

**ESTUDO DA AÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO EM CONCRETOS COM ADIÇÃO DE
SÍLICA ATIVA COM VISTAS AO EMPREGO EM AMBIENTE INDUSTRIAL**

**KULAKOWSKI, Marlova P. (1); VIEIRA, Fernanda P. (2)
DAL MOLIN, Denise (3)**

(1) Eng. Civil, Doutoranda em Engenharia, pesquisadora do NORIE/CPGEC/UFRGS
E-mail MARLOVA@vortex.ufrgs.br

(2) Eng. Civil, Doutoranda em Engenharia, pesquisadora do NORIE/CPGEC/UFRGS
E-mail FVIEIRA@vortex.ufrgs.br

(3) Eng. Civil, Doutora em Engenharia, Professora Adjunta do NORIE/CPGEC/UFRGS
Cx. Postal 303 - CEP 90001-970 - Porto Alegre - RS

RESUMO

Uma das principais características dos materiais a serem empregados em pisos de ambientes industriais deve ser uma resistência satisfatória à ação de agentes químicos. Concretos com adição de sílica ativa apresentam uma microestrutura mais densa e compacta, em função da sua alta atividade pozolânica e do seu tamanho bastante reduzido, o que diminui a porosidade e aumenta a resistência à penetração de agentes externos. Em ambientes industriais, o emprego da sílica ativa pode ser uma alternativa adequada para garantir a durabilidade e o bom desempenho de pisos industriais. O presente estudo analisa concretos com adição de sílica ativa frente à ação de ácido fórmico, presente em indústrias de alimentos, apresentando-se um modelo de comportamento que possibilita determinar a influência de cada fator analisado na perda de massa dos concretos. O modelo proposto foi desenvolvido a partir do estudo de três relações água/cimento, dois tipos de cimento e cinco teores de adição de sílica ativa. A análise dos resultados permite concluir que pode-se aumentar a resistência de concretos ao ataque químico através da redução da relação água/cimento, da escolha adequada do tipo de cimento e, principalmente, pela adição de sílica ativa aos mesmos.

1. INTRODUÇÃO

O concreto de cimento Portland é um material de construção de grande e diversificado uso, por isso sua durabilidade é um fator de extrema importância. As estruturas de concreto devem ser projetadas e executadas para manter condições mínimas de segurança, estabilidade e funcionalidade durante um tempo de vida útil, sem custos não previstos de manutenção e de reparos.

De acordo com MEHTA (1993) uma longa vida útil é considerada sinônimo de durabilidade. O comitê 201 do ACI (1991) define durabilidade do concreto de cimento Portland como sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração; ou seja, o concreto durável deve conservar sua forma original, qualidade e capacidade de uso quando exposto ao seu meio ambiente.

No entanto, apesar de o concreto ser o material de construção mais utilizado no mundo e apresentar muitas vantagens como material estrutural, inúmeros problemas têm sido detectados com relação à sua durabilidade. A corrosão do concreto por ação de agentes químicos é um fenômeno que vem sendo amplamente estudado devido ao seu efeito na degradação das construções, principalmente em ambientes industriais.

Quando o concreto é submetido ao ataque por agentes químicos agressivos, podem resultar diferentes mecanismos de deterioração. BICZÓK (1972) e MEHTA e MONTEIRO (1994) propõem uma simplificação dos vários processos químicos de deterioração em três sub-grupos:

- Reações de troca iônica entre um fluido agressivo e componentes da pasta de cimento endurecida, como, por exemplo, remoção de íons Ca^{++} como produtos solúveis ou produtos insolúveis não expansivos, e reações de substituição do Ca^{++} no C-S-H;
- Reações envolvendo hidrólise e lixiviação dos componentes da pasta de cimento endurecida, pela ação extrativa ou de lavagem que sofrem certos componentes da pasta de cimento hidratada;
- Reações envolvendo formação de produtos expansivos, devidas, geralmente, à formação de novos compostos estáveis na massa de cimento endurecido.

Os principais fatores químicos que determinam a taxa de ataque ao concreto são o tipo de agente químico, sua concentração e valor de pH correspondente, e a composição química da pasta de cimento endurecida. Para MEHTA (1985), a porosidade capilar é geralmente o fator

físico que governa a taxa de deterioração de concretos expostos a soluções químicas agressivas. Quando a permeabilidade é baixa, a decomposição do concreto é limitada à superfície.

