

A DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO DIANTE AO ATAQUE DE ÍONS SULFATO

Gustavo José da Costa Gomes¹

gustavoicg@id.uff.br

Fernando Benedicto Mainier²

fmainier@uol.com.br

Leandro Vahia Pontual³

leandrovahiapontual@gmail.com

ÁREA: PATOLOGIA DOS MATERIAIS E ELEMENTOS CONSTRUTIVOS

Resumo

Dentre os diversos agentes agressivos que atacam as estruturas de concreto, os íons sulfato se destacam principalmente quando observadas edificações marítimas, subterrâneas ou de condução de rejeitos industriais e esgotos. Fatores como a dosagem do concreto, relação água/cimento, o cobrimento da armadura e entre outros, uma vez desconsiderados ou preconizados de forma inadequada levam a um quadro de degeneração precoce da estrutura, demandando de um custo para sanar as eventuais patologias. O presente artigo visa corroborar com uma especificação de parâmetros apresentados por normas brasileiras, além de explicitar um procedimento analítico de verificação da resistividade de corpos de prova de concreto armado elaborados com diferentes tipos de cimento, utilizando um método de apreciação do teor de sulfato por meio de cloreto de bário. Os concretos elaborados com o cimento CII E 32 e CPV ARI apresentaram maior permissividade ao ataque do íon sulfato, todavia o elaborado com o cimento CIII 40 RS, quantitativamente impede a passagem do íon, em conformidade com a sua designação “resistente a sulfato”, formando cristais de vultosas dimensões que contribuem para dificultar a passagem íons através dos vazios capilares.

Palavras-chave: Corrosão

Sulfato

Concreto

Durabilidade

¹ MSc. Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense

² DSc. Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense

³ Doutorando Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense



LA DURABILIDAD DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO ANTE EL ATAQUE DE IONES SULFATO

Gustavo José da Costa Gomes⁴

gustavojc@id.uff.br

Fernando Benedicto Mainier⁵

fmainier@uol.com.br

Leandro Vahia Pontual⁶

leandrovahiapontual@gmail.com

AREA: PATOLOGÍA DE LOS MATERIAL Y ELEMENTOS CONSTRUTIVOS

Resumen

Entre los diversos agentes agresivos que atacan las estructuras de concreto, los iones sulfato se destacan principalmente cuando se observan edificaciones marítimas, subterráneas o de conducción de desechos industriales y alcantarillas. Los factores como la dosificación del concreto, relación agua/cemento, el recubrimiento de la armadura y entre otros, una vez desconsiderados o preconizados de forma inadecuada, conduce a un cuadro de degeneración precoz de la estructura, demandando de un costo para subsanar las eventuales patologías. El presente artículo pretende corroborar con una especificación de parámetros presentados por normas brasileñas, además de explicitar un procedimiento analítico de verificación de la resistividad de cuerpos de prueba de concreto armado elaborados con diferentes tipos de cemento, utilizando un método de apreciación del contenido de sulfato por medio de cloruro de bario. Los concretos elaborados con el cemento CII E 32 y CPV ARI presentaron mayor permisividad al ataque del ion sulfato, pero el elaborado con el cemento CIII 40 RS, cuantitativamente impide el paso del ion, de acuerdo con su designación "resistente a sulfato", formando cristales de grandes dimensiones que contribuyen a dificultar el paso a través de los vacíos capilares.

Palabras clave: Corrosión

Sulfato

Concreto

Durabilidad

⁴ MSc. Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense

⁵ DSc. Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense

⁶ Doutorando Escola de Engenharia Civil – Universidade Federal Fluminense

Introdução

A estabilidade e a funcionalidade das estruturas de concreto se alteram com o passar do tempo devido às interações com o ambiente no qual estão expostas. O concreto confere ao aço uma proteção química e física, todavia isso não garante durabilidade eterna. Ainda que as estruturas de concreto com armadura estejam adequadamente protegidas por uma camada de concreto de permeabilidade baixa, ao longo do tempo, os agentes agressivos presentes no ambiente onde a estrutura está inserida, provoca deterioração dos componentes. Diante disso, medidas que garantam o bom funcionamento da estrutura devem ser tomadas, associando a qualidade e o desempenho esperado às ações ambientais às quais estão sujeitas. Dentro dessa perspectiva geral de vida útil e a durabilidade, o ataque de sulfato é considerado um dos fatores de grande comprometimento das estruturas de concreto. A agressão é oferecida pelo meio e dessa forma é importante a averiguação das causas, do transporte e das consequências do processo de ataque.

