam ser necessário de 70% a 80% de escória (OSBORNE, 1990).

Ficou comprovado que a utilização da escória de alto-forno como adição mineral no cimento se apresenta como uma ferramenta importante para a sustentabilidade e preservação do meio ambiente por parte da indústria da construção civil que, além de trazer benefícios econômicos, acarreta melhor desempenho técnico, como por exemplo, a maior resistência ao ataque por sulfatos.

...

...

## DESEMPENHO DO CIMENTO PORTLAND BRANCO COM ESCÓRIA DE ALTO-FORNO E ATIVADOR QUÍMICO FRENTE AO ATAQUE POR SULFATO DE SÓDIO

Karina Kozoroski Veiga - Santa Maria , RS - 2011

### 7.3 Quanto à análise da microestrutura (MEV, DRX e TG) das pastas de cimento

Através das técnicas de DRX, TG/DTA e MEV/EDS, identificou-se portlandita, calcita e etringita como os principais constituintes das pastas hidratadas (cura em água com cal por 2 anos). Pode-se concluir que os principais produtos de degradação das pastas de cimento em contato com a solução de sulfato de sódio foram a etringita e o sulfato de cálcio, o que está de acordo com o relatado por González e Irassar (1997), Santhanam, Cohen e Olek (2003), Mehta e Monteiro (2008), Sarkar et al (2010). Os picos mais intensos desses compostos (obtidos nos difratogramas de raios-X) foram observados nas misturas que apresentaram maior expansão no ensaio de barras de argamassa. Não foi observada a formação de taumasita.

### 7.4 Quanto à influência do uso do ativador químico $\text{Na}_2\text{SO}_4$

A ativação química, em geral utilizada para se aumentar a resistência à compressão nas primeiras idades, trouxe benefícios quanto ao desempenho das misturas com 50% de escória frente ao ataque por sulfato, mais notadamente no cimento cinza. O aumento da resistência ao sulfato com a presença do ativador pode ser atribuída à aceleração das reações pozolânicas iniciais e à formação de etringita desde os primeiros estágios da hidratação (SHI e DAY, 2000), a qual permanece estável, não se decompondo em monossulfato (GOLLOP e TAYLOR, 1996).

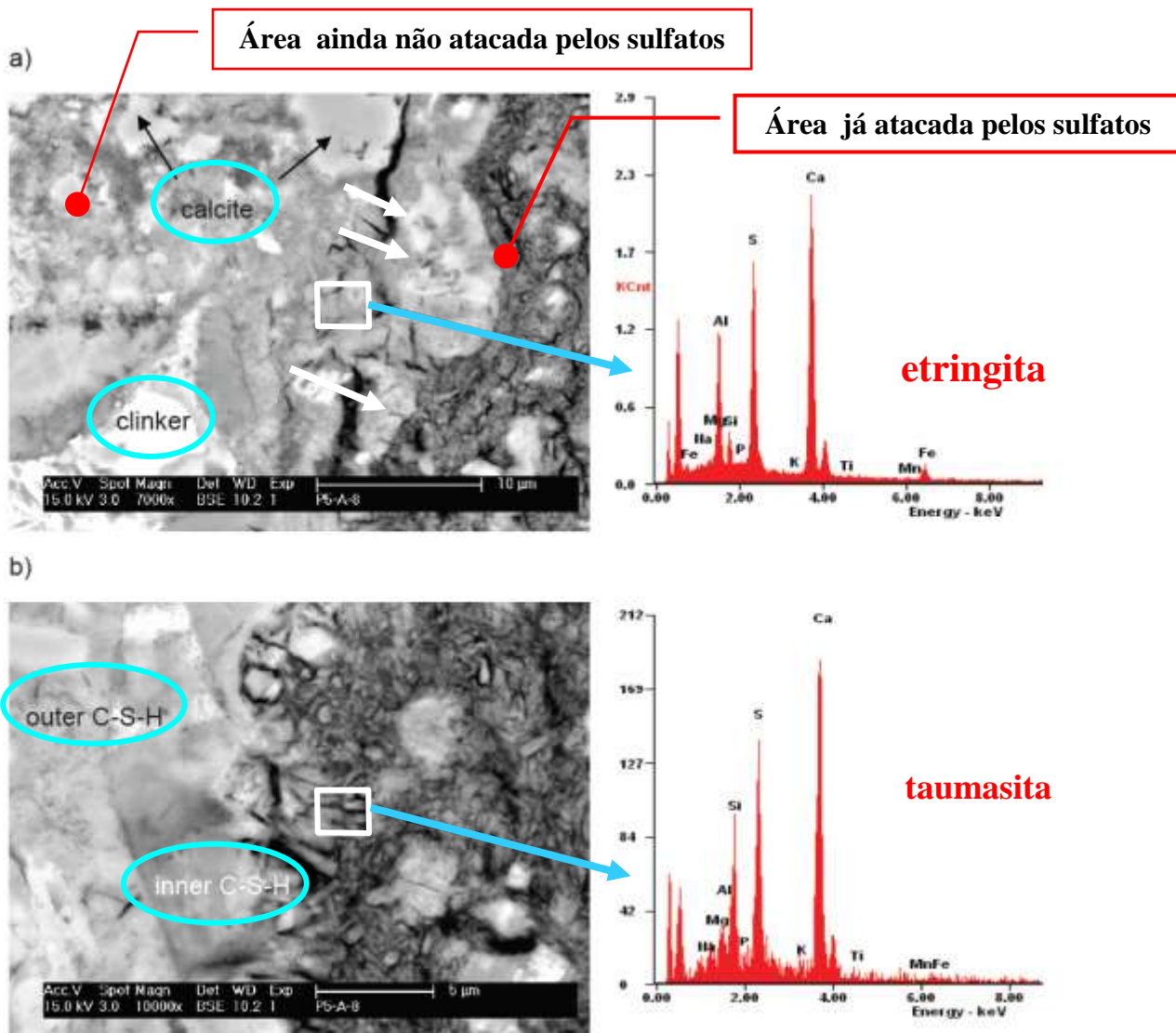
...

## SULFATE ATTACK AND THE ROLE OF INTERNAL CARBONATE ON THE FORMATION OF THAUMASITE

Thomas Schmidt - 2007

[http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL\\_TH3853.pdf](http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL_TH3853.pdf)

“A formação da Etringita conduziu à expansão e portanto à separação das duas partes da pasta de cimento, como indicado pelas setas brancas na figura”



“Imagens no microscópio eletrônico da zona de transição, entre a zona ainda não atacada pelos sulfatos e a zona já atacada pelos sulfatos. Pode-se observar :

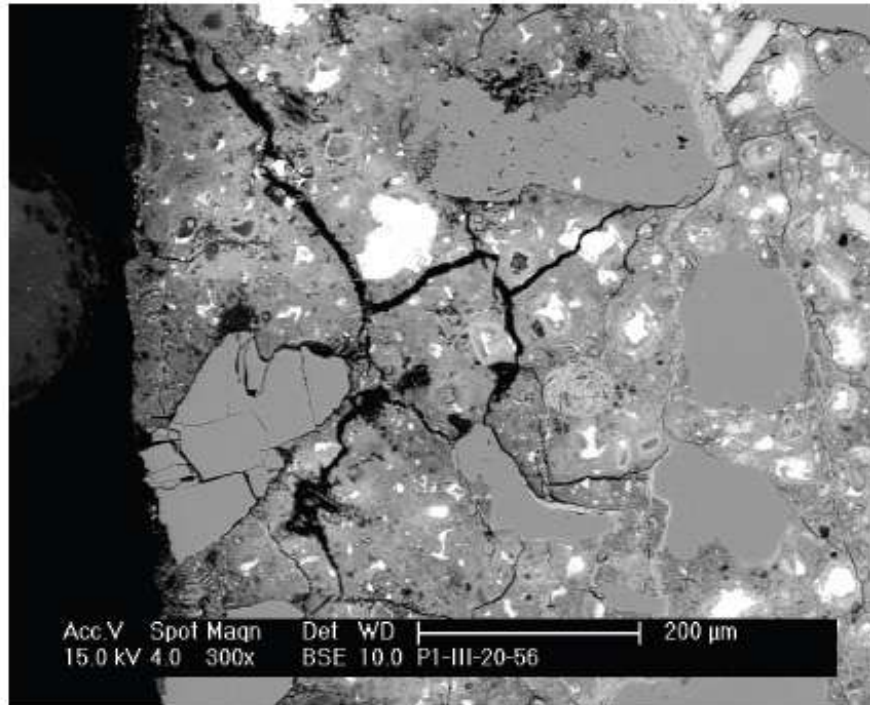
- **Figura a:** as zonas já com formação de Etringita e também as partículas de Clinquer do Cimento Portland Comum ainda não hidratado e ainda os grãos não reagidos de Calcita  $\text{CaCO}_3$ , adicionados ao cimento Portland.
- **Figura b :** as zonas já com formação de Taumasita e também os componentes C-S-H ( interno e externo) do Cimento Portland já hidratado.
- Esse Cimento Portland Comum tinha uma adição de 5%( peso ) de Calcário  $\text{CaCO}_3$ ”



## SULFATE ATTACK AND THE ROLE OF INTERNAL CARBONATE ON THE FORMATION OF THAUMASITE

Thomas Schmidt - 2007

[http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL\\_TH3853.pdf](http://infoscience.epfl.ch/record/104737/files/EPFL_TH3853.pdf)



**Microestrutura típica das regiões de argamassa de cimento Portland puro, sem adições de calcário  $\text{CaCO}_3$ , imersas em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .**

- Na região da superfície ( 0 a 1,0 mm ) das amostras, a microestrutura se caracteriza pela formação de fissuras entre os agregados ou ao redor dos agregados.
- As fissuras são paralelas ou ortogonais à superfície da amostra.
- Durante a exposição ao sulfato as amostras com adição de 5% ( em peso) de calcário mostraram a menor profundidade das fissuras ( < 0,5mm) ao passo que as amostras com 25% (em peso) de calcário mostraram as fissuras mais profundas ( até 1,0mm) .
- As amostras com cimentos **sem adições** de calcário apresentaram a profundidade das fissuras entre 0,5mm e 0,8mm



## Concrete

Sidney Mindess, J. Francis Young & David Darwin  
2nd Edition - Prentice Hall -2002

**Sulfate Attack** pág. 486



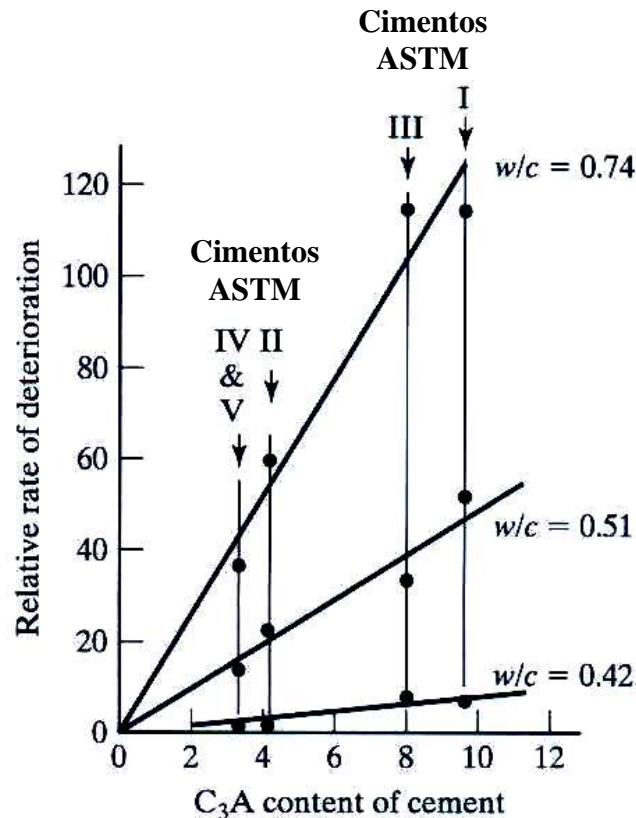
**Postes de concreto danificados junto ao solo, que continha sulfatos.**  
( Fotografia PCA )

- O ataque por sulfatos nem sempre se caracteriza por grande aumento de volume da parte afetada do concreto.
- Observações de campo mostram que a pasta de cimento hidratado sofre um amolecimento e desintegração do C-S-H , ficando pastosa, parecendo *mingau*.
- Quanto maior a quantidade de sulfatos no solo ou na água, maior a destruição do concreto.

## Concrete

Sidney Mindess , J. Francis Young & David Darwin  
2nd Edition - Prentice Hall -2002

### Sulfate Attack pág. 489



- Usar uma baixa relação água/cimento ( $w/c < 0,40$ ) é mais eficiente do que usar um cimento com baixo teor de  $C_3A$  e com uma maior relação água/cimento.
- A proteção do concreto contra o ataque de sulfatos requer portanto uma alta resistência, isto é :
  - Alto teor de cimento ( $\approx 400 \text{ kg/m}^3$ ) e
  - Baixa relação água/cimento ( $< 0,40$ ).
- No caso de dutos de concretos que conduzem esgotos, várias alternativas para proteger o concreto são usadas, a saber :
  - Tratar o esgoto com cloro para evitar a formação do ácido sulfúrico.
  - Adicionar cal para aumentar o pH.
  - Aumentar a velocidade de escoamento do esgoto dentro dos dutos.
  - Ventilar os dutos para evitar a presença dos gases sulfídricos que atacam a parte não molhada dos dutos.