Uma das medidas comumente utilizada para proteção do concreto ao ataque químico é a redução da relação água/cimento. Proteção adicional pode ser adquirida através de adições de pozolanas, dentre as quais destaca-se a sílica ativa. O alto teor de sílica reativa (>90%) e a elevada superfície específica (20.000 m²/kg) das partículas de sílica ativa a tornam um material pozolânico altamente reativo, com efeito adicional de microfíler.

Numerosos autores comprovam que a adição de sílica ativa aumenta a resistência do concreto aos ataques químicos, sejam eles pela ação de soluções de sulfato de sódio e/ou magnésio (MEHTA, 1985; FIDJESTOL, 1989; YAMATO et al., 1989; AKÖZ et al., 1995; MANGAT e EL-KHATIB, 1992; TUMIDAJSKI e TURC, 1995), ácido acético (MEHTA, 1985; BERKE, 1989; DURNING e HICKS, 1991), ácido fórmico (BERKE, 1989; DURNING e HICKS, 1991), ácido láctico (MEHTA, 1985), ácido sulfúrico (MEHTA, 1985; FIDJESTOL, 1989; BERKE, 1989; YAMATO et al., 1989; DURNING e HICKS, 1991), ácido clorídrico (YAMATO et al., 1989) ou ácido fosfórico (DURNING e HICKS, 1991), entre outros. Este efeito benéfico da adição de sílica ativa pode ser atribuído a duas causas principais: decréscimo do Ca (OH)₂ e refinamento da estrutura de poros do concreto, com conseqüente redução da sua porosidade capilar.

Este trabalho tem por objetivo avaliar de que forma a redução da relação água/cimento, o tipo de cimento e a adição de sílica ativa contribuem para prolongar a vida útil de concretos expostos a ação de agentes agressivos. Apesar de sete meios de exposição diferentes fazerem parte da pesquisa global, este artigo concentra-se no efeito do ácido fórmico, presente em indústrias de celulose e papel, em tinturarias e em indústrias de alimentos.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1. Planejamento do experimento

Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos a partir de um programa experimental bastante extenso, onde foi estudado o comportamento do concreto com adição de sílica ativa frente a ação sete soluções agressivas. Desta forma, o planejamento foi realizado de forma a proporcionar um programa enxuto, fracionando o experimento, o que permitiu abranger um número de variáveis maior, representadas em diversos níveis.

Este tipo de planejamento exige uma análise estatística mais apurada do que a normalmente utilizada que, na maioria das vezes, contempla apenas média, desvio padrão e coeficiente de variação, não fornecendo a significância dos diversos fatores envolvidos e das suas interações. O planejamento e análise estatística permite detectar comportamentos não observados em análises simples.

2.2. Fatores analisados

Os fatores analisados na realização dos ensaios foram:

- Relação água/aglomerante: 0,37; 0,59 e 0,81
- Tipo de cimento: CP V-ARI e CP II-F
- Teor de adição de sílica ativa: 0, 6, 9, 12 e 18% sobre a massa de cimento
- Número de ciclos agressivos

O programa experimental utilizou sete soluções agressivas, entre elas: ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido sulfúrico, refrigerante base “cola” e água pura. No presente trabalho serão apresentados os resultados obtidos para os concretos submetidos à ação agressiva do ácido fórmico.

2.3. Materiais

Os materiais utilizados na confecção dos corpos de prova, comercializados usualmente, estão listados na seqüência.

- Cimento: utilizou-se cimento Portland composto com fíler (CP II-F 32) e cimento de alta resistência inicial (CP V-ARI), oriundos de um único lote de fabricação.
- Areia: foi utilizada areia quartzosa, encontrada no comércio local, proveniente de afluentes do estuário do Guaíba, com dimensão máxima característica de 4,8 mm e módulo de finura 2,39 (fina).
- Agregado Graúdo: utilizou-se um agregado graúdo de origem basáltica, britado, com diâmetro máximo de 19 mm.
- Sílica ativa: a sílica ativa utilizada no programa experimental é oriunda de um mesmo lote de fabricação, de procedência nacional, apresentando uma superfície específica média de 14,95 m²/g, obtida em ensaio de adsorção de nitrogênio.
- Aditivo superplastificante: utilizou-se um aditivo superplastificante a base de naftaleno sulfonado.