Ataques do íon sulfato nas estruturas de concreto

Neville (1997) esclarece que os sais na forma sólida não atacam o concreto. Somente quando dissolvidos os sais reagem com a pasta de cimento hidratado. Os dois principais meios de ataque por sulfatos são: reação com os produtos de hidratação do aluminato tricálcico não hidratado (C_3A) produzindo etringita; e reação com o hidróxido de cálcio produzindo gipsita. No concreto endurecido, a formação da etringita resultante do ataque de sulfato pode levar à expansão, e, devido à baixa resistência à tração do concreto, pode fissurar a peça (COSTA, 2004).

Segundo Souza, R. B. de. (2006), os ataques por sulfatos podem ocorrer de quatro formas: acesso do íon sulfato para dentro da pasta, cristalização dos sais de sulfato, formação de etringita e formação de taumasita.

Mehta e Monteiro (2008) destacam duas formas de ataque: expansão (com consequente fissuração, aumentando a permeabilidade do concreto e facilitando a penetração de águas agressivas) e perda progressiva de resistência simultânea à perda de massa (devido à perda da coesão dos produtos de hidratação). De acordo com Costa (2004) o íon que está ligado ao radical sulfato (SO_4^{2-}) determina o grau do ataque, de modo que a ordem crescente de agressividade é: sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e sulfato de amônia (NH_4SO_4).

Metodologia de avaliação

Confecção dos corpos-de-prova

Foram confeccionados doze corpos-de-prova prismáticos de concreto armado com 10 cm de largura, 12 cm de comprimento e 7 cm de altura, conforme ilustra a Figura 1. Dentre os quais, 6 apresentam cobertura de 1,5 cm e outros 6 apresentam 3,0 cm.

Foram inseridas 3 barras de aço CA 50, com 10 mm de diâmetro, de comprimento de 15 cm e em cada corpo de prova. A preparação das barras consistiu em lixá-las com palha de aço e após esse processo imergi-las em uma solução de ácido clorídrico (concentrado a 5%) e posteriormente limpeza com álcool absoluto, com o objetivo de remover alguma zona que apresente oxidação.

Os traços elaborados seguiram as seguintes proporções: 1:3,2 (cimento:areia) em massa, ou seja, 500g de cimento foram misturados em 1600g de areia normal e adicionado 300g de

água, estabelecendo a relação de água cimento (a/c) de 0,6. Foi utilizada areia como agregado miúdo (peneirada em malha de 1,18 mm) e se dispensou o agregado graúdo. Neville (1997) diz que a presença deste faz com que a corrosão não se apresente como uma linha reta, uma vez que o mesmo pode influenciar na dispersão do ataque de íons corrosivos, comprometendo a profundidade da agressão. Os cimentos utilizados foram do tipo CII E 32, CIII 40 RS e CPV ARI.



Figura 1: Corpos de Prova (Fonte: os autores)

Ensaio de avaliação da penetrabilidade da solução de sulfato de sódio

Os corpos de prova, foram posicionados no interior de um recipiente plástico com capacidade para 25 L, de tal forma, que ocorresse um gotejamento contínuo deles, de uma solução de 2g/L de sulfato de sódio. Sobre a superfície dos corpos de prova foram colocadas uma manta de tecido e uma esponja de poliestireno, cobrindo toda a superfície exposta, garantindo que a solução gotejada não se dispersasse e permanecesse acumulada. A Figura 2 mostra o sistema que ocorreu na vazão aproximada de 12 gotas por minuto, onde cada gota apresentou cerca de 0,05 mL. No interior dos recipientes, os corpos de prova foram posicionados em pares de mesmo tipo de cimento, onde cada par continha um modelo com cobertura de 1,5 cm e outro com 3,0 cm.

