

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΑΠΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Η. Γκότσης¹, Ε. Παπαδάκης², Δ. Σπαρτινός^{1*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα

²Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αργίριο

(*dspart@chemeng.upatras.gr)

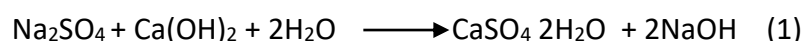
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αδιαμφισβήτητα, η εποχή που ζούμε χαρακτηρίζεται από την παγκόσμια αυξανόμενη κατασκευαστική δραστηριότητα. Το σκυρόδεμα αποτελεί το πλέον διαδεδομένο υλικό δόμησης που χρησιμοποιείται για τις κατασκευές στη σύγχρονη εποχή. Η μελέτη των ιδιοτήτων του σκυροδέματος έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο τις τελευταίες δεκαετίες. Παρόλα αυτά, η χρήση του έχει δημιουργήσει την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων του, καθώς τα προβλήματα που σχετίζονται με τη φθορά του και τις τελικές αποτοχίες του είναι αυξανόμενα. Η φθορά επηρεάζει την ανθεκτικότητά του και συνεπώς καθιστά μη ασφαλείς τις κατασκευές μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος, επιβαρύνοντας σημαντικά τις οικονομίες των χωρών. Συνεπώς, η διεθνής επιστημονική κοινότητα ασχολείται πλέον πιο έντονα με την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε διάρκεια και όχι μόνο με τις μηχανικές αντοχές του.

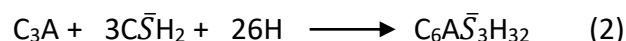
Η παρουσία ή η διείδυση μεγάλης ποσότητας θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα με ταυτόχρονη δέσμευση νερού οδηγούν στη δημιουργία ενώσεων μεγάλου μοριακού όγκου που επιφέρουν εσωτερικές τάσεις ρηγμάτωσης στο σκυρόδεμα. Ευρύτερος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της διείδυσης των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα και η επίδρασή της στην ανθεκτικότητά του σε διάρκεια, ενώ ειδικότερος στόχος, είναι η εύρεση της κινητικής που ακολουθεί η αντίδραση δέσμευσης των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα.

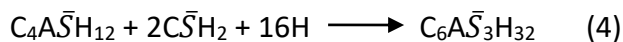
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνολογία σκυροδέματος έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο, όμως τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται έντονα προβλήματα μη ικανοποιητικής ανθεκτικότητας (γήρανσης) των κατασκευών. Η φθορά του σκυροδέματος είναι αποτέλεσμα μηχανικών, φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Στην πράξη οι πλέον συνήθεις επιβλαβείς χημικές δράσεις στο σκυρόδεμα είναι: η επίδραση οξέων, η εξωτερική και εσωτερική επίδραση των θεικών, η αλκαλοπυριτική αντίδραση, η ενανθράκωση του σκυροδέματος και η επίδραση των χλωριόντων (οι δύο τελευταίες οδηγούν στην διάβρωση του σιδηροπλισμού). Τα θειικά ιόντα αντιδρούν κυρίως με την αργλική φάση του τσιμέντου έχοντας έτσι ως αποτέλεσμα την αντίδραση αυτή ως διόγκωση στο εσωτερικό του σκυροδέματος που οδηγεί τελικά σε ρηγμάτωση και αποσύνθεσή του [1]. Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της εξωτερικής θεικής προσβολής. Στο πρώτο στάδιο της εξωτερικής προσβολής, πραγματοποιείται η αντίδραση ανάμεσα στα θειικά ιόντα που υπάρχουν στο περιβάλλον και στο υδροξείδιο του ασβεστίου. Το αποτέλεσμα αυτής της χημικής αντίδρασης (Εξ. 1) είναι η παραγωγή του γύψου [2].



Στο δεύτερο στάδιο, ο γύψος που έχει δημιουργηθεί αντιδρά με τα αργλικά άλατα ασβεστίου, τα οποία υπάρχουν στην πάστα τσιμέντου, σχηματίζοντας τον ετρενγκίτη $\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32}$ [2]. Οι αντιδράσεις σε συντομευμένη μορφή είναι :





Όπου A=Al₂O₃, C=CaO, S=SiO₂, M=MgO, H= H₂O, \bar{S} =SO₃, S=SiO₂, CH= Ca(OH)₂.

Ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης εξαρτάται από τα χημικά και τα φυσικά βήματα μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Ο ρυθμός που εξαρτάται μόνο από τα χημικά βήματα της αντίδρασης ονομάζεται **εγγενής ρυθμός** [3]. Στη συγκεκριμένο πείραμα της παρούσας εργασίας, με βάση τον εγγενή ρυθμό, ερευνάται ποιά είναι η ισόθερμη ρόφησης που περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο δέσμευσης, π.χ. Langmuir, Freundlich, κλπ.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της διείδυσης των θειικών ιόντων στο σκυρόδεμα και στη διάρκεια αντοχής του. Ειδικότερα, σκοπός της εργασίας είναι η εύρεση της κινητικής που ακολουθεί η αντίδραση των θειικών ιόντων στο σκυρόδεμα. Η χημική κινητική είναι η μελέτη της ταχύτητας των χημικών διεργασιών και συνεπώς δίνει πληροφορίες σχετικά με το πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση, για το μηχανισμό της αντίδρασης, κλπ. Γνωρίζοντας λοιπόν για το εάν πρόκειται για μηχανισμό Langmuir, Freundlich ή κάποιον άλλον, προκύπτουν συμπεράσματα για τη χρονική εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός το οποίο καθιστά τη λήψη μέτρων προστασίας του σκυροδέματος από τη διείδυση των θειικών ιόντων αρκετά πιο εύκολη και στοχευμένη.

Η διείδυση των θειικών ιόντων στο σκυρόδεμα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διαλυμάτων θειικού νατρίου τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων και δοκιμών σκυροδέματος (για την ακρίβεια τσιμεντόπαστας) για τσιμέντα τύπου CEM I, CEM II, CEM IV. Μετά τη διείδυση των θειικών ιόντων στο σκυρόδεμα και την αποκατάσταση της ισορροπίας της αντίδρασης έγινε μέτρηση της τελικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων θειικού νατρίου με τη μέθοδο της τιτλοδότησης με αγωγιμόμετρο και σύγκρισή της με την αρχική συγκέντρωση. Με βάση τις αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις δημιουργήθηκαν στο πρόγραμμα του excel διαγράμματα με σκοπό την εύρεση του μοντέλου της κινητικής της αντίδρασης. Από την πειραματική διαδικασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων του πειράματος προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε το μοντέλο της ισόθερμης ρόφησης που ακολουθεί η διείδυση των θειικών ιόντων στο σκυρόδεμα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Σε πλαστικά κυλινδρικά δοχεία των 500 ml παρασκευάστηκαν τα δοκίμια τσιμεντόπαστας, σε αναλογία νερό/τσιμέντο 0.5 για CEM I, CEM II, CEM IV. Παρασκευάστηκαν δηλαδή 6 δοκίμια, δύο για κάθε είδος τσιμέντου. Μετά τη χύτευση τα δοχεία σφραγίστηκαν προς αποφυγή εξάτμισης.

- ΒΥΘΙΣΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

24h μετά από τη χύτευση απομακρύνθηκαν τα δοκίμια και τοποθετήθηκαν σε υδατικό διάλυμα Ca(OH)₂ για 3 μήνες με καθημερινό έλεγχο του pH ώστε να βρίσκεται κοντά στο 12.6 (ωρίμανση).

- ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Μετά την πάροδο των τριών μηνών τα δοκίμια του πειράματος μεταφέρθηκαν σε φούρνο προς ξήρανση σε σταθερή θερμοκρασία 105 °C για 24 h.

- ΘΡΑΥΣΗ ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ

Τα 6 δοκίμια θραύστηκαν και κοσκινίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρικών κόσκινων, ώστε η κοκκομετρία τους να είναι μικρότερη των 2 mm αλλά όχι μικρότερη των 0.2 mm.

- ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΘΕΙΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

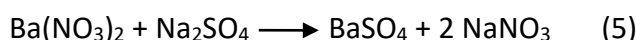
Παρασκευή σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml υδατικών διαλυμάτων Na_2SO_4 σε συγκεντρώσεις των 0.01 mol/l, 0.05 mol/l, 0.2 mol/l και 1 mol/l.

- ΔΙΑΛΥΜΑ ΘΕΙΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΜΕ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Μια αντιπροσωπευτική ποσότητα 10g από κάθε θρυμματισμένο δοκίμιο σκυροδέματος τοποθετήθηκε σε γυάλινο μπουκάλι των 50 ml και πληρώθηκε με 15 ml από κάθε διάλυμα θειικού νατρίου. Συνολικά προέκυψαν 24 συνδυασμοί. Τα 24 γυάλινα μπουκάλια αποθηκεύτηκαν για τρεις εβδομάδες σε θερμοκρασία 20-25 °C με συχνή ανακίνηση έως ότου η αντίδραση των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}) με τα χημικά συστατικά του σκυροδέματος φτάσει σε ισορροπία.

- ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟ

Η μέθοδος αυτή παρακολουθεί την αγωγιμότητα του διαλύματος του θειικού άλατος, καθώς η τιτλοδότηση προχωρά. Όταν ένα ιόν αντικαθίσταται από κάποιο άλλο ιόν με σημαντικά διαφορετική αγωγιμότητα κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης, η αγωγιμότητα μειώνεται γραμμικά μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντικατάσταση. Έπειτα, η ευθεία αλλάζει κλίση και η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται, λόγω της συνέχισης της προσθήκης ιόντων διαφορετικής αγωγιμότητας [4]. Στο πείραμα που διεξήχθη ο τιτλοδότης ήταν διάλυμα $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ γνωστής συγκέντρωσης και το διάλυμα προς τιτλοδότηση ήταν διάλυμα Na_2SO_4 άγνωστης συγκέντρωσης. Η αντίδραση που περιγράφει την τιτλοδότηση είναι:



Για κάθε δείγμα προκύπτουν πίνακες όπως ο π.χ. Πίνακας 1 για το δείγμα 16.

Πίνακας 1. Τιτλοδότηση με αγωγιμόμετρο για το δείγμα 16 αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος Na_2SO_4 1 mol/l

| ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ | ΟΓΚΟΣ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ml | ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ($\mu\text{s}/\text{cm}$) |
|-----------|--|---|
| . | . | . |
| . | . | . |
| 9 | 2758 | 1365 |
| 10 | 2998 | 1356 |
| 11 | 3259 | 1365 |
| 12 | 3508 | 1425 |
| . | . | . |
| . | . | . |

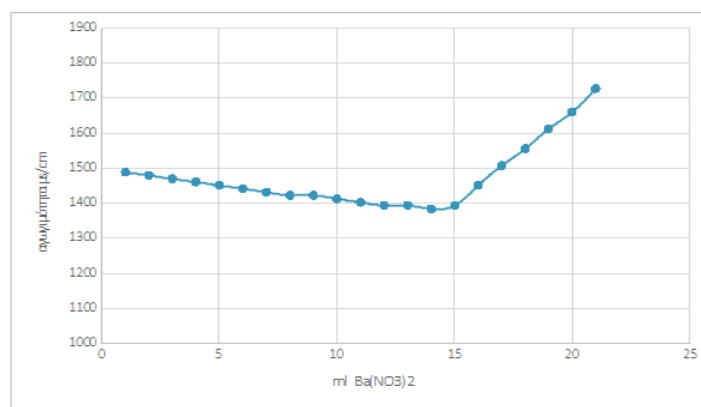
Αύξηση
αγωγιμότητας

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από την τιτλοδότηση με αγωγιμόμετρο προέκυψαν διαγράμματα για όλα τα δείγματα όπως το Διάγραμμα 1. Ωστόσο, όσο μειώνεται η τιμή της συγκέντρωσης του Na_2SO_4 τόσο περισσότερο η μέθοδος της τιτλοδότησης με αγωγιμόμετρο αδυνατεί να δώσει έγκυρα αποτελέσματα. Επίσης η ευαισθησία του αγωγιμόμετρου και η διαλυτότητα του ιζήματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Γι' αυτό το λόγο τα πειράματα που έγιναν με συγκέντρωση διαλύματος Na_2SO_4 0.01 mol/l δεν έδωσαν διαγράμματα. Όταν προέκυψαν διαγράμματα για 18 δείγματα έναντι των 24 αρχικών.