Os traços dos concretos utilizados na confecção dos corpos de prova estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Proporcionamento dos materiais

a/agl	cimento : areia : brita (massa)
0,37	1 : 1,2 : 2,34
0,59	1 : 2,19 : 3,74
0,81	1 : 3,38 : 5,14

Observação:

$$a/agl = \text{relação água aglomerante} = \frac{\text{água} + 0,6 \times \text{aditivo}}{\text{cimento} + (\text{silica ativa})}$$

2.4. Método

O método de ensaio para ataque químico seguiu o apresentado por CAMPS et al. (1990). As dimensões dos corpos de prova e avaliação de propriedades físicas dos materiais, após sofrerem o ataque, seguem a prescrição da norma americana ASTM C1012 - *Test for length change of hydraulic-cement mortars exposed to sulfate solution*.

Os corpos de prova empregados para a realização deste ensaio foram prismáticos, com dimensão de 4 x 4 x 16 cm. Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura submersa por 28 dias, a partir do qual iniciaram-se os ciclos de agressão de 14 dias.

Os ciclos de agressão consistiram em períodos de sete dias de imersão e sete dias de secagem. Ao iniciar os ciclos de ataque químico os corpos de prova foram previamente pesados. Após o período de imersão os corpos de prova foram lavados com jatos de água com o objetivo de simular a ação mecânica de desgaste e para remover os produtos de corrosão da superfície do corpo de prova, sendo colocados para secar em ambiente de laboratório. Ao final do período de secagem, os corpos de prova foram pesados, completando o ciclo de 14 dias. A cada novo ciclo a solução de agente agressivo foi renovada, medindo-se o pH da solução antes de imergir os corpos de prova e após retirá-los da solução. Foram previstos cinco ciclos de agressão. A figura 1 apresenta o esquema do ciclo de agressão.

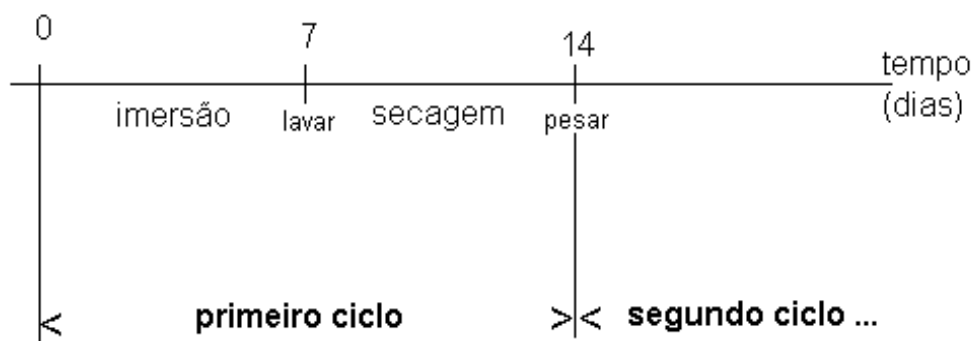


Figura 1. Esquema dos ciclos de agressão (CAMPS, et al., 1990).

Foram utilizados 2 corpos de prova por traço moldado. O volume de solução de ácido fórmico correspondeu a 4 vezes o volume total dos corpos de prova. A concentração utilizada para a solução foi de 5%.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos dados obtidos foi realizada utilizando-se regressão linear múltipla, obtendo-se um modelo de comportamento que relaciona a perda de massa com os fatores estudados, para os materiais e as condições de ensaio empregadas. Através da regressão, verificou-se que os fatores tipo de cimento, relação água/aglomerante, teor de adição de sílica ativa e número de ciclos de agressão têm um efeito significativo sobre a perda de massa.

O modelo é descrito na equação a seguir:

$$pm = -62,47 + 4,31c - 10,35aag + 12,48sa - 73,76t - 11,70aag^2 - 14,18t^2 - 13,40aag \times t + 17,50sa \times t,$$

onde: pm = perda de massa (g);

c = tipo de cimento (CP V-ARI = -1 e CP II-F = 1);

aag = fator água/aglomerante (0,37 = -1; 0,59 = 0 e 0,81 = 1)

sa = sílica ativa (0% = -1; 6% = -0,33; 9% = 0; 12% = 0,33 e 18% = 1)/

t = ciclo ou tempo de exposição (ciclo1 = -1; ciclo2 = -0,5; ciclo3 = 0; ciclo = 0,5 e ciclo5 = 1).