# The Chemistry of PORTLAND CEMENT

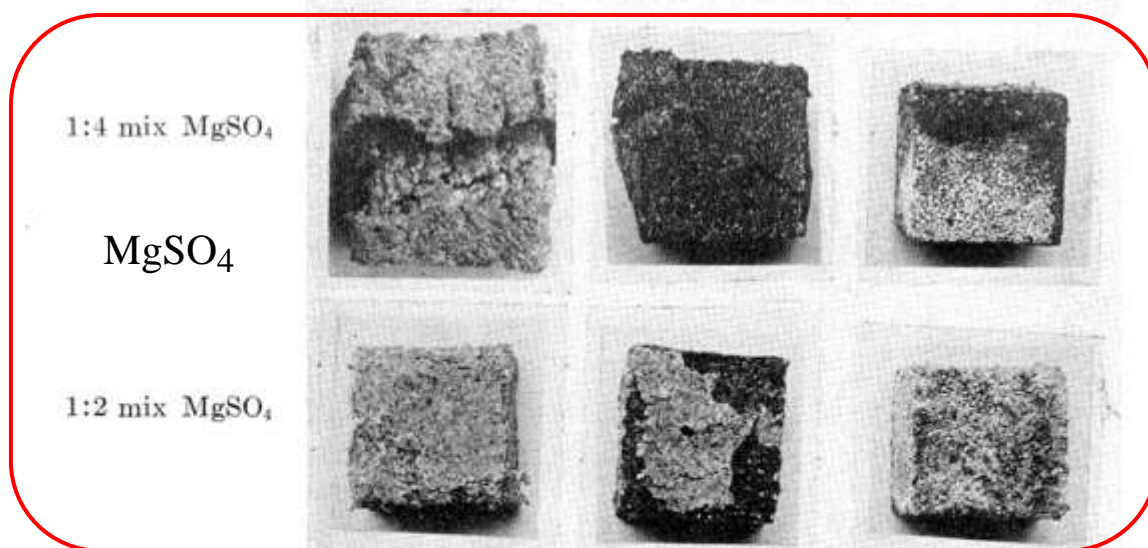
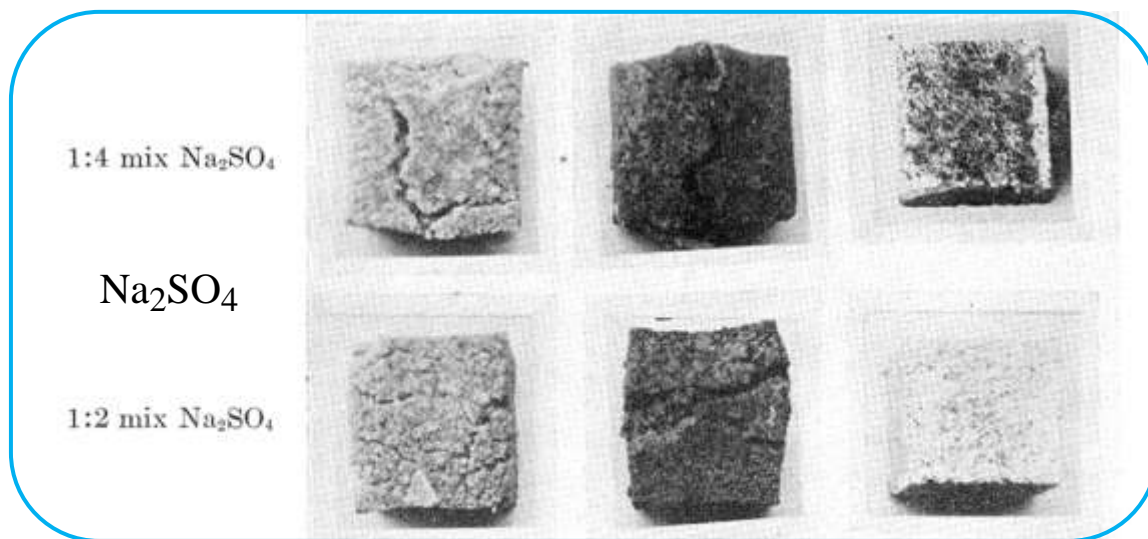
ROBERT HERMAN BOGUE

EDIÇÃO : REINHOLD PUBLISSING CORPORATION – 1955– 2nd edition

## ATAQUE DO SULFATO AO CONCRETO

Bogue, R. H. , Lerch, W. & Taylor W. C. Ind. Eng. Chem.26 , 1049 PCAF Paper 28 -1934

Bogue, R. H. , Special publication , PCAF Paper 55 -1949



$\text{C}_3\text{A}$	16	11	6
$\text{C}_4\text{AF}$	0	9	18
$\text{C}_3\text{S}$	50	50	50
$\text{C}_2\text{S}$	34	30	26

- Cubos de argamassa com teor decrescente de  $\text{C}_3\text{A}$ . Quanto menos  $\text{C}_3\text{A}$  melhor .
- Após imersão em soluções de sulfatos durante 6 meses.
- Teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{C}_3\text{S}$  eram constantes .
- Traços (mix) **1:2** = massa =1 de cimento + 2 de areia + água necessária para obter uma argamassa padrão e **1:4** =1 de cimento + 4 de areia .



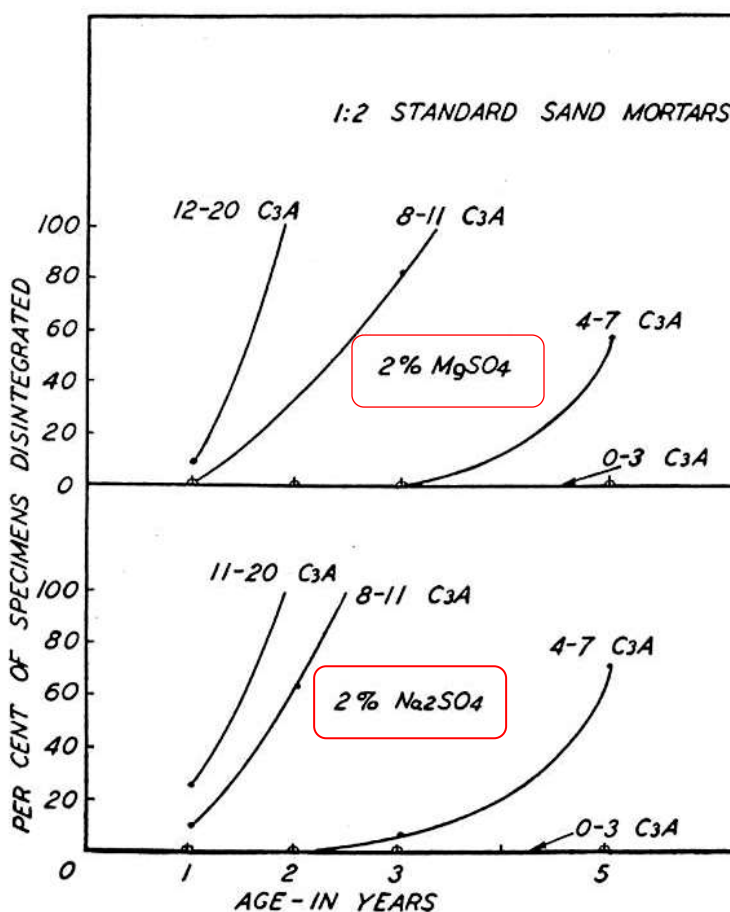
# The Chemistry of PORTLAND CEMENT

ROBERT HERMAN BOGUE

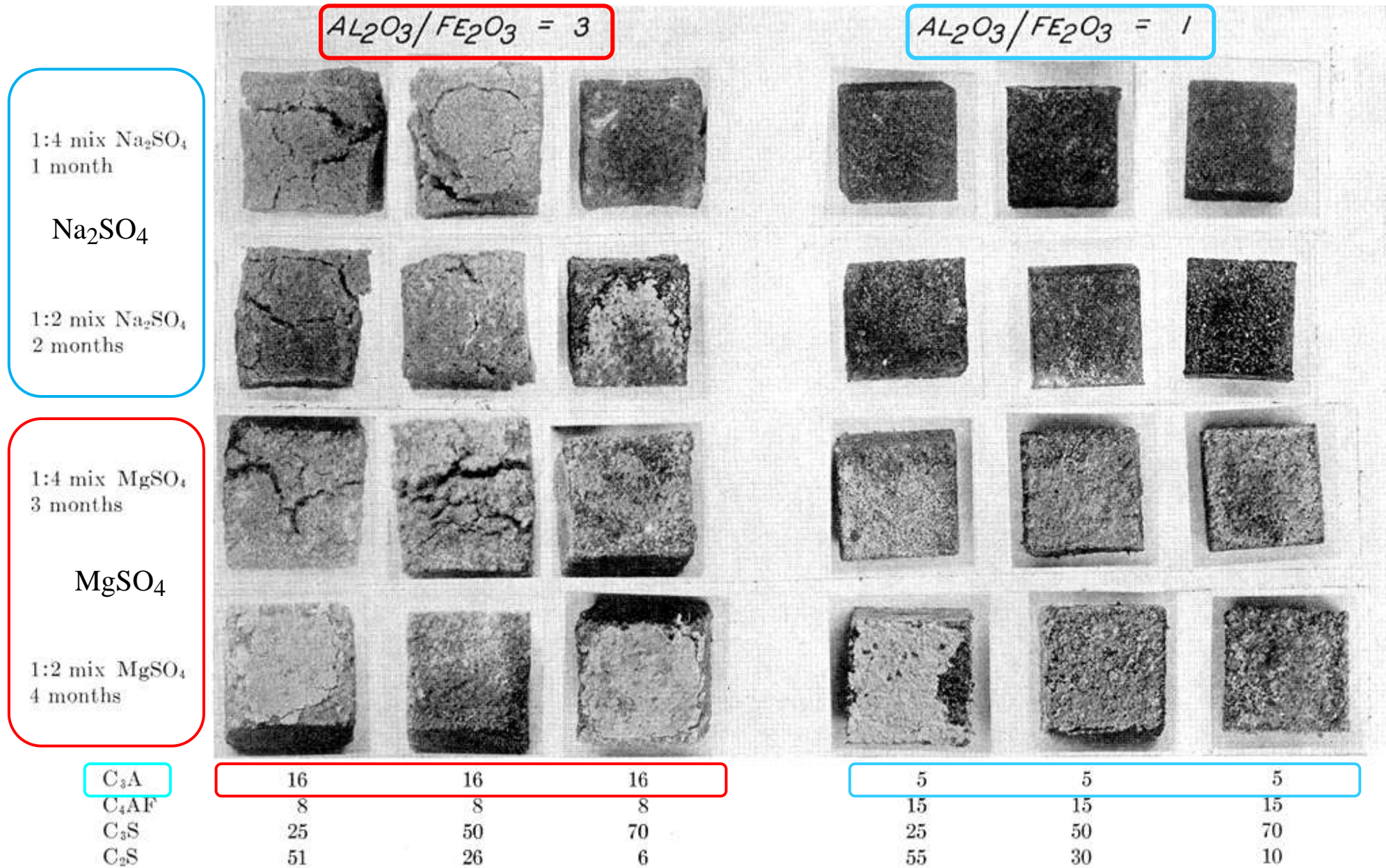
EDIÇÃO : REINHOLD PUBLISHING CORPORATION – 1955– 2nd edition

## ATAQUE DO SULFATO AO CONCRETO

Bogue, R. H. , & Lerch, W. , Res.Reports , PCAF, July, 1934 ; Jan., 1944, Oct. **1936**



- Porcentagem de corpos de prova desintegrados em soluções de sulfatos, em função do teor de C<sub>3</sub>A.
- **Nenhum** corpo de prova com baixo teor de C<sub>3</sub>A, entre 0% e 3%, foi afetado, mesmo após 5 anos de imersão em soluções de sulfatos, tanto em MgSO<sub>4</sub> como em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- **Todos** os corpos de prova com alto teor de C<sub>3</sub>A, entre 11% e 20%, foram destruídos em menos de 2 anos de imersão em solução de sulfatos, tanto em MgSO<sub>4</sub> como em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Os cimentos atuais, em 2013, possuem teor de C<sub>3</sub>A entre 4% e 12%.