Η τελική συγκέντρωση των SO_4^{2-} στο υγρό διάλυμα ήταν αισθητά μικρότερη από την αρχική. Στα διαγράμματα αγωγιμότητας υπάρχουν δύο ευθείες με διαφορετικές κλίσεις, όπου το κοινό τους σημείο αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο. Σε κάθε περίπτωση, βρίσκεται ο όγκος του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο, εξισώνοντας τις δύο αυτές ευθείες. Μέσω της Εξ. (6),

$$C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (6)$$



Διάγραμμα 1. Διάγραμμα αγωγιμότητας συναρτήσεως του όγκου $Ba(NO_3)_2$ για τσιμέντο τύπου Ι (δείγμα 4)

Όπου, $C_{Ba(NO_3)_2}$ = η συγκέντρωση του νιτρικού βαρίου σε mol/l, $V_{Na_2SO_4}$ = ο όγκος του θεικού νατρίου που διηθήθηκε κατά την τιτλοδότηση σε ml, $V_{Ba(NO_3)_2}$ = ο όγκος του νιτρικού βαρίου.

Από τα διαγράμματα της τιτλοδότησης βρέθηκαν οι τελικές συγκεντρώσεις στα διαλύματα θεικού νατρίου. Έπειτα από την ιοντική διάσπαση του θεικού νατρίου βρέθηκαν οι τελικές συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων στα υγρά διαλύματα, $C_{SO_4^{2-}(aq)ΤΕΛΙΚΗ}$. Με μία απλή αφαίρεση βρέθηκαν και οι τελικές συγκεντρώσεις στο σκυρόδεμα, $C_{SO_4^{2-}(s)ΤΕΛΙΚΗ}$.

Αρχικά έγινε μελέτη της κινητικής **Langmuir**. Η εξίσωση Langmuir είναι η εξής :

$$\frac{1}{[SO_4^{2-}(S)]_{\infty}} = \frac{1}{[SO_4^{2-}(S)]_{sat}} + \frac{1}{K_{eq} \cdot [SO_4^{2-}(S)]_{sat}} \cdot \frac{1}{[SO_4^{2-}(aq)]_{\infty}} \quad (7)$$

Η μέθοδος ορίζει τις τελικές συγκεντρώσεις να είναι εκφρασμένες σε mol/m³ για το υγρό διάλυμα ενώ σε mol/m³ σκυροδέματος στο στερεό [5]. Δημιουργήθηκαν διαγράμματα για το CEM I, CEM II, CEM IV με άξονες x και y αντίστοιχα, $1/C_{SO_4^{2-}(aq)ΤΕΛΙΚΗ}$ και $1/C_{SO_4^{2-}(s)ΤΕΛΙΚΗ}$. Ενδεικτικά δίνονται ο Πίνακας 2 και το Διάγραμμα 2 για το CEM I.

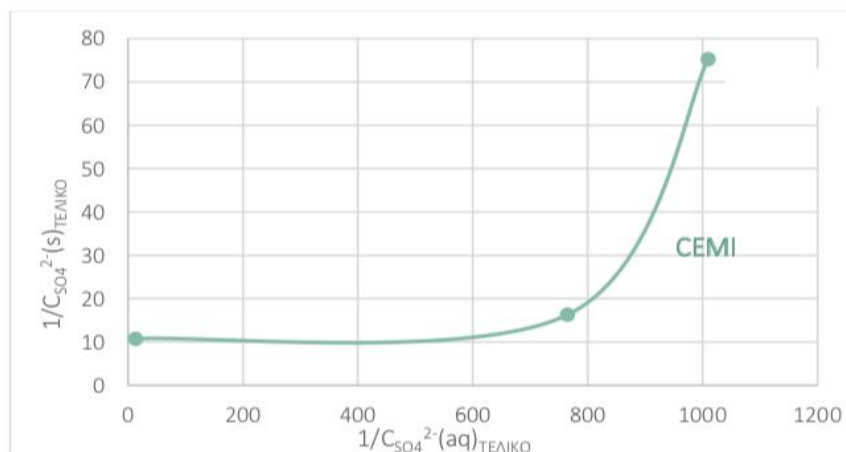
Πίνακας 2. Συντεταγμένες x και y για τα διαγράμματα Langmuir

| ΕΙΔΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ | $1/C_{SO_4^{2-}(aq)ΤΕΛΙΚΗ}$ | $1/C_{SO_4^{2-}(s)ΤΕΛΙΚΗ}$ |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|
| CEM I | 24 | 9,5 |
| ΑΞΟΝΑΣ X | 530 | 16,7 |
| | 1020 | 76 |
| | 13,47 | 11,8 |
| | 1000 | 15,9 |
| | 1050 | 75 |
| | | ΑΞΟΝΑΣ Y |

Η ισόθερμη Langmuir απορρίφθηκε. Δεν ήταν δυνατή η εύρεση ευθειών της μορφής $y = ax + b$ ώστε μέσω της κλίσης a και του αντιστρόφου της αποτέμνουσας 1/b να γίνει υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης (K_{eq}) και της συγκέντρωσης κορεσμού των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα $[SO_4^{2-}(s)]_{sat}$ για κανένα είδος τσιμέντου [5].

Ακολούθησε η μελέτη για κινητική **Freundlich**. Η μελέτη για κινητική Freundlich, όπως ορίζει η μέθοδος [6] βασίζεται στην εξίσωση:

$$\ln s = \ln K + n \cdot \ln c_i \quad (8)$$



Διάγραμμα 2. Διάγραμμα Langmuir για CEM I

όπου, $n_s = C_{SO_4^{2-}}(s)_{TELIKH}$ σε mol/g_{προσοφητή}, $C_i = C_{SO_4^{2-}}(aq)_{TELIKH}$ σε mole/litre και K, n: εμπειρικές σταθερές του συστήματος. Για κάθε είδος τσιμέντου και για όλα τα πειραματικά σημεία δημιουργήθηκαν διαγράμματα με άξονα x τις τιμές $\ln C_i$ και με άξονα y τις τιμές $\ln n_s$. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται ο Πίνακας 3 και το Διάγραμμα 3 για το CEM II.

Πίνακας 2. Συντεταγμένες x και y για διαγράμματα Freundlich

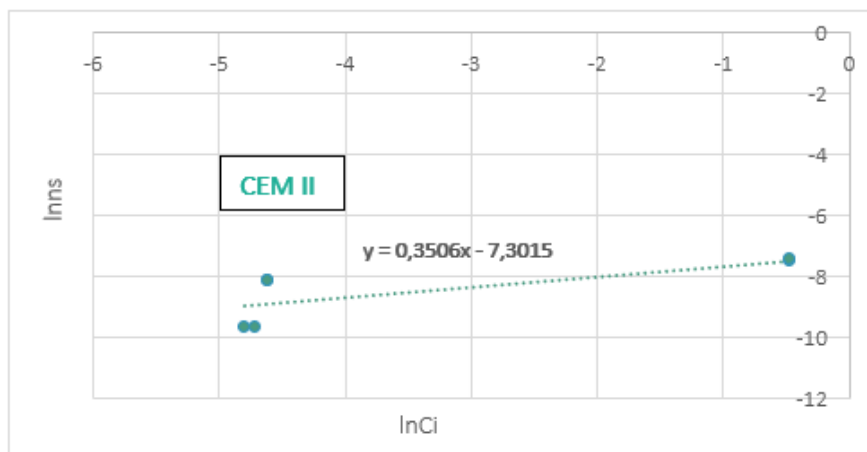
| ΕΙΔΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ | $\ln C_i$ | $\ln n_s$ |
|-----------------|-----------|-----------|
| CEM II | | |
| | -0,458 | -7,5 |
| ΑΞΟΝΑΣ X | -4,6 | -8,16 |
| | -4,71 | -9,7 |
| | -0,468 | -7,48 |
| | -4,6 | -8,16 |
| | -4,79 | -9,69 |
| | | ΑΞΟΝΑΣ Y |

Η ευθεία του Διαγράμματος 3 υπολογίστηκε $y = 0,1896x - 8,0298$. Συνεπώς, σε αντιστοιχία με τον τύπο (7) που είναι της μορφής $y = ax + b$ με $y = \ln n_s$, $x = \ln C_i$, $a = \frac{1}{n}$ και $b = K$ προκύπτει : $n = 2,85$ και $K = 4,95 \cdot 10^{-4}$.