Os termos considerados no modelo proposto apresentam valores de 'p' menor do que 0,05, informando que são estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%.

A tabela 2 apresenta a análise de variância do modelo proposto, cujo valor de 'p' menor do que 0,01 indica que a relação entre as variáveis é estatisticamente significativa a um nível de confiança de 99%.

Tabela 2. Análise variância para o modelo de regressão.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	p
Modelo	306456,0	8	38307,0	101,22	0,0000
Resíduos	33440,5	91	378,47		
Total	340897,0	99			

.O valor do parâmetro r^2 de 0,90 indica que o modelo explica 90% da variabilidade da perda de massa analisada para a agressão do ácido fórmico.

As figuras 2, 3 e 4 apresentam a evolução da perda de massa, ao longo do ciclo de agressão, para a relação água/aglomerante 0,37, 0,59 e 0,81, respectivamente, variando-se o tipo de cimento e o teor de adição de sílica ativa.

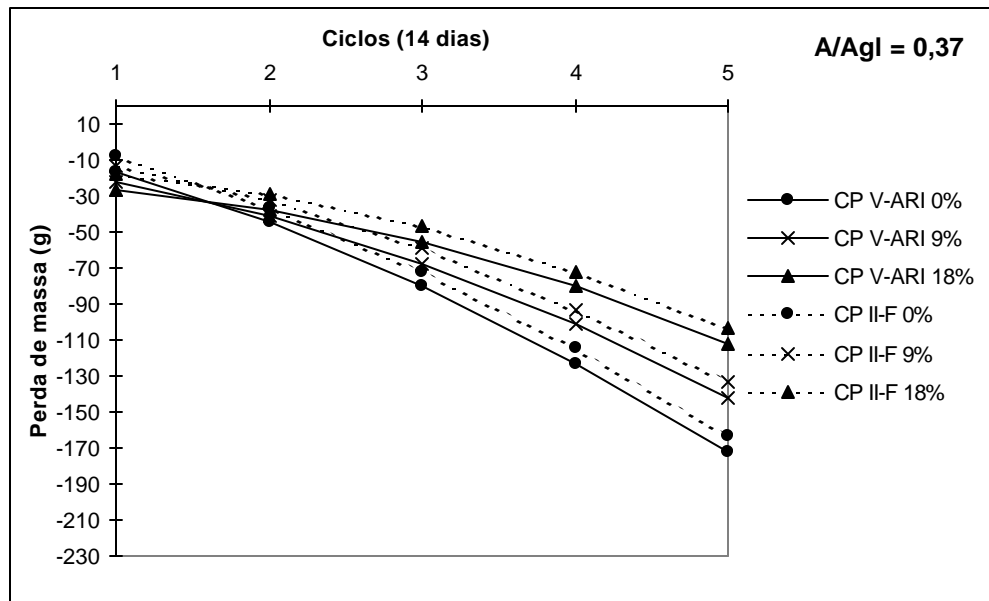


Figura 2. Perda de massa ao longo dos ciclos para o fator a/agl 0,37

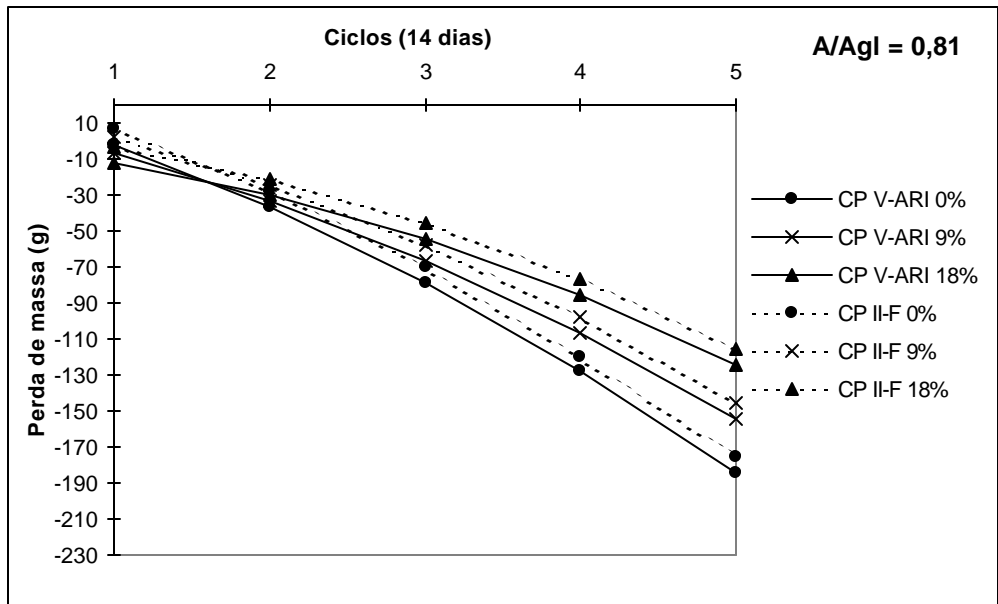


Figura 3. Perda de massa ao longo dos ciclos para o fator a/agl 0,59

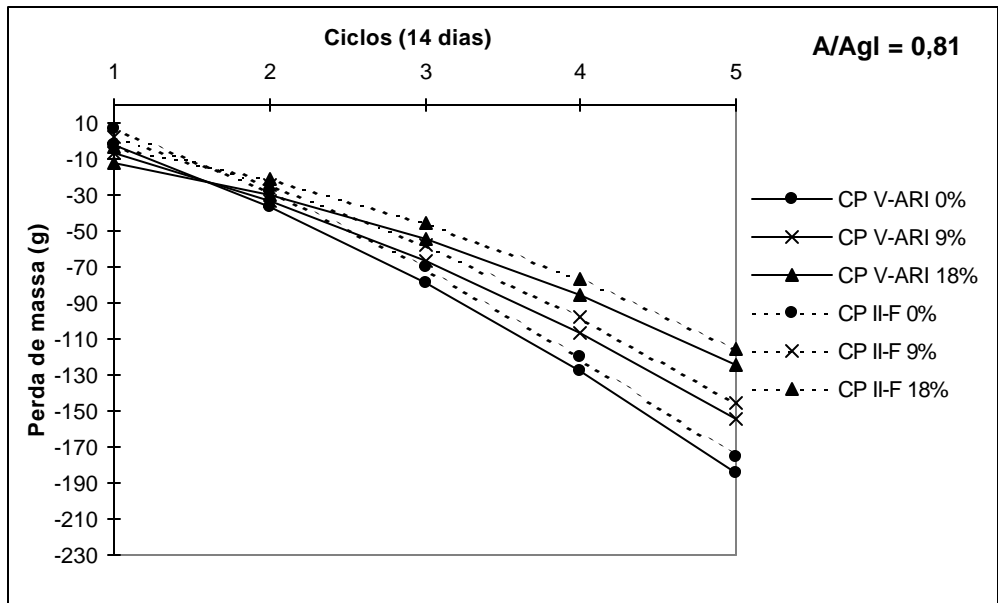