Mortar cubes with changing ratio  $C_3S:C_2S$ , in two groups of high and low  $C_3A$  contents, respectively. After immersion in sulfate solutions for different periods. (Bogue, Lerch and Taylor)

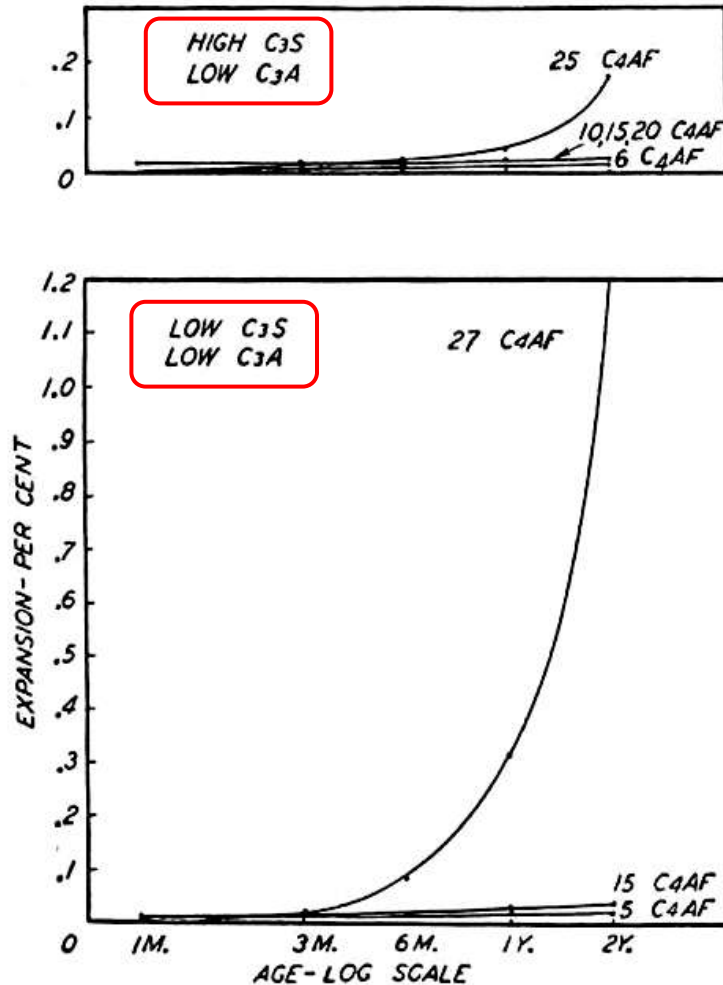
# The Chemistry of PORTLAND CEMENT

ROBERT HERMAN BOGUE

EDIÇÃO : REINHOLD PUBLISHING CORPORATION – 1955– 2nd edition

## ATAQUE DO SULFATO AO CONCRETO

Bogue, R. H. , & Lerch, W. , Res. Reports , PCAF, July, 1934 ; Jan., 1944, Oct. 1936



- Expansão de barras de argamassa 1:2 em solução de 2% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em função do teor de C<sub>4</sub>AF.
- Até um teor de 15% de C<sub>4</sub>AF não foi observada grande expansão da argamassa.
- Para teores maiores, a expansão foi muito grande , com destruição da argamassa.
- Os cimentos atuais , em 2013, possuem teor de C<sub>4</sub>AF entre 6% e 14%.



## Assessment of the Conditions required for the Thaumasite form of sulphate attack

*Avaliação das condições necessárias para o ataque de sulfato que forma a Thaumasita.*

N.J. CRAMMOND & M.A. HALLIWELL

*Simpósio MRS - Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems*

*Editores : K.L.Scrivener & J.F.Young*

E&Fn SPON - 1997



O ataque de sulfatos ao concreto, formando **Thaumasita**, transforma o concreto endurecido em uma pasta mole.

### **Thaumasita : $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$**

Para que se forme a Thaumasita são necessários :

- Uma fonte de silicato de cálcio, presença de íons de carbonatos e de sulfatos.
- Ambiente frio (  $5^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C}$  )
- Umidade

O C-S-H do cimento hidratado é que é atacado. O C-S-H é o principal componente do cimento hidratado, e é o principal responsável pela *coesão* do concreto endurecido. Por isso o concreto perde a coesão e vira uma pasta mole ( *mingau* ). **Foto acima.**

A formação de thaumasita é dependente de um maior provimento de C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) e não do conteúdo de C3A como acontece com a etringita, portanto os chamados Cimentos Portland Resistentes aos Sulfatos (CP –RS ), que são cimentos com baixos conteúdos de C3A, não inibem a formação de thaumasita.

## SULFATE ATTACK ON CONCRETE

JAN SKALNY , JACHES MARCHAND & IVAN ODLER

MODERN CONCRETE TECHNOLOGY SERIES – 10

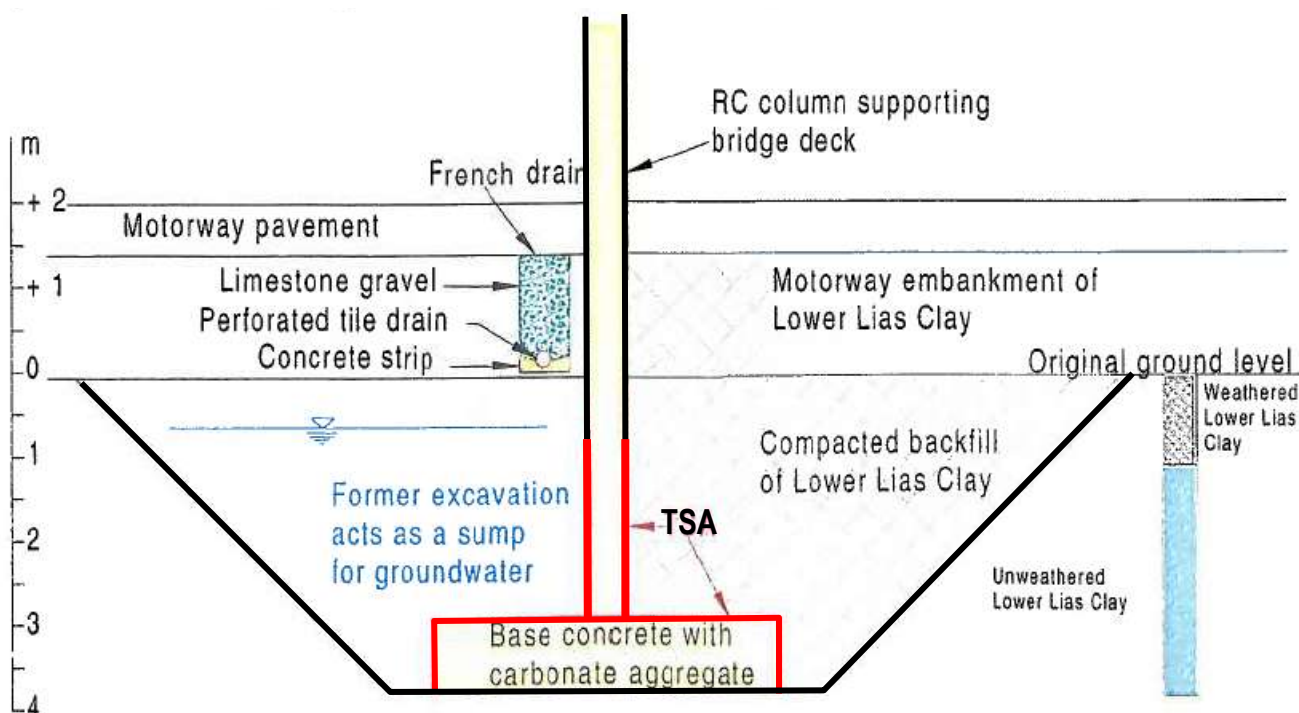
SPON PRESS - 2002



Concreto da fundação de uma ponte, deteriorado pelos Sulfatos.

- **DETR** - Department of the Environment, Transport and the Regions : The thaumasite form of sulfate attack : risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction.  
Report of the Thaumasite Expert Group, DETR, London, January 1999 - The Tredington-Ashchurch bridge.
- Coluna e sapata da ponte, enterradas em solo argiloso com sulfatos.6m
- O concreto das colunas foi analisado com ensaios de Difração de Raio X , Microscopia Ótica , Microscopia eletrônica de Varredura e com uma Análise Química.
- Foi identificado que o Concreto tinha um teor de Cimento Portland Comum = 370 kg/m<sup>3</sup> e fator água/cimento= 0,5.
- A deterioração se deu na sapata e na coluna até cerca de 3 metros acima da sapata.
- A temperatura no terreno na base do pilar variava de +8°C em abril a +12°C em outubro
- Baixas temperaturas favorecem a formação da Taumasita, se o ambiente for rico em sulfatos
- Todos os pilares foram demolidos e substituídos por novos pilares, mais robustos e feitos com cimento resistente aos sulfatos.

- DETR** - Department of the Environment, Transport and the Regions : **The thaumasite form of sulfate attack : risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction.**  
 Report of the Thaumasite Expert Group, DETR, London, January 1999 - The Tredington-Ashchurch bridge.



**Ataque de sulfato com formação de thaumasita TSA**



- **DETR** - Department of the Environment, Transport and the Regions : **The thaumasite form of sulfate attack : risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction.** Report of the Thaumasite Expert Group, DETR, London, January 1999 - The Tredington-Ashchurch bridge.

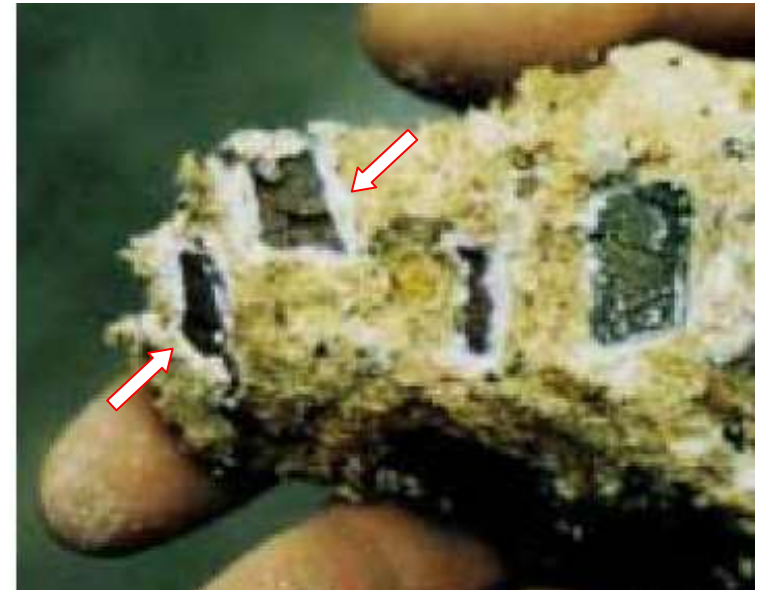


**Foto da página 77 ampliada**

## SULFATE ATTACK ON CONCRETE

JAN SKALNY , JACHES MARCHAND & IVAN ODLER

MODERN CONCRETE TECHNOLOGY SERIES – 10  
SPON PRESS - 2002



**BRE = Building Research Establishment / UK**

<http://projects.bre.co.uk/sd1/pdf/PartBv6.pdf> ; <http://www.bre.co.uk/page.jsp?id=1849>

- Pedaco do concreto da fundação da ponte, deteriorado pelos Sulfatos.
- O concreto severamente degradado era retirado até com a mão.
- Formação de Taumasita na superfície do concreto até 3cm de profundidade.
- Todos os pilares foram demolidos e substituídos por novos pilares, mais robustos e feitos com cimento resistente aos sulfatos.
- Os 5cm externos ficaram reduzidos a uma pasta .
- Detalhe mostrando os halos ( auréolas) brancos, ricos em Taumasita, ao redor dos agregados dolomíticos.
- Dolomita =  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$  = carbonato de cálcio e magnésio



## LES FISSURES DU CIMENT - causes et remèdes

ALBERT JOISEL

*tradução espanhola da segunda edição francesa.*  
editores técnicos associados - Barcelona - 1969



### **Passarela de concreto armado em ambiente contendo enxofre na atmosfera.**

A combustão de substâncias que contenham enxofre, principalmente o carvão, libera gases que contêm sulfeto de hidrogênio ( gás sulfídrico =  $H_2S$  ) e anidrido sulfuroso que se transforma em anidrido sulfúrico.

Esse anidrido sulfúrico ataca o concreto do mesmo modo que o ácido sulfúrico.

Os vapores sulfurosos também atacam as armaduras do concreto armado.

As armaduras da passarela de concreto armado da foto acima ( não são visíveis na foto) estavam corroídas e provocaram a fissuração do concreto.

A grade também estava corroída, apesar da proteção da tinta.