Παρόμοιες ευθείες βρέθηκαν και για το CEM I και για το CEM IV. Συνεπώς με την ανωτέρω μεθοδολογία προέκυψε ότι πιο κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκεται η ισόθερμη Freundlich και επιπλέον υπολογίστηκαν οι εμπειρικές σταθερές που υπεισέρχονται στην ισόθερμη και αφορούν τσιμέντα τύπου CEM I, CEM II και CEM IV, βλ. Πίνακα 3 κάτωθι.

Πίνακας 3. Εμπειρικές σταθερές ισόθερμης Freundlich

| ΕΙΔΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ | n | K |
|-----------------|------|----------------------|
| CEM I | 3,26 | $4,95 \cdot 10^{-4}$ |
| CEM II | 2,85 | $4,95 \cdot 10^{-4}$ |
| CEM IV | 5,27 | $3,25 \cdot 10^{-4}$ |



Διάγραμμα 3. Διάγραμμα Freundlich για CEM II

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του φαινομένου δέσμευσης των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα. Αυτό έγινε με τη χρήση διαλυμάτων θεικού νατρίου διαφόρων συγκεντρώσεων και δοκιμών τιμεντόπαστας διαφορετικών τύπων τιμεντόπαστας. Μετά τη διεύθυνση των θεικών ιόντων από τα διαλύματα στο σκυρόδεμα και την αποκατάσταση της ισορροπίας της αντίδρασης έγινε μέτρηση των τελικών συγκεντρώσεων στα διαλύματα θεικού νατρίου και σύγκριση με τις αρχικές τους συγκεντρώσεις. Με βάση τις αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις δημιουργήθηκαν στο πρόγραμμα excel διαγράμματα για την εύρεση του μοντέλου της κινητικής της αντίδρασης. Από την πειραματική διαδικασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της αντίδρασης, τα οποία αποτελούν μια σημαντική πηγή πληροφοριών για περαιτέρω μελέτη της θεικής προσβολής αλλά και βελτίωσης του συγκεκριμένου πειράματος. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε το μοντέλο της ισόθερμης ρόφησης, που ακολουθεί η διεύθυνση των θεικών ιόντων στο σκυρόδεμα. Πρόκειται για την ισόθερμη Freundlich, που προσεγγίζει καλύτερα τα αποτελέσματα σε σχέση με την ισόθερμη Langmuir. Τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης δίνοντας πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη του φαινομένου της διεύθυνσης και συνεπώς την προστασία του σκυροδέματος έναντι της θεικής προσβολής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παπαδάκης, Ε.Γ., Υπολογισμός Διάρκειας Ζωής Κατασκευών από Σκυρόδεμα, στον *Οδηγό Σκυροδέματος 2004-2005*, ΣΕΛΚΑ – 4Μ - ΤεΚΔΟΤΙΚΗ, Αθήνα (2005).
- [2] A. Campos, C. Lopez, A. Aguado, *Const. Build. Mater.*, 102 (2016) 531-540.
- [3] Βερούκιος, Ξ.Ε., *Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις και αντιδραστήρες*, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα (2004).
- [4] J. Garcia, L.D. Schultz, Determination of Sulphate by Condumetric Titration: An Undergraduate Laboratory Experiment, *J. of Chem. Educ.*, 93 (2016) 910-914.
- [5] Papadakis, V.G., *Estimation of Concrete Service Life – The Theoretical Background*, Patras Science Park S.A., Patras (2005).
- [6] T. Ikumi, S. Cavalaro, I. Segura, A. Aguado, *Cem. Concr. Res.*, 63 (2014) 105-116.