Figura 4. Perda de massa ao longo dos ciclos para o fator a/agl 0,81

Analisando as figuras 2 a 4 verifica-se que o comportamento dos diferentes tipos de misturas estudadas não difere significativamente até o segundo ciclo. A partir deste momento, o efeito do tipo de cimento e do teor de adição de sílica ativa torna-se evidente, como pode ser matematicamente comprovado pela significância das interações entre o teor de adição de sílica ativa e o número de ciclos ($17,50 \text{ sa} \times t$) e entre a relação água/aglomerante e o número de ciclos ($13,40 \text{ aag} \times t$). Observa-se que o cimento tipo CP II-F apresenta um desempenho superior ao CP V-ARI. Quanto às adições de sílica ativa, é possível verificar que quanto maior o teor de adição, menor a perda de massa devida à ação do ácido fórmico.

Estes resultados corroboram as conclusões descritas por MEHTA (1985) e DURNING e HICKS (1991), de que a sílica ativa é efetiva em:

- reduzir a microporosidade e permeabilidade do concreto;
- rebaixar a relação CaO/SiO_2 do CSH nas pastas de cimento hidratado, que as tornam mais estáveis em ambientes de baixo pH (ataques de ácidos, por exemplo);
- aumentar o grau de polimerização da pasta, que a torna capaz de fixar íons potencialmente reativos.