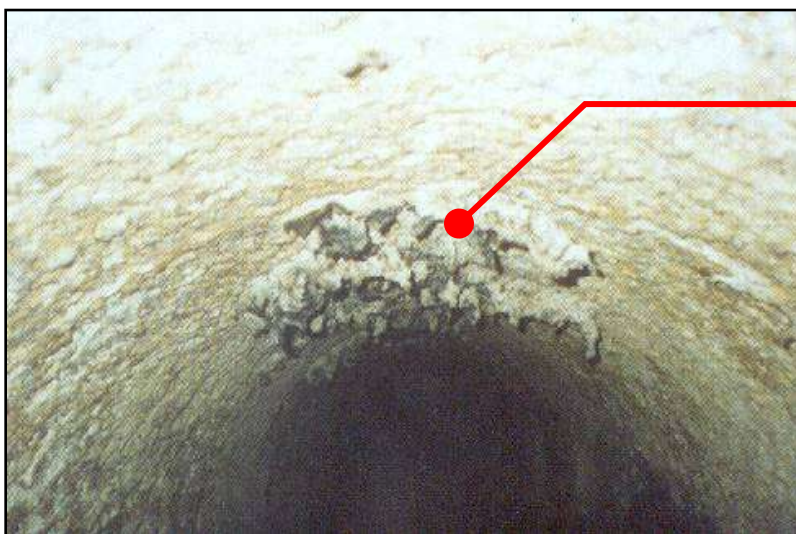


## Investigating Concrete Pipelines

A systematic approach for determining causes of deterioration

STEVEN H. GEBLER  
Concrete International/ JUNE 2003

Tubos de Esgoto em Concreto com 1,50m de Diâmetro e Pintados com Coal Tar Epoxy

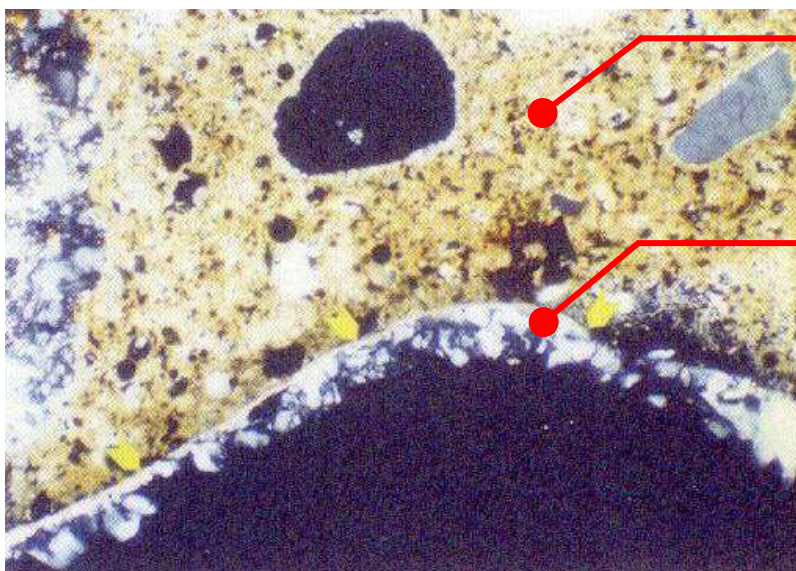


Coal tar epoxy

**Crown of sewer pipe exhibiting H<sub>2</sub>S attack; remnants of coal tar epoxy at the crown.**

*Topo do tubo de esgoto exibindo ataque de H<sub>2</sub>S ; restos do revestimento de Coal Tar Epoxy ( epóxicom alcatrão) no topo.*

*O pH medido nas paredes do tubo de concreto variava entre 1.0 e 8.0 , a maioria próxima de 1.0 , sendo portanto muito ácido.*



Concreto

Gesso

**Thin-section photomicrograph of a cross section of concrete ( light brown) and gypsum crystals ( whitish layer).**

*Micrografia ótica de uma lâmina fina de concreto ( castanho claro) e cristais de gesso ( camada branca). A existência do gesso confirma a presença do ácido H<sub>2</sub>S.*

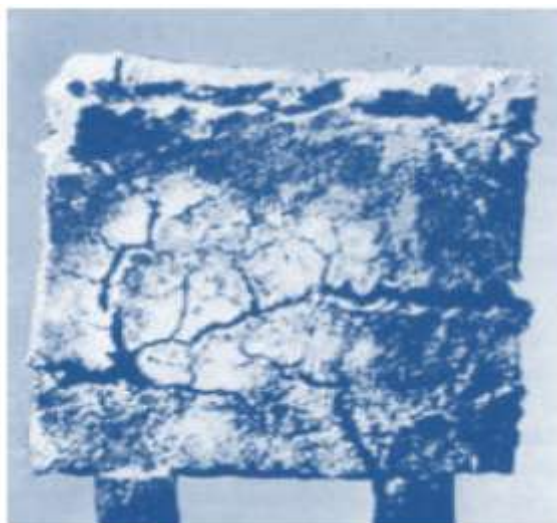
## Avaliação do desempenho de cimentos CP II E e CII F com diferentes teores de pozolanas frente ao ataque de íons Sulfato

BRUNO TASCA DE LINHARES - *Projeto de Diplomação*

<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/26024/000754980.pdf?sequence=1>

Orientadores : Denise C.C. Dal Molin e Lucília B. da Silva

UFRGS - Porto Alegre - 2010



Corrosão e lascamento devido à formação de etringita

Biczok I. Concrete Corrosion - Concrete Protection. Chemical publishing - 1972



Barra de argamassa ( 25mm x 25mm x 285mm) para ensaio em solução de sulfatos segundo a norma ASTM C 1012 -95a

## Resultados dos ensaios com CIMENTO CP II E e MICROSÍLICA

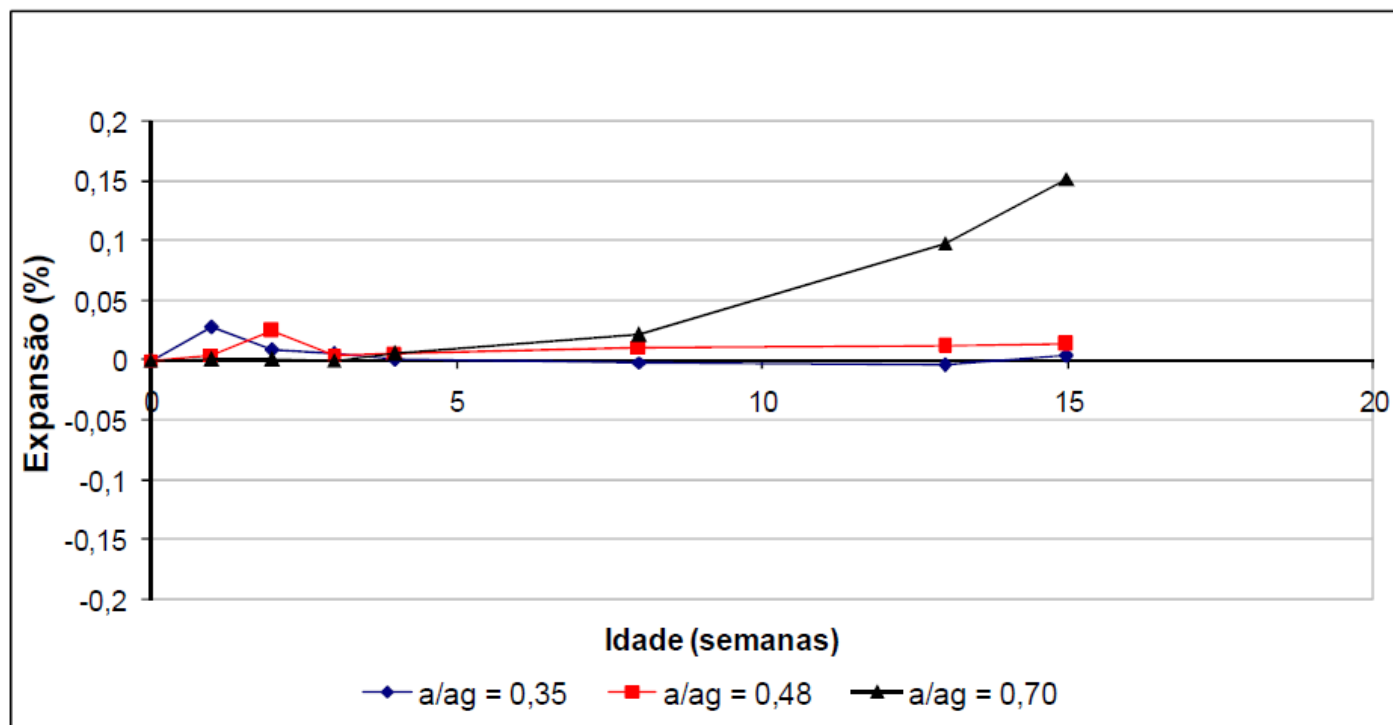


Figura 20: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII E de referência

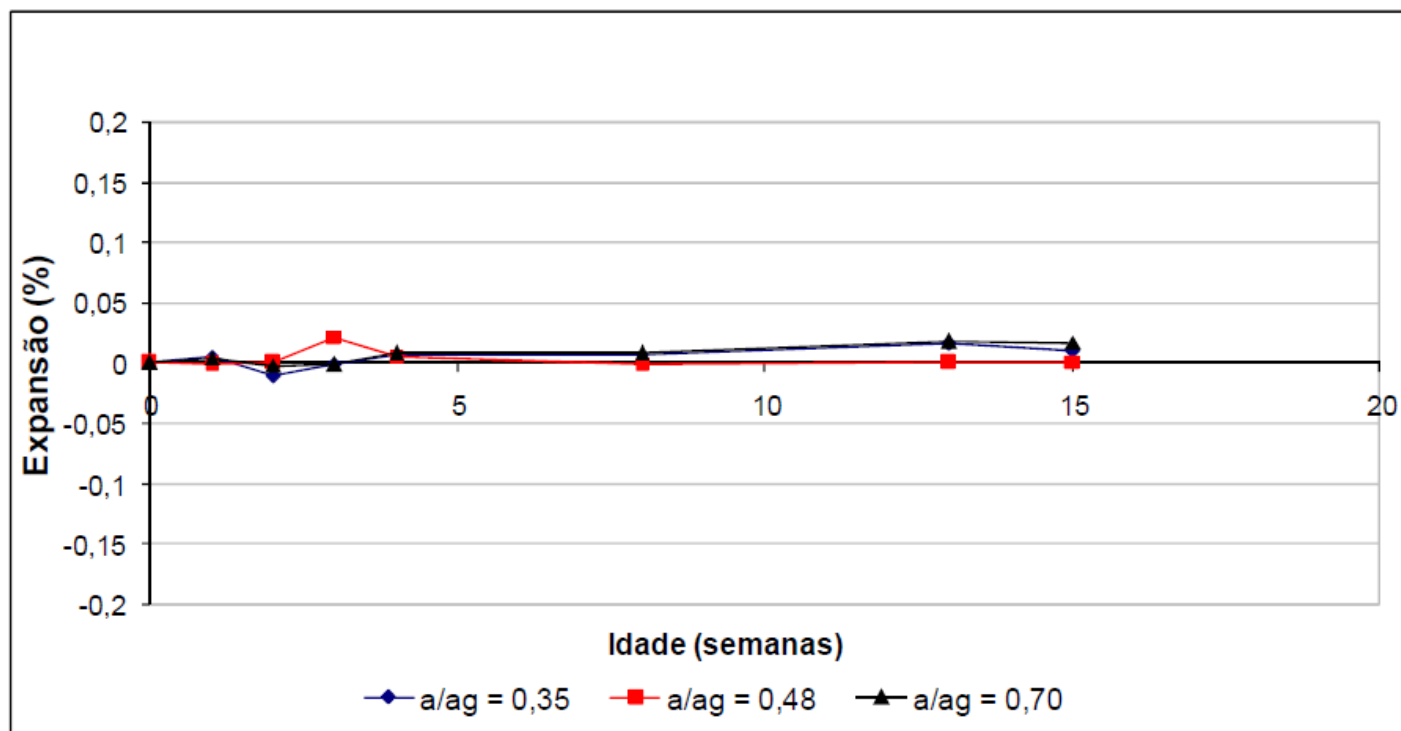


Figura 24: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII E com 5% de substituição por sílica ativa



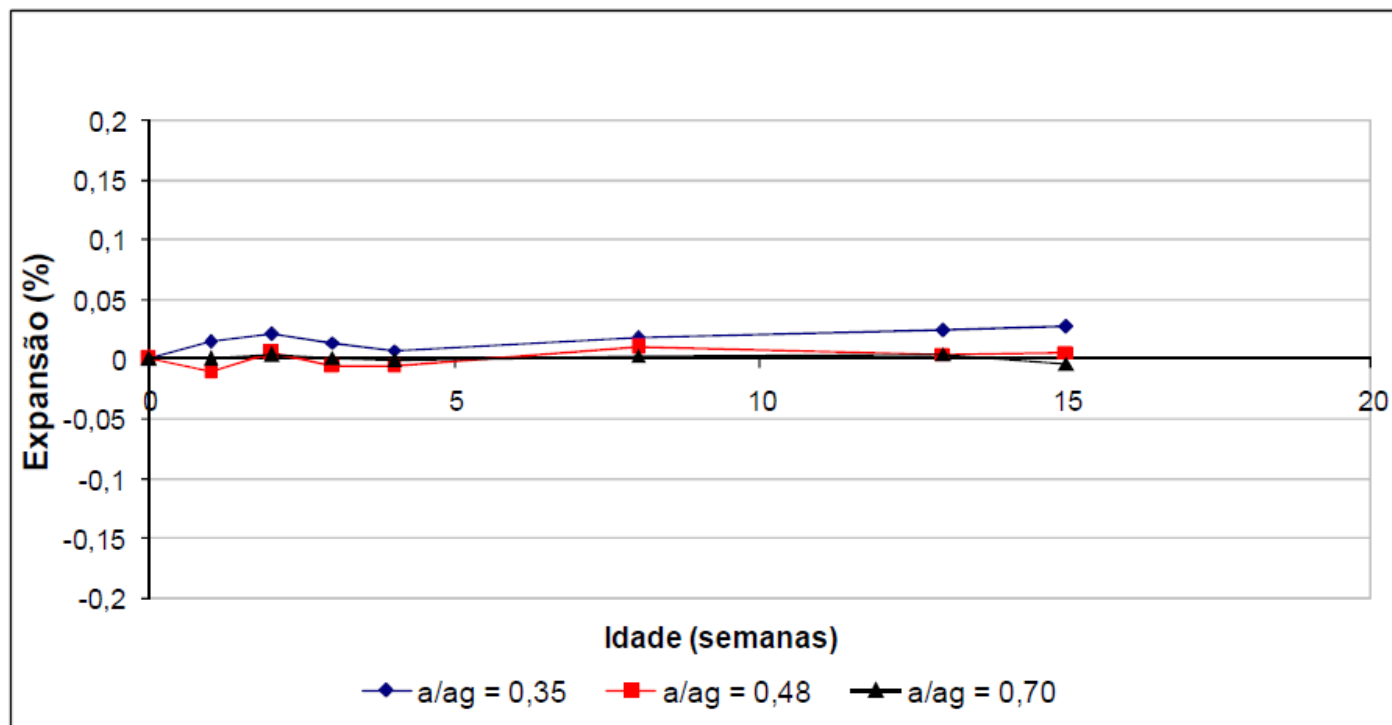


Figura 22: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII E com 10% de substituição por sílica ativa