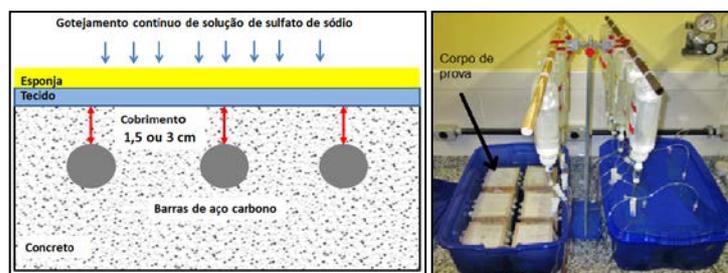


Figura 2: Esquema dos corpos de prova de concreto e o gotejamento de sulfato de sódio (esquerda) e vista do sistema de ensaio com gotejamento contínuo (direita) (Fonte: os autores)

Sob os corpos de prova foram colocados calços para aprumá-los e impedir o contato da parte inferior dos mesmos com o fundo do depósito, onde se encontrava solução acumulada, garantindo que somente uma face está submetida ao ataque direto da corrosão acelerada.

Após 60 dias (1440 horas) de ensaios, separou-se os dois recipientes de plásticos onde estavam os corpos de prova para que fossem submetidos a avaliação microscópica visando identificar os sulfatos solúveis (SO_4^{2-}) enquanto os do outro recipiente procurou-se identificar a dispersão percorrida pelo sulfato em função do gotejamento contínuo.

Corte dos corpos de prova para análise química do sulfato solúvel

Cada corpo de prova teve duas fatias destacadas em regiões diferentes, descartando as extremidades. Cada fatia foi segmentada em três regiões denominada de A, B e C (primeira fatia) e A', B' e C' (segunda fatia), considerando a equivalência de níveis conforme mostra, a seguir, a Figura 3. Cada segmento foi analisado separadamente para investigar a quantidade de sulfato penetrada de acordo com a profundidade, uma vez que o ataque ocorreu e uma única face. Cada fatia foi triturada visando ter uma amostra média da penetração do sulfato de sódio no concreto.

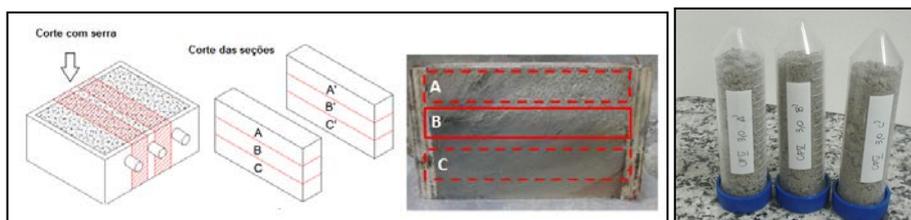


Figura 3: Corte do corpo de prova (esquerda) e fragmentos (direita) (Fonte: os autores)

Metodologia adotada para determinação do teor de sulfato solúvel

• Preparação da amostra padrão retirada da seção serrada

Considerando a heterogeneidade das amostras, elas foram trituradas, de tal forma, que as partículas possuíssem tamanho da ordem de 1 a 3 mm. Depois, procedeu-se o quartearamento para à redução da massa da amostra e a fixação de uma massa padrão, que consistiu na colocação do material numa folha, seguido de compactação na forma de um quadrado e a divisão em quatro partes. Tomaram-se duas partes simétricas e descartaram-se as outras duas.

• Remoção do sulfato solúvel da amostra retirada da seção serrada

O processo de extração do sulfato solúvel consistiu em pesar 40 g da amostra que foi transferida para um becker e adicionou-se 100 mL de água destilada. A mistura foi agitada por 20 minutos, filtrou-se e a solução foi recolhida em balão volumétrico de 25mL. Foram adicionados, novamente, 100 mL de água destilada no becker onde ficaram retidos fragmentos da amostra e procedeu-se a agitação por 20 minutos. Em seguida, filtrou-se e através de uma pisete com água destilada removeu o resíduo no filtro não ultrapassado o limite fixado de 250 mL do balão volumétrico.