Como resultado, concretos incorporando sílica ativa possuem reduzida porosidade capilar e podem ser altamente resistentes à soluções químicas agressivas. Considerando que o mecanismo de deterioração do concreto pelo ácido fórmico ocorre através da formação de sais solúveis de cálcio, que posteriormente são removidos por lixiviação, a redução da porosidade capilar e a redução do hidróxido de cálcio resultantes da ação da sílica ativa contribuem para aumentar a resistência final do concreto à ação da solução agressiva, como pode ser observado na figura 5.

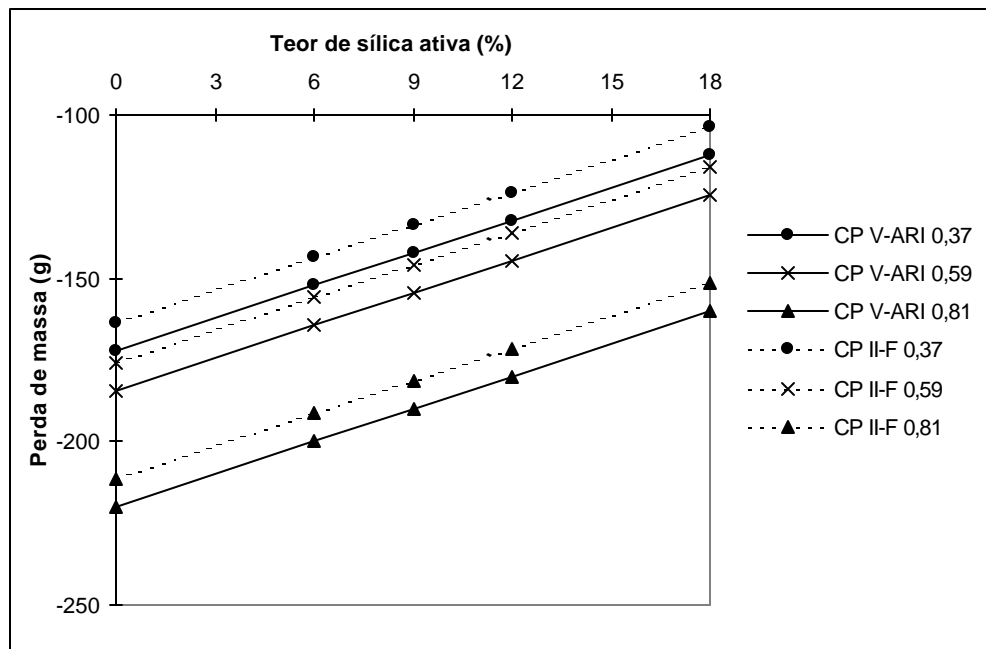


Figura 5. Perda de massa total em função do teor de sílica ativa após 5 ciclos de agressão pelo ácido fórmico

Além dos efeitos isolados do tipo de cimento e teor de sílica ativa, pode-se constatar a significância da relação água/aglomerante, que pode ser melhor visualizada na figura 6.

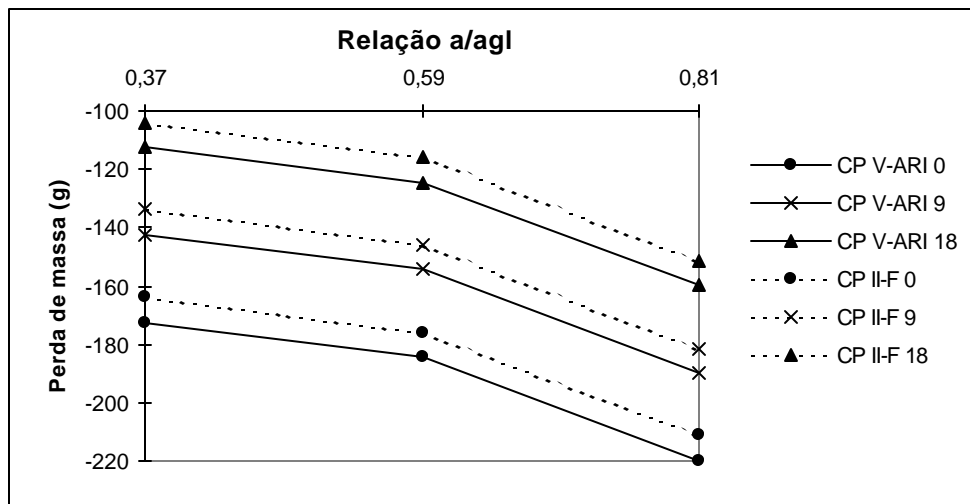


Figura 6. Influência da relação água/aglomerante na perda de massa total após 5 ciclos de agressão pelo ácido fórmico

4. CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados obtidos no programa experimental, que teve por objetivo avaliar a influência do tipo de cimento (CP V-ARI e CP II-F), da relação água/aglomerante (0,37; 0,59 e 0,81), do teor de adição de sílica ativa (0, 6, 9, 12 e 18%) e do número de ciclos de agressão pelo ácido fórmico, pode-se fazer as seguintes considerações:

- Os fatores estatisticamente significativos na perda de massa por ataque químico foram, em ordem de importância, o tempo de agressão (número de ciclos), a sílica ativa, a relação água/aglomerante e o tipo de cimento;
- Foi possível reduzir, em média, 30% da perda total de massa com adições de 18% de sílica ativa e 22% com adições de 12%;
- Foi possível reduzir, em média, 20% da perda total de massa com a mudança da relação água/aglomerante de 0,81 para 0,37;
- Das interações entre os fatores analisados, ficou comprovada a significância entre tempo de agressão e relação água/aglomerante e entre tempo de agressão e sílica ativa, ou seja, a medida que a agressão evolui, maior é o efeito da relação água/aglomerante e o efeito da sílica ativa;
- O planejamento e a análise estatística permitem desenvolver um programa experimental que possibilita a otimização de recursos e tempo, obtendo-se modelos que representam com alta confiabilidade o comportamento em estudo.

As fotos 1 a 3 apresentam o aspecto dos corpos de prova ao final dos ciclos de agressão.

Foto 1. Aparência dos corpos de prova após o ciclo final de agressão em solução de ácido fórmico

Foto 2. Aparência dos corpos de prova após o ciclo final de agressão em solução de ácido fórmico.

Foto 3. Comparação da ação agressiva do ácido fórmico em concretos de relação água/aglomerante 0,59, com cimento ARI e com 18 e 9% de sílica ativa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKÖZ, F. et al Effects of sodium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. **Cement and Concrete Research**, v.25, n. 6, p.1360-1368, 1995.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Guide to Durable Concrete: reported by ACI committee 201. ACI Materials Journal, v.88, n.5, p. 544-582, 1991.
- BERKE, N.S. Resistance of microsilica concrete to steel corrosion, erosion and chemical attack. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY-ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, Norway, 1989. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1989. v.2, p.861-886. (ACI Special Publication, 114).
- BICZÓK, I. **Concrete corrosion and concrete protection**. Budapest, Akadémiai Kiado, 1964. 715p.
- CAMPS, J.P.; LAPLANCHE, A.; AL RIM, K. Corrosion of concrete by sequestrating agents of detergents. In: PROTECTION OF CONCRETE, 1990, Dundee **Proceedings...** Dundee: University of Dundee, 1990. 1v., p.63-73.
- DURNING, T.A.; HICKS, M.C. Using microsilica to increase concrete's resistance to aggressive chemicals. **Concrete International**, v.13, n.3, p.42-48, Mar. 1991.
- FIDJESTOL, P. Durability of silica fume and fly ash concretes exposed to organic acids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, Norway, 1989. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1989, Supplementary papers, p.459-482. (ACI Special Publication, 114).
- MANGAT, P. S.; EL-KHATIB, J. M. Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v.22, n. 6, p.1089-1100, 1992.
- MEHTA, P.K. Studies on chemical resistance of low water-cement ratio concretes. **Cement and Concrete Research**, v.15, p.969-978, 1985.
- MEHTA, P.K. Fifty years of progress? In: SEMINÁRIO QUALIDADE E DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO, 1993, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS/CPGEC/NORIE, 1993. [Documento Suplementar]
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 573p.
- TUMIDAJSKI, P. J.; TURC, I. A rapid test for sulphate ingress in to concrete. **Cement and Concrete Research**, v.25, n. 5, p.924-928, 1995.
- YAMATO, T; SOEDA, M; EMOTO, Y. Chemical resistance of concrete containing condensed silica fume. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, Norway, 1989. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1989. v.2, p.897-913. (ACI Special Publication, 114).