### Resultados dos ensaios com CIMENTO CP II F e MICROSÍLICA

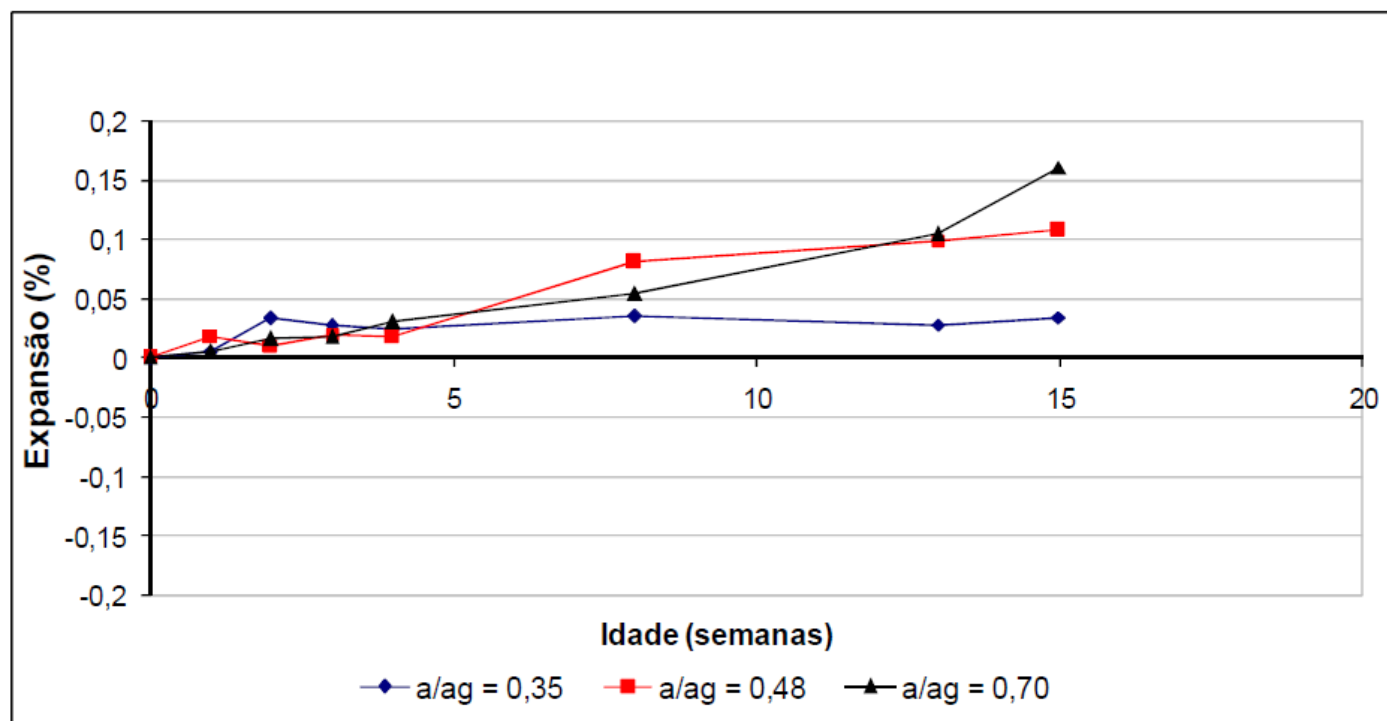


Figura 21: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII F de referência

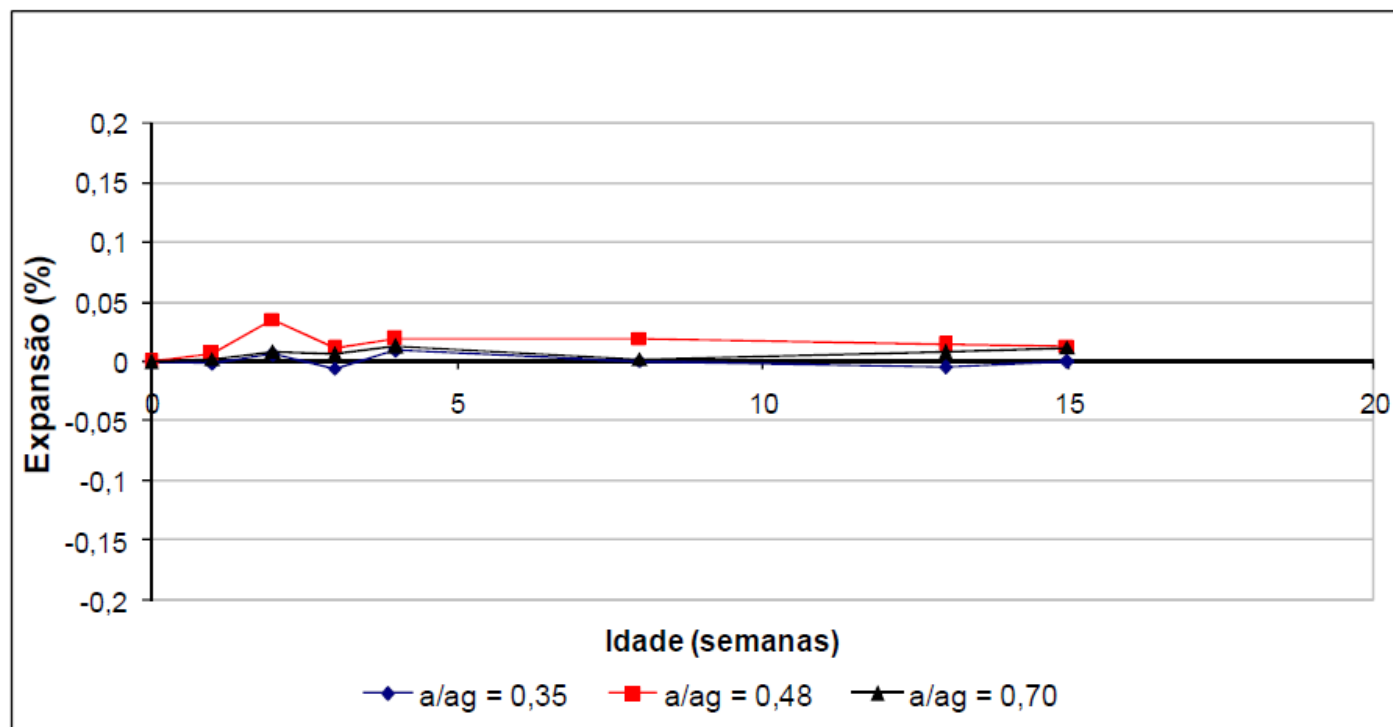


Figura 25: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII F com 5% de substituição por sílica ativa

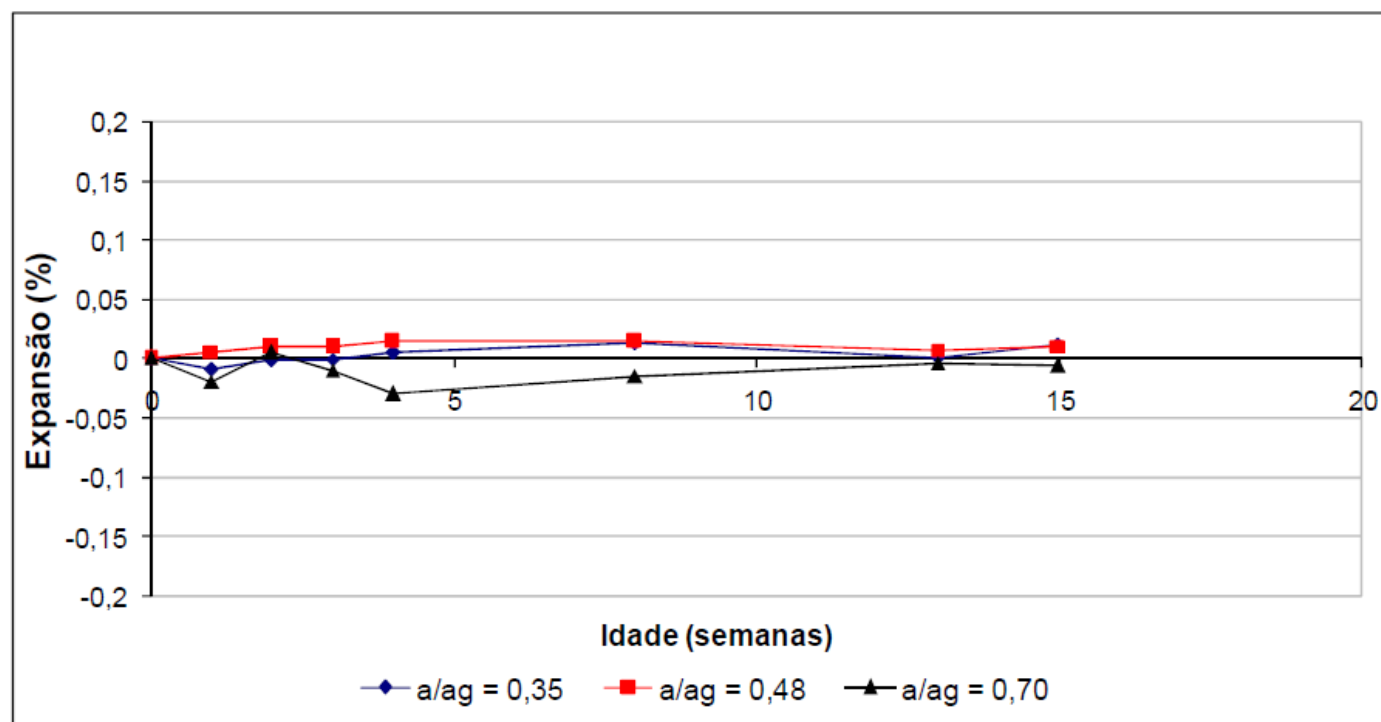


Figura 23: variação de comprimento das barras produzidas com cimento CII F com 10% de substituição por sílica ativa

## Barras de argamassa imersas em solução de sulfato de sódio



Barras de argamassa ( 25mm x 25mm x 285mm).



## Avaliação do desempenho de cimentos CP II E e CII F com diferentes teores de pozolanas frente ao ataque de íons Sulfato

BRUNO TASCA DE LINHARES

### CONCLUSÕES

"...

De acordo com a análise dos gráficos, pôde-se estabelecer uma escala de desempenho de acordo com os resultados obtidos. Levando-se em conta apenas os traços de referência, ou seja, sem adições pozolânicas, pode-se dizer que o cimento CII E apresentou melhor desempenho que o cimento CII F para todas as relações água/aglomerante estudadas, através do método da norma ASTM C 1012-95a. Possivelmente isso se deve à presença da escória de alto forno na composição do cimento CII E, o que pode, por efeito pozolânico, ter consumido o hidróxido de cálcio, composto hidratado mais sensível ao ataque selenitoso, produzindo silicato hidratado de cálcio, C-S-H, principal composto da resistência do concreto. Analisando, puramente as relações água/aglomerante, confirmou-se a expectativa de que uma menor permeabilidade/porosidade reduziria a penetração dos íons sulfato. Tanto para o cimento CII E quanto para o CII F, observou-se pelos resultados, que o desempenho na minimização da reação expansiva cresce na seguinte ordem: relação água/aglomerante 0,70, seguida por 0,48 e o melhor desempenho para a relação 0,35. Isso se deve à menor permeabilidade/porosidade conferida pela baixa quantidade de água, que dificulta a entrada dos íons sulfato e reações com os compostos hidratados do cimento.

Analisando as adições pozolânicas, os resultados indicaram a confirmação da hipótese do trabalho. As adições de 5% de sílica ativa apresentaram maior número de traços eficientes em relação aos traços de referência, seguidas pelas substituições por 10% de sílica ativa, 10% de metacaulim e 5% de metacaulim.

Com isso a capacidade de mitigação da reação expansiva com sulfatos cresce na seguinte escala de substituições de cimento: 5% de metacaulim, 10% de metacaulim, 10% de sílica ativa e 5% de sílica ativa. Pode haver, pelo que se observou com os resultados, um teor ótimo de substituição de cimento por sílica ativa entre 5 e 10% na redução dos efeitos expansivos com íons sulfatos.

..."

## ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

DANIELE KULISCH

[www.dcc.ufpr.br/mediawiki/images/1/1e/DANIELE\\_KULISCH.pdf](http://www.dcc.ufpr.br/mediawiki/images/1/1e/DANIELE_KULISCH.pdf)

Universidade Federal do Paraná - CURITIBA - 2011

Orientador Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Laila Valduga Artigas

A agressividade do meio onde as estruturas de concreto estão inseridas pode reduzir a vida útil das mesmas significativamente, como ambientes urbanos, marinhos, industriais, esgotos, entre outros, que apresentam em comum o **íon sulfato**.