• Determinação da solução de sulfato solúvel

Feita por espectrofotometria de absorção baseada no método de turbidez concebido pela reação do sulfato contido na amostra com o cloreto de bário adicionado, ocasionando a formação de sulfato de bário, que turva a solução, de acordo com a seguinte reação:



A turbidez desta reação do cloreto de bário (BaCl_2), na presença de ácido clorídrico e sulfato de sódio pode ser observada na Figura 4.



Figura 4: Agitação e filtração na extração do sulfato solúvel de amostra de concreto (esquerda) e soluções de sulfato de bário em agitador magnético (direita) (Fonte: os autores)

A preparação das soluções padrões turbidimétricas constou, essencialmente, da mistura de solução padrão de ácido clorídrico 0,5 N com solução de cloreto de bário a 0,15 mol/L (quantidade necessária para reagir caso todo sulfato penetrasse na amostra) e soluções padrões de sulfato de sódio nas concentrações de 0,001 mol/L, 0,002 mol/L, 0,003 mol/L, 0,004 mol/L e 0,005 mol/L.

Uma vez preparadas as soluções, os procedimentos analíticos se respeitaram da seguinte forma: a partir das soluções padrão de sulfato, retirou-se uma alíquota de 20 mL na concentração desejada e transferiu-se para um becker de 50 mL, em seguida adicionou-se se 2 mL de HCl 0,5 N e 1 mL de solução de cloreto de bário. Após a agitação deixou-se em repouso por 30 minutos. A mistura foi transferida para uma cubeta de trajeto ótico para determinar a absorvância de cada solução padronizada. O comprimento de onda nesta padronização utilizado foi de 410 nm para leitura da turbidez no espectrofotômetro, atentando-se para homogeneização das amostras antes das leituras, para não permitir a precipitação do sulfato de bário formado por decantação, conseqüentemente, interferindo nos resultados. Para que seja respeitada a linearidade da relação absorvância versus concentração, segundo a Lei de Lambert Beer, a curva de calibração deve apresentar uma inclinação de $0,019 \pm 0,0007$.

As leituras das soluções padrões, em triplicata apresentaram os resultados apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Leituras das soluções padrão em espectrofotometria (Fonte: os autores)

Concentração de sulfato		Absorvância (%)
(mol/L)	mg/L	
0,001	96	0,0296
0,002	192	0,0393
0,003	288	0,0465
0,004	384	0,0539
0,005	480	0,0621

A partir desses dados a Curva de Calibração foi traçada e, a linearidade da curva permite calcular o valor da concentração por meio dos valores de absorvância medidos no espectrofotômetro conforme mostra Figura 5.

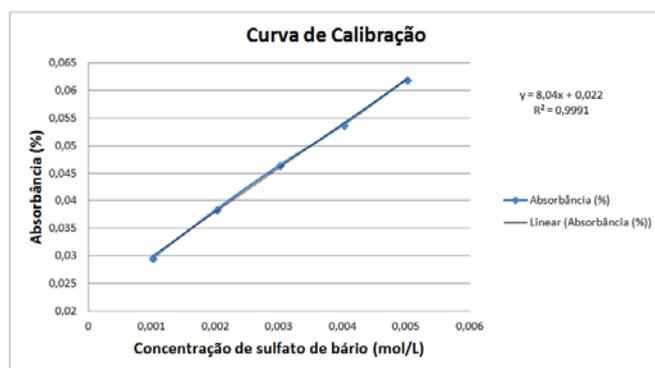


Figura 5: Curva de calibração das soluções padrão (Fonte: os autores)

Para efeito de linearidade foi utilizada a média entre três intervalos com as concentrações supracitadas. Diante da contemplação visual, o desvio padrão, a equação de regressão, o coeficiente de determinação e o ajuste linear foram analisados por meio dos resultados gráficos.