Este **íon sulfato** reage quimicamente com os compostos do cimento e forma produtos expansivos, provocando a fissuração e desagregação do concreto.

Nas Estações de Tratamento de Esgotos, o sulfato é responsável por problemas de odor e deterioração do concreto, ambos resultantes da redução de sulfato a sulfeto de hidrogênio e na seqüência, a ácido sulfúrico.

O presente estudo visa avaliar a quantidade de sulfatos presente em uma **Estação de Tratamento de Esgotos deteriorada**, comparando-a com os valores citados na literatura.

O valor encontrado de 45,35 mg de sulfato / Litro de água é condizente com a literatura, porém é um valor relativamente baixo para causar deteriorações tão severas quanto as observadas.

Na seqüência, este trabalho busca comparar o efeito de diferentes concentrações de sulfato no concreto, utilizando o ensaio de variação dimensional.

É realizado o ensaio com diferentes soluções agressivas:

- 1 - concentração da norma brasileira ( 100g de  $\text{SO}_4^{2-}$  / Litro = equivalente a 67605 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  /Litro)
- 2 - concentração encontrada no primeiro ensaio ( 45mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  /Litro)
- 3 - concentração mínima (400 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  /Litro) segundo a norma européia EN
- 4 - concentração máxima ( 1500 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  / Litro ) segundo a norma européia EN
- 5 - solução padrão de água saturada com cal , sem  $\text{SO}_4^{2-}$

Concluiu-se que a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  da norma brasileira causou expansão nas barras, enquanto as outras tiveram resultados difíceis de quantificar ( manutenção do comprimento e até retração), concluindo que este ensaio é consistente apenas para concentrações elevadas de sulfatos.

**Concluiu-se que o cimento utilizado, CP II F , não é resistente a sulfatos.**

## Sulfato nos esgotos

De acordo com Mockaitis (2008), a forma mais estável e difundida dos compostos de enxofre é o íon sulfato e este pode ser encontrado nos mais diversos tipos de águas de resíduos, desde o esgoto sanitário, na concentração de **20 a 50 mg/L** até em descartes industriais, em concentrações que podem variar de **12000 a 35000 mg/L**.

Dentre as emissões industriais, o autor destaca as indústrias de papel, de processamento de alimentos, de explosivos e atividades que fazem combustão de combustíveis fósseis.

Segundo a **WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF** (1995), a concentração de sulfato em esgotos domésticos pode variar de **30 a 250 mg/L**.

Tabela 7: Faixas de variação das concentrações de sulfato e sulfeto para afluentes e efluentes dos reatores UASB tratando esgotos domésticos

Sulfato (mg/L)		Sulfeto (mg/L)		Referência
Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
20 – 60	1 – 9	0 – 2	8 – 14	Glória <i>et al.</i> <sup>4</sup> (2008)
50 – 100	4 – 10	-	20 – 30	Singh e Viraraghavan <sup>5</sup> (1998)

Tabela 12: Nível de exposição aos sulfatos conforme normas técnicas existentes em outros países

Norma técnica	Nível de exposição aos sulfatos	Sulfatos na água (ppm)
Norma ACI 318M-02 (Building code requirements for structural concrete)	Desprezível	$0 \leq \text{SO}_4 \leq 150$
	Moderado	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	Forte	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	Muito forte	$\text{SO}_4 > 10000$
Manual do Concreto do U.S. Bureau of Reclamation Concrete Manual, publicado em 1966	Desprezível	$0 \leq \text{SO}_4 \leq 150$
	Fraco	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	Regular	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	Forte	$\text{SO}_4 > 10000$
Norma canadense A23.1.94	S-3 moderado	$150 \leq \text{SO}_4 \leq 1500$
	S-2 forte	$1500 \leq \text{SO}_4 \leq 10000$
	S-1 muito forte	$\text{SO}_4 > 10000$
Norma europeia EN206-1:2000	Ligeiramente agressivo	$200 \leq \text{SO}_4 \leq 600$
	Moderadamente agressivo	$600 \leq \text{SO}_4 \leq 3000$
	Altamente agressivo	$3000 \leq \text{SO}_4 \leq 6000$



Tabela 13: Nivel de exposição aos sulfatos com presença simultânea de Mg, NH<sub>4</sub> e Cl, conforme a Norma TGL 11 357

Níveis de agressividade da água		Sulfatos em SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)		
		Mg < 100 ppm NH <sub>4</sub> < 100 ppm		Mg ≥ 100 ppm
		Cl < 1000 ppm	Cl ≥ 1000 ppm	NH <sub>4</sub> ≥ 100 ppm
I	Nula	< 250	< 250	< 100
II	Fraca	250 a 350	250 a 400	100 a 200
III	Média	350 a 600	400 a 700	200 a 350
IV	Forte	600 a 1200	700 a 1500	350 a 600
V	Muito forte	>1200	>1500	>600

A norma europeia CEB-FIP model code 1990 (1993) proporciona meios para avaliar o grau de agressividade química da classe de exposição, fornecendo valores limites para os teores de agentes agressivos em água ou solo, classificando, assim, o nível de agressividade química em fraco, moderado, forte e muito forte:

Tabela 14: Classificação da agressividade ambiental

Classe de agressividade	pH	CO <sub>2</sub> agressivo mg/L	Amônia NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/L	Magnésio Mg <sup>2+</sup> mg/L	Sulfato SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	Sólidos dissolvidos mg/L
I	>6	< 20	<100	<150	<400	>150
II	5 – 5,9	20 – 30	100 – 150	150 – 250	400 – 700	150 – 50
III	4,5 - 5	30 – 100	150 – 250	250 – 500	700 - 1500	<50
IV	< 4,5	>100	>250	>500	>1500	<50

Fonte: CEB-FIP (1993)



Figura 18 : Caixa de distribuição do reator Anaeróbico UASB , de onde foi retirada a amostra da água para ensaio ( 2011 )



Figura 19 : Vista geral da ETE visitada para coleta de amostra de concreto . Em destaque no círculo vermelho a comporta da próxima figura. ( 2011 )



Figura 20 : Comporta aberta, cujas paredes de concreto apresentavam uma camada amarelada evidenciando a presença de enxofre. ( 2011 )



Figura 21 : Amostra de concreto extraída da parede lateral da comporta .( 2011)

A amostra de concreto recolhida no local, mostrada na figura 20, evidenciava a presença de enxofre, através da camada amarelada na superfície. O concreto estava tão frágil que desagregava com o toque das mãos.

### 3.2.3 Dosagem da argamassa

Conhecido o traço de 1:3,2 (cimento:areia) em massa, mistura-se 500g de cimento para 1600g de areia normal – quatro frações (400g de cada fração) e 300g de água (relação a/c = 0,6) para cada série.

Tabela 18: Materiais utilizados na dosagem das argamassas de cada série

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5
Cimento (g)	500	500	500	500	500
Areia – cada fração (g)	400	400	400	400	400
Água (g)	300	300	300	300	300

Fonte: O autor (2011)

O cimento utilizado foi o CP II F e as frações de areia utilizadas foram: # 0,15 mm; # 0,30 mm; # 0,6 mm e # 1,2 mm. Este cimento foi escolhido por apresentar menos adição, o que interfere menos no resultado do ensaio.



Figura 31: Corpos-de-prova retirados dos moldes



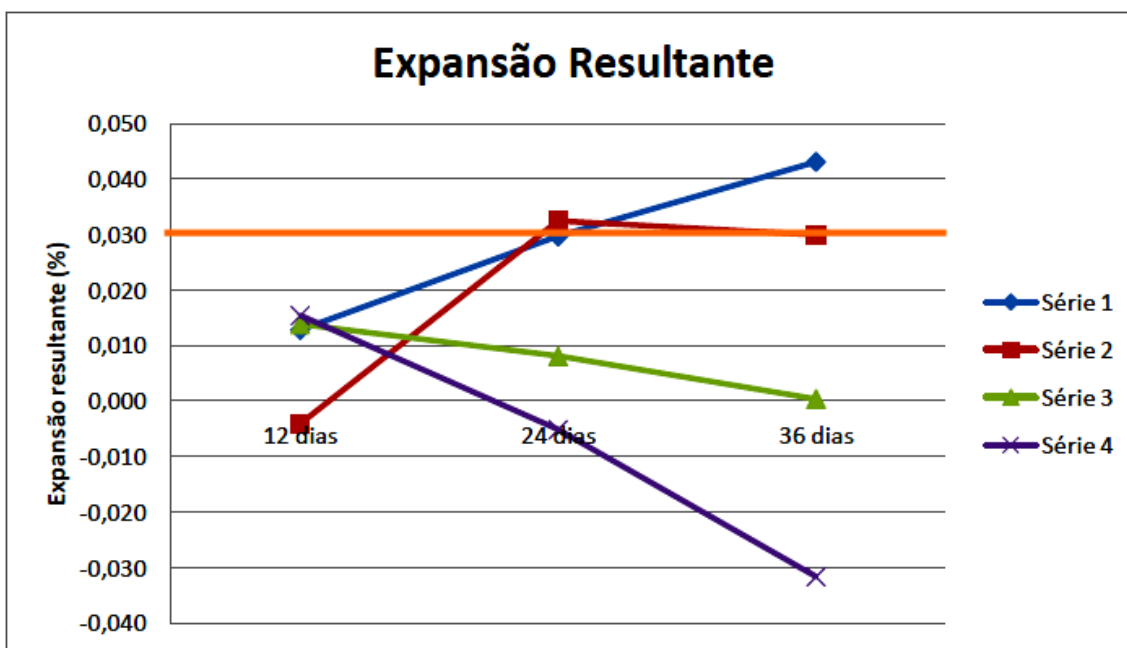


Fig. 39 : Gráfico resultante do ensaio - expansões resultantes.  
Limite para cimento resistente a sulfatos = 0,03 %

SÉRIE 1: concentração estabelecida pela norma NBR 13583 (ABNT, 1996)

SÉRIE 2: concentração encontrada "in loco"

SÉRIE 3: concentração mínima – CEB

SÉRIE 4: concentração máxima – CEB

SÉRIE 5: Série padrão – água saturada com cal

Conclui-se através dos resultados analisados que o cimento CP II F utilizado não é resistente a sulfatos, como já era esperado, por conter adição apenas de filer, em pequena quantidade. A norma NBR 13583 (ABNT, 1996) não estabelece limites para a expansão, mas usualmente, o limite utilizado é de 0,03%, sendo expansões inferiores a este limite referentes a cimentos resistentes a sulfatos. O valor encontrado pela SÉRIE 1 (especificada pela norma citada) é de 0,043%, superior ao limite. Além disso, percebe-se que a expansão provocada nas barras da SÉRIE 1 foi a maior de todas, em decorrência de ser a maior concentração.

As SÉRIES 2, 3 e 4, que foram adicionadas ao ensaio para efeito de comparação, apresentaram resultados subjetivos em virtude da pequena concentração de sulfatos e do tempo reduzido de ensaio. A SÉRIE 3 não apresentou variação dimensional alguma, enquanto a SÉRIE 4 retraiu. Conclui-se que o ensaio é realmente inconsistente para teores muito baixos de sulfatos. Vale lembrar que a norma indica apenas as SÉRIES 1 e 5, a colocação das demais foi sugestão nossa para fins comparativos.

## ATAQUE POR SULFATOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

DANIELE KULISCH

Universidade Federal do Paraná - CURITIBA - 2011

### CONCLUSÃO

"...

A concentração medida na água da ETE era  $\left[SO_4^{2-}\right] = 45,35\text{mg/L}$ .

...

Apesar de compatível com os valores da literatura, o valor encontrado é enquadrado em todas as normas citadas na literatura como concentração de ataque desprezível, sem danos à estrutura, o que não condiz com a realidade, visto que as recuperações são feitas nas ETE's com frequência. A própria estrutura visitada apresenta-se muito deteriorada e será recuperada nos próximos anos, mesmo com apenas 15 anos de idade. É um indicativo que a agressividade é alta, mesmo com uma concentração de sulfatos considerada abaixo do padrão. A norma brasileira NBR 12655 (2006) apresenta como valor mínimo 150 mg/L de sulfato para a agressividade passar de fraca a moderada.

Vale a pena se questionar e investigar se o padrão das normas não está superestimado?

O teor de sulfatos utilizado no ensaio padrão da norma NBR 13583 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1996) é bastante elevado (100g/L  $Na_2SO_4$  equivale a 67605,63 mg/L  $SO_4^{2-}$ ), sendo um valor muito superior aos valores reais encontrados nas Estações de Tratamento (45,35 mg/L  $SO_4^{2-}$ ). Esta diferença de ordem de grandeza dos teores de sulfato teórico e prático se dá devido ao ensaio ser acelerado: pretende-se em apenas 42 dias já obter um resultado que, nas ETE's, demoram anos para aparecer.

..."

# CEMENT - principles of production and use

Friedrich W. Locher

Editora : BAU-TECHNIK - 2006

## Influence of cement composition and additions on sulfate resistance

Foram ensaiados cimentos compostos de clínquer + escória de alto forno.

*Ensaio divulgados em ZKG INTERN. 19 - 1966 - No 9 pp 395 - 401*

Componente	Clinker I %	Clinker II %	Clinker no Brasil <i>segundo Holdercim</i> %
<b>C3S</b>	<b>45</b>	<b>55</b>	50 a 65
<b>C2S</b>	<b>31</b>	<b>17</b>	15 a 25
<b>C3A</b>	<b>0</b>	<b>11</b>	6 a 10
<b>C4AF</b>	<b>19</b>	<b>12</b>	3 a 8
<b>C2F</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	
<b>CaO</b>			59 a 67
<b>SiO<sub>2</sub></b>			16 a 26
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			4 a 8
<b>MgO</b>			0,8 a 6,5

Componente	Escória de alto forno 11,0 %	Escória de alto forno 17,7 %	Escória de alto forno no Brasil <i>Segundo Acelor / Tubarão</i> %
<b>CaO</b>	<b>44,6</b>	<b>44,7</b>	41,60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>36,0</b>	<b>29,3</b>	33,65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>11,0</b>	<b>17,7</b>	12,42
<b>MgO</b>	<b>2,6</b>	<b>5,3</b>	7,95

Argamassas já endurecidas, feitas com o Clínter I , sem C3A, foram finamente moídas e colocadas em suspensão em soluções de sulfatos.

Observou-se que os produtos da hidratação do Clínter I, sem C3A, não reagem quimicamente com os sulfatos.

Por isso os concretos feitos com cimentos não contendo C3A , ou contendo muito pouco C3A, são resistentes ao ataque de sulfatos.



# CEMENT - principles of production and use

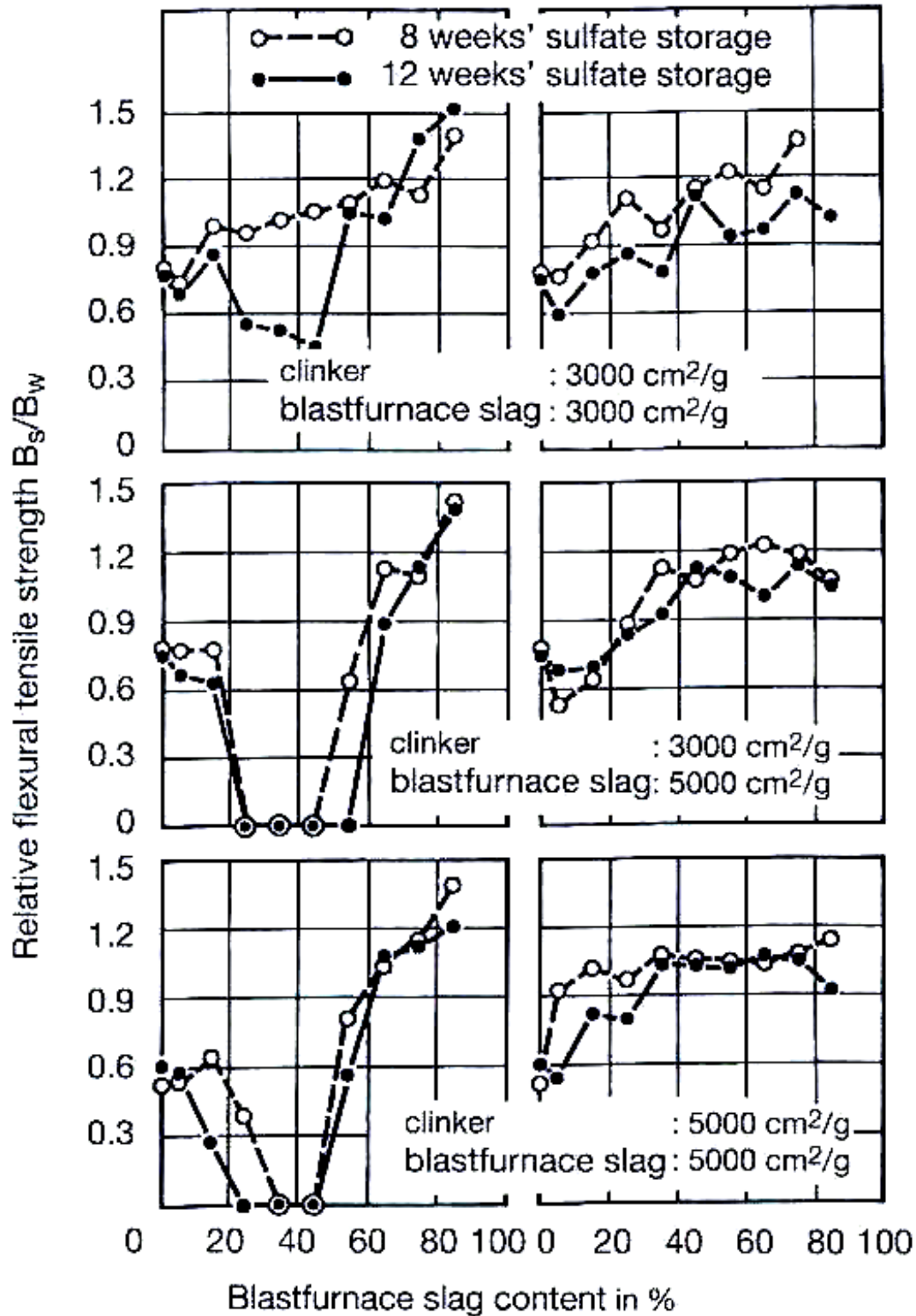
Friedrich W. Locher - 2006

## Cement clinker without $C_3A$

blastfurnace slag with:

17.7 %  $Al_2O_3$

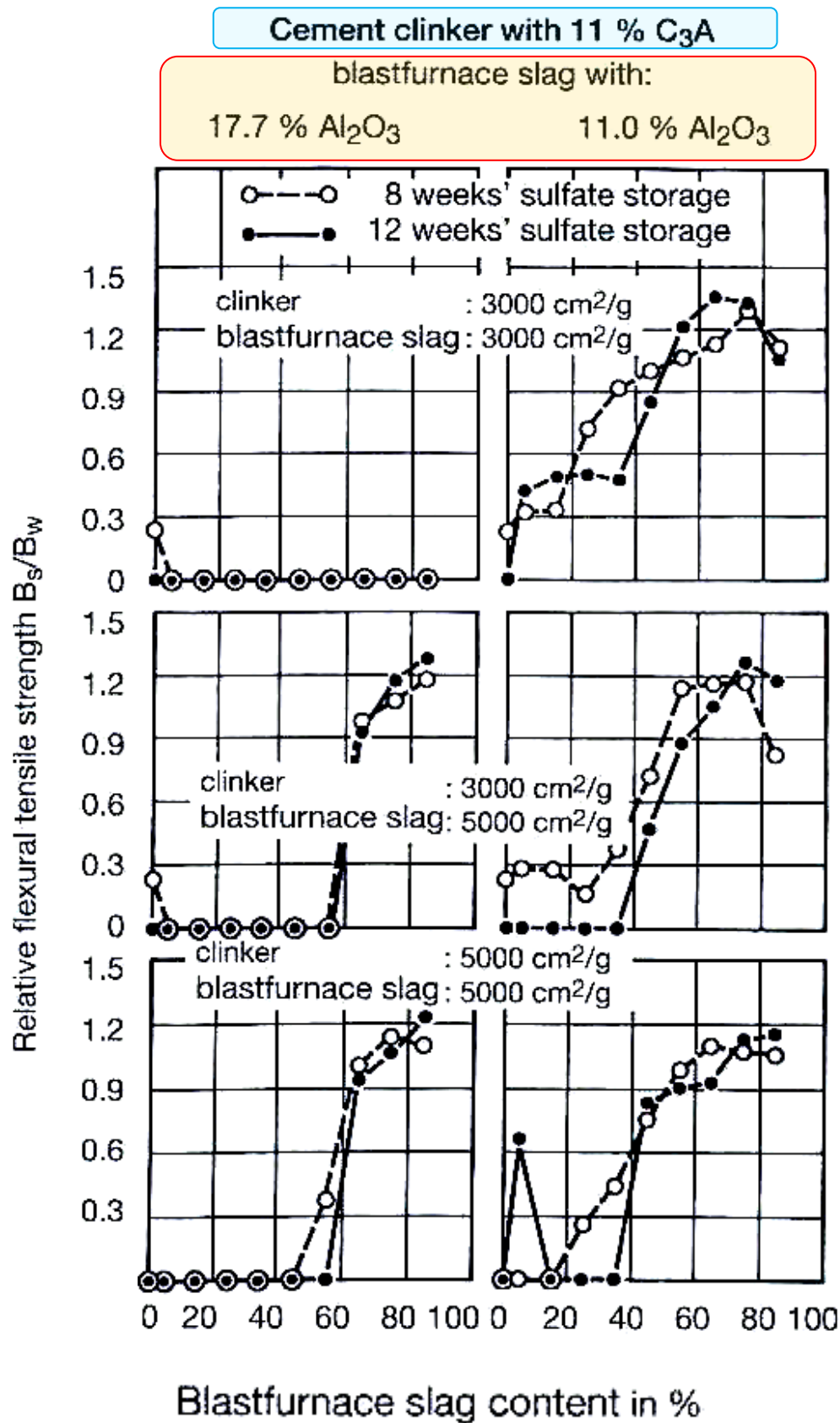
11.0 %  $Al_2O_3$



# CEMENT - principles of production and use

Friedrich W. Locher - 2006

## Influence of cement composition and additions on sulfate resistance



# CEMENT - principles of production and use

Friedrich W. Locher

Editora : BAU-TECHNIK - 2006

## Influence of cement composition and additions on sulfate resistance

### Conclusões

#### A resistência aos sulfatos do cimento composto ,

Clinker Portland + Escória de Alto Forno, depende de:

- porcentagem ( % ) de Escória de Alto Forno na mistura Clinker + Escória.
  - *só uma porcentagem de escória entre ( 65% e 80% ) é eficiente.*
  - *isso corresponde ao teor de escória do cimento CP III (70%) da ABNT*
- teor ( % ) de  $C_3A$  do clinker Portland
  - *só um teor de  $C_3A$  < 5% é eficiente*
- teor ( % ) de  $Al_2O_3$  da escória de alto forno
  - *o teor de  $Al_2O_3$  na escória da mistura deve ser < 11%*
- finura do clinker Portland
  - *a finura do clinker Portland deve ser > 3000  $cm^2/g$*
- finura da escória de alto forno
  - *a finura da escória deve ser > 4000  $cm^2/g$*
- *As figuras mostram que, independente do teor de  $C_3A$  no clinker , a resistência aos sulfatos inicialmente diminui com a adição de escória e só aumenta a partir de 65% de teor de escoria.*
- *Entre os teores 20 % e 55 % ( em massa) de escória a resistência aos sulfatos é muito pequena, mesmo com o clinker Portland não contendo  $C_3A$ .*



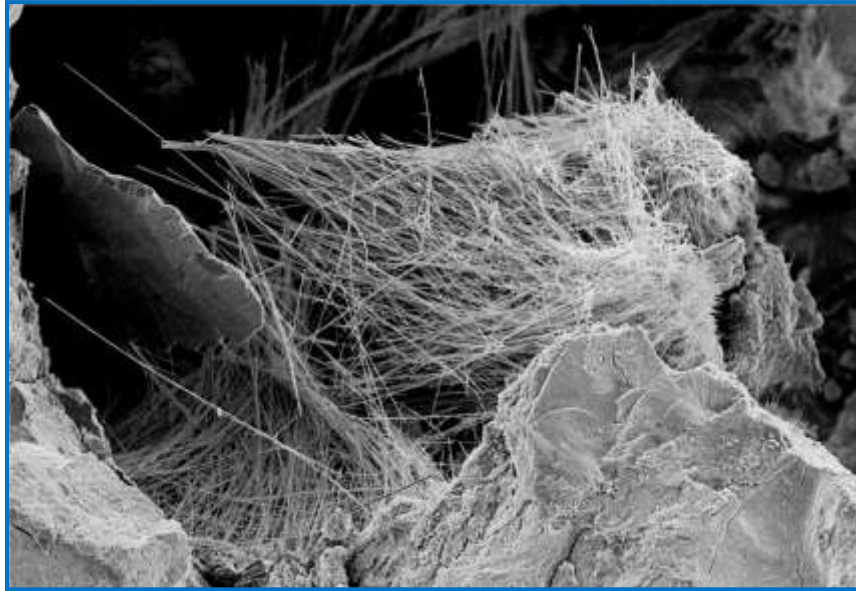
# Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasenneubildungen und Expansionsdrücke in Mörteln unter $\text{Na}_2\text{SO}_4$ Belastung

*Mecanismos do ataque dos sulfatos ao Concreto - Transformações de fases e pressões de expansão nas argamassas sob o ataque de sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$*

<http://d-nb.info/1044680431/34>

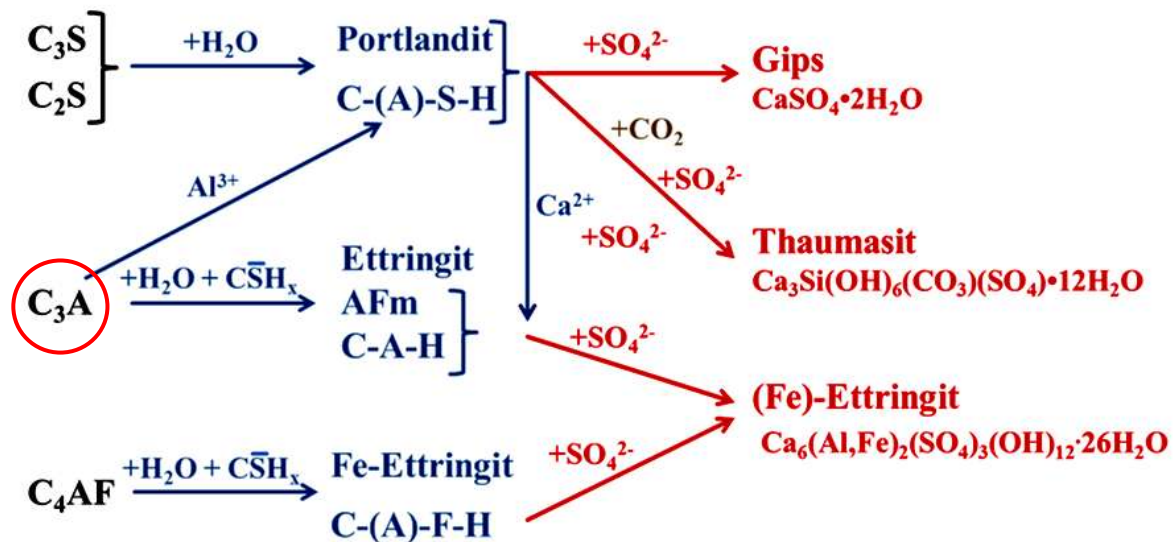
WOLFRAM MÜLLAUER

Dissertation - Technischen Universität München - 2013



Fases do clínquer   Produtos da hidratação   Produtos da reação com sulfato

**Klinkerphasen**   **Hydratationsprodukte**   **Reaktionsprodukte mit Sulfat**



- Hidratação do cimento Portland e possíveis reações químicas em um ataque de sulfatos ao concreto.
- Deve-se usar um clínquer com baixo teor de **C3A**. A DIN EN 1164 prescreve  $\text{C3A} < 3\%$ .