De posse da curva de calibração, iniciou-se a metodologia para a análise: As amostras estavam contidas em reservatórios, na quantidade de 250 mL. Retiraram-se três alíquotas de 20

mL, para efetuar a triplicata da espectrofotometria. Em cada alíquota foram adicionados 2 mL de HCl 0,5N, para aumentar a solubilidade do produto formado, sulfato de bário, visto que este apresenta baixa solubilidade; Em cada alíquota foram adicionados 1 mL de cloreto de bário a 0,15 mol/L para reagir com o sulfato presente na amostra, formando-se o sulfato de bário que trará a turbidez da solução. Cada alíquota foi despejada na cubeta de trajeto óptico e de posse do valor do espectrofotômetro, calculou-se a quantidade de sulfato de bário presente (que é diretamente proporcional à quantidade de íon sulfato), por meio da equação da reta da curva de calibração.

Resultados da determinação de sulfato solúvel

Os resultados dos ensaios da determinação de sulfato solúvel são apresentados nas Tabelas 2 a 4, que se referem à trituração dos fragmentos dos cortes efetuados. Efetuando a média entre os níveis A e A', B e B' e C e C' dos corpos de prova de mesmo tipo de cimento tem-se:

Tabela 2: Resultado médio dos corpos de prova elaborados com cimento CII E 32 (Fonte: os autores)

Corpo de Prova: Cimento CII E 32			
Fragmento	Absorvância (%)	BaSO ₄ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)
A – A'	0,274	0,0078	0,75
B – B'	0,268	0,0076	0,73
C – C'	0,221	0,0062	0,56

Tabela 3: Resultado médio dos corpos de prova elaborados com cimento CPV ARI (Fonte: os autores)

Corpo de Prova: Cimento CPV ARI			
Fragmento	Absorvância (%)	BaSO ₄ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)
A – A'	0,207	0,0057	0,55
B – B'	0,218	0,0061	0,58
C – C'	0,316	0,0091	0,88

Tabela 4: Resultado médio dos corpos de prova elaborados com cimento CIII 40RS (Fonte: os autores)

Corpo de Prova: Cimento CIII 40 RS			
Fragmento	Absorvância (%)	BaSO ₄ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)
A – A'	0,278	0,0080	0,90
B – B'	0,085	0,0020	0,19
C – C'	0,120	0,0030	0,29

Avaliação do Cimento CII E 32

O corte deste corpo de prova apresentada na Figura 6, a seguir, mostra uma dispersão uniforme da solução de sulfato de sódio conforme mostra o gráfico apresentado na Tabela 2, onde a umidade representada, indiretamente, pela absorvância, é contínua e uniforme.

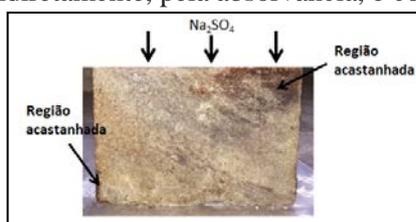


Figura 6: Corte em corpo de prova elaborado com cimento CII E 32 (Fonte: os autores)

A Figura 7, mostra os cristais de gipsita (CaSO₄.2H₂O) formados, que posteriormente reagem com água e aluminato tricálcico formando o sulfato de cálcio monohidratado

(CaSO₄.H₂O), que por sua vez também reagem com a gipsita para dar origem a etringita (sulfoaluminato de cálcio), sendo então, sua formação resultando à expansão, o que leva a fissurações.

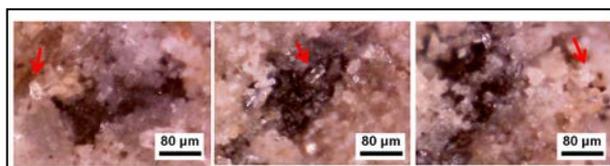
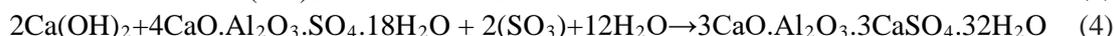


Figura 7: Microscopia em corpo de prova elaborado com cimento CEM II E 32 (Fonte: os autores)

A expansão dos compostos formados (aumento do peso molecular) e a fissuração do concreto observado neste ensaio podem ser explicadas com base nas seguintes reações do sulfato solúvel (SO₄²⁻) com o hidróxido de cálcio livre:



Avaliação do Cimento CPV ARI

O corte dos corpos de prova apresentados na Figura 8 mostra aparência semelhante dos corpos de prova é semelhante à dispersão que ocorreu com os corpos de prova feitos com o cimento CEM II E 32.

É possível perceber que a faixa C-C', que corresponde à zona mais basal do corpo de prova, apresentou maior quantidade de sulfato, mesmo sendo a região mais distante do ataque, conforme dados da espectrofotometria, sendo assim é possível considerar que este tipo de cimento permitiu grande permeabilidade comparado aos demais, o que gerou uma notável penetrabilidade da solução que continha íons sulfato, logo, para que se chegue à região mais afastada, todo corpo de prova foi percorrido pela solução agressiva.

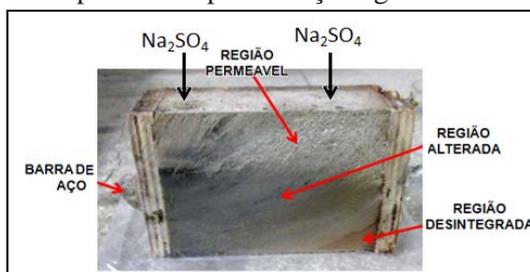


Figura 8: Aspecto visual do corpo de prova com cobertura de 3 cm (Fonte: os autores)

Na Figura 9 conforme observado, há a presença de índices de vazios que podem facilitar a difusão dos íons sulfato através da estrutura. A interface aço-concreto indicada, resulta do ataque da solução de sulfato de sódio que foi capaz de percorrer até a extremidade oposta da face atacada, comprometendo a armadura e garantindo pouca resistência ao ataque.

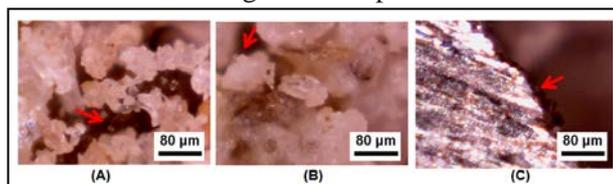


Figura 9: (A) (B) Microscopia em corpo de prova elaborado com cimento CPV ARI; (C) Interface aço-concreto (Fonte: os autores)

Avaliação do Cimento CPIII 40 RS

As seções dos cortes dos corpos de prova podem ser observadas na Figura 10. É possível perceber macroscopicamente uma região não acometida pela solução de sulfato, a qual se apresenta sem penetração dessa solução (região inalterada), o que lhe atesta a resistência ao sulfato, conforme sua designação comercial RS (resistente a sulfato).

Tão imprescindível quanto à utilização de uma designação de cimento adequada, o cobrimento da armadura se mostra primordial. As combinações dos fatores da escolha do cimento somadas com a preconização de um valor do cobrimento em projeto garantem de forma significativa a longevidade da vida útil do elemento estrutural. Quando posicionado em uma região não acometida pela solução de sulfato de sódio, devido a um cobrimento de 3 cm, a barra de aço não sofrerá ataque corrosivo, comparada a barra posicionada com um cobrimento de 1,5 cm.

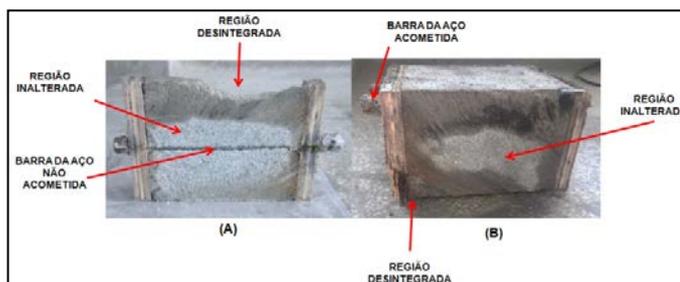


Figura 10: (A) Barra de aço não acometida em corpo de prova com cobrimento de 3 cm; (B) Barra de aço acometida em corpo de prova com cobrimento de 1,5 cm (Fonte: os autores)

É possível perceber que há pouca quantidade encontrada de sulfato no nível B-B', de acordo com os resultados da espectrofotometria, que corresponde à região pouco acometida pela solução de sulfato. A Figura 11 mostra a microscopia e, conforme observado, há a formação de cristais com dimensões consideráveis, o que lhe garante maior resistência à passagem dos íons sulfato.