## Resumo Geral por Eduardo Thomaz

1. A degradação do concreto mostrada nas diversas fotos é o resultado da reação química dos sulfatos com o cálcio e o alumínio do cimento formando **Gesso** ou **Etringita**.

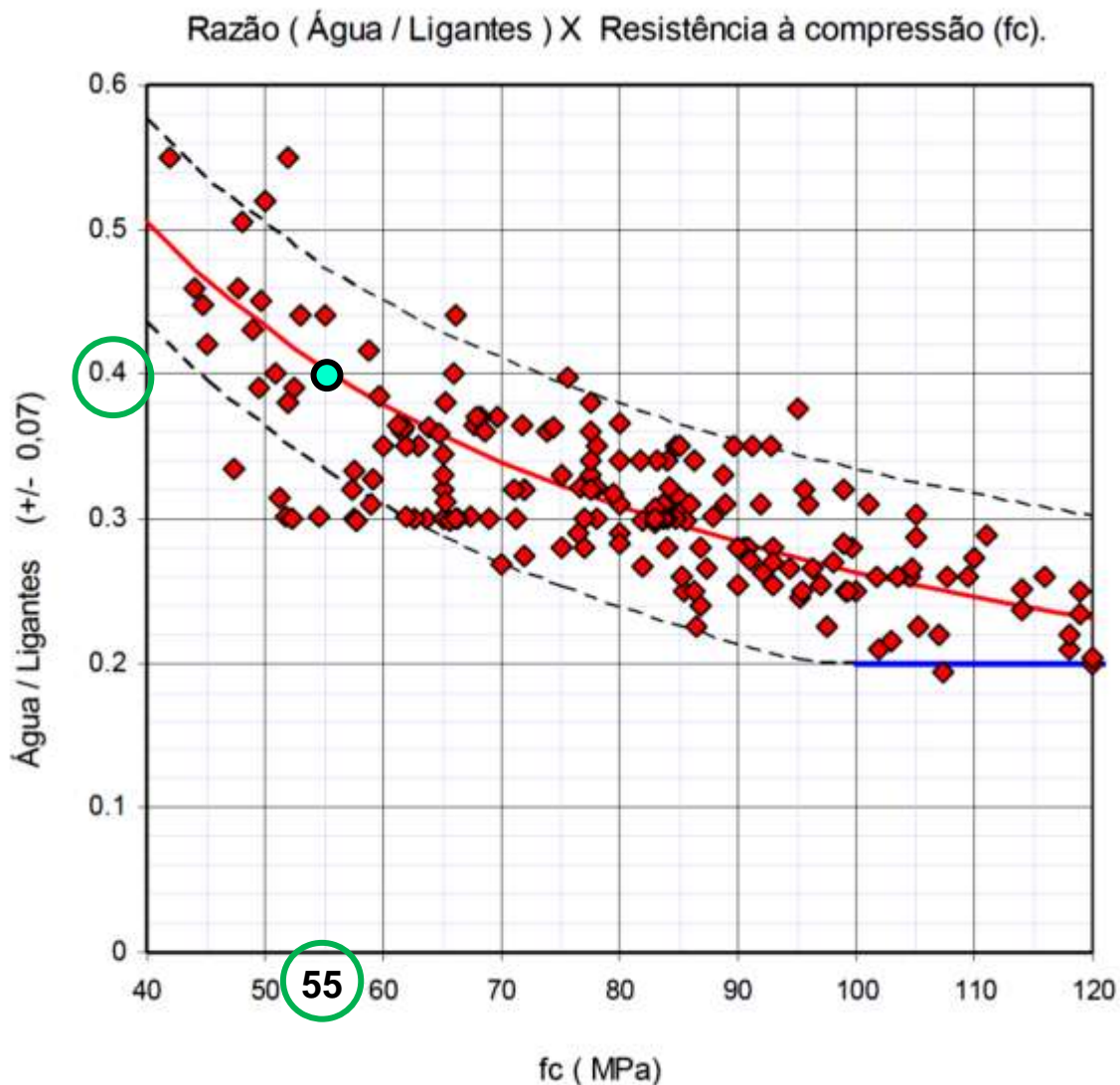
( Obs. : Durante a fase inicial de hidratação do cimento a etringita também se forma, mas não causa problemas pois ainda há vazios suficientes para o aumento de volume )

2. Nessa reação química há um grande aumento de volume rompendo a parte externa do concreto.

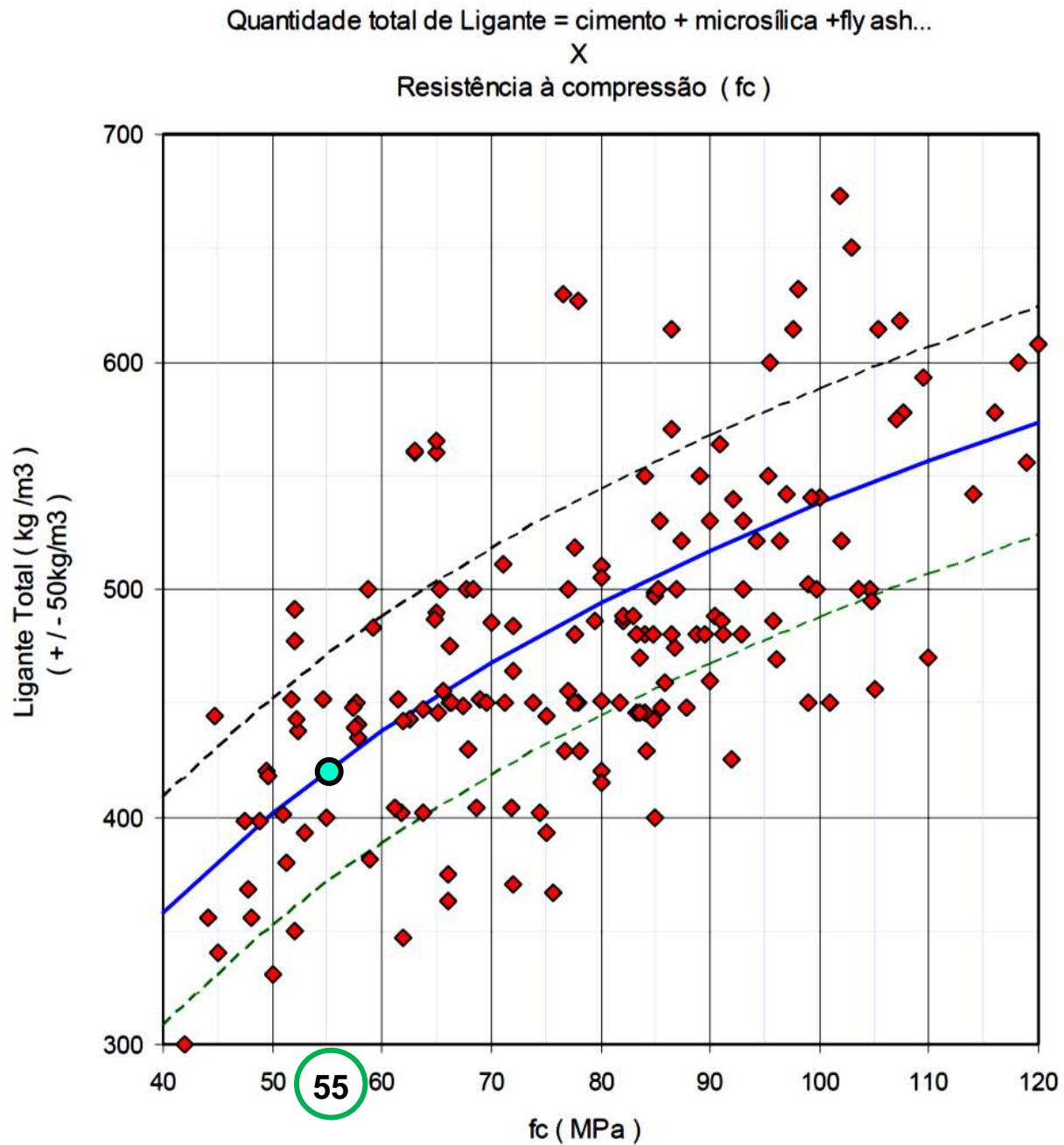
O produto dessa reação química é uma pasta mole semelhante a um “mingau”, ver página 76.

3. Para obter um concreto sem deterioração na presença dos sulfatos, usar, pela ordem decrescente de eficiência :

1º - Usar um fator (água/cimento)  $\leq 0.40$ , isto é,  $f_{cm} \approx 55$  MPa e  $f_{ck} \approx 55 - 6,6 = 48$  MPa



2º - Usar muito Cimento **RS** no traço  $\geq 400$  kg/m<sup>3</sup>.



3º - Usar Microsílca no teor de  $\approx 5\%$  da massa de cimento.

Obs. : Em situações onde a exposição aos sulfatos é intermitente, ora seco ora molhado, a adição de microsílca não é eficiente.

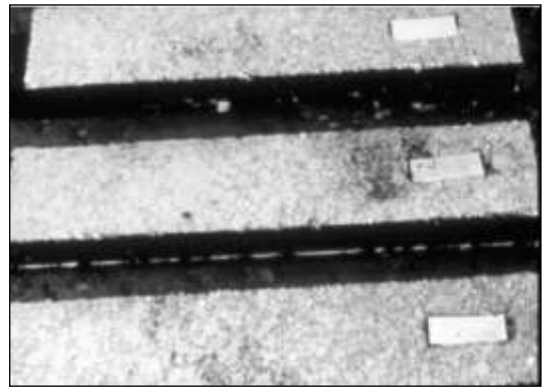
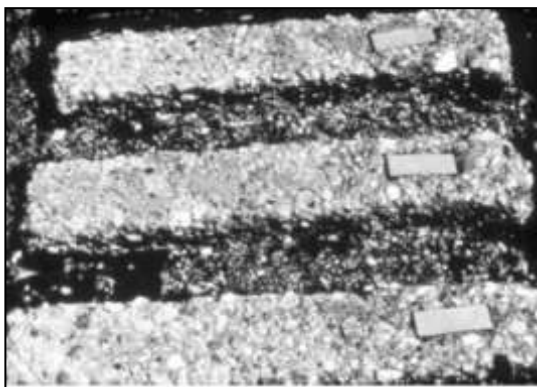
4º - Usar Cimento com baixo teor de C3A ( aluminato tricálcico), que é o chamado cimento resistente a sulfatos **RS** com  $C3A < 5\%$ .

5º - Se for usado cimento composto de Clinquer Portland + Escória de Alto forno, o teor da Escória de Alto Forno no cimento composto deve ser maior que 65% em massa. O cimento CP III da ABNT satisfaz se tiver esse teor  $> 65\%$  .

6º - A cura úmida prolongada é indispensável para aumentar a resistência ao ataque de sulfatos, pois evita que micro-fissuras surjam durante o endurecimento do concreto.

7º - Já existem alguns cimentos super-sulfatados, sem qualquer teor de C3A, para uso em obras expostas a sulfatos. Ver links na página 4.

4. Revestimentos com Epóxi são eficientes mas não se mostraram muito duradouros.
5. Selantes com base em Silano e Selantes com base em Siloxano se mostraram muito eficientes. A manutenção também é indispensável.
6. Revestimentos com PVC podem ser usados.
7. Uma execução correta com um cimento adequado aumenta a durabilidade.



8. Eduardo Thomaz