Segundo a NBR 5737 (1992), os concretos destinados às obras onde há presença de íons sulfato recebem medidas de fabricação para reduzir o máximo a permeabilidade, por meio do aumento do teor de escória ou pozolana, que ao serem incorporados, reduzem a proporção de clínquer, logo há menor proporção de compostos que beneficiam o ataque de sulfato. As adições liberam baixa ou nenhuma quantidade de hidróxido de cálcio durante o período de hidratação, uma vez que este composto substancial para reagir com sulfatos (El-Alfi et al. 2004; Singh & Garg, 2002).

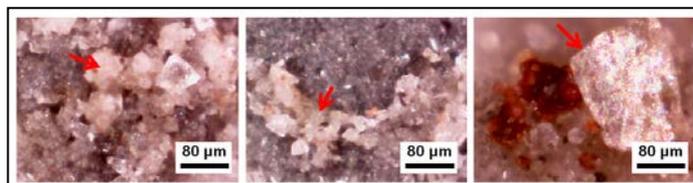


Figura 11: Microscopia em corpo de prova elaborado com cimento CPIII RS (Fonte: os autores)

A pouca penetrabilidade da solução de sulfato deve-se, provavelmente, pela formação de sulfato de cálcio e a quantidade de escória e/ou material pozolânico adicionado ao cimento resistente ao ataque de sulfatos solúveis.

Conclusões

A admissão de parâmetros corretos que garantam durabilidade de uma estrutura deve ser tomada levando em consideração o fator água/cimento, a definição de um consumo mínimo de cimento, seguido de um cobrimento adequado da armadura. A colocação de aditivo no concreto, também pode contribuir para o impedimento do ataque de íons sulfato. Os cimentos classificados como resistente a sulfato garantem significativa proteção. Com base nas referências bibliográficas e os ensaios laboratoriais conclui-se que:

- A técnica desenvolvida para identificar a penetração do sulfato de sódio utilizando a solução de cloreto de bário com formação de sulfato de bário para essas condições de permeação de íons sulfato nos corpos de prova foi eficiente e satisfatória;
- Como esperado, o cimento CPIII RS 40, apresentou dentre os ensaios, maior resistência à penetrabilidade dos íons sulfato, porém isso não garante afirmar que os outros tipos de cimento não possam ser usados em ambientes com esse tipo de agressão, visto que os trabalhos executados forma comparativos entre as espécies apontando o melhor desempenho;
- Tão importante quanto a escolha do tipo de cimento, a variável que determina a espessura do espaçamento que recobre o aço também se torna valorosa frente a ataques agressivos;
- Foi observada uma região não acometida nos corpos de prova elaborados com cimento CPIII 40 RS e, no que tange a essa questão, a microscopia permite visualizar a maior formação de cristais, comparado as outras espécies, que uma vez formados, esses cristais podem contribuir como barreira que impede a difusão de íons agressivos, preenchendo os espaços vazios existentes, porém urge uma análise mais profunda quanto a formação desses cristais.

Bibliografia

- (1) NEVILLE, ADAN M. **Propriedades do concreto**. 2º ed. São Paulo: Editora Pini, 1997.
- (2) COSTA, R. M. **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Belo Horizonte, 2004. 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais
- (3) SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. São Paulo, 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (4) MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5737. **Cimentos Portland Resistentes a Sulfatos**. São Paulo, 1992.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: **Projeto e execução de obras de concreto armado**. São Paulo, revisada em 2003.
- (7) EL-ALFI, E. A., RADWAN, A. M., ABED EL-ALEEM, S. **Effect of limestone fillers and silica fume pozzolana on the characteristics of sulfate resistant cement pastes**. CERAMICS SILIKATY., v. 48, n. 1, p. 29-33, 2004.
- (8) SINGH, M. & GARG, M. **Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement**. Construction and Building Materials, v. 16, n. 3, p. 181-186, 2002.