RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE CONCRETO GEOPOLIMÉRICO DE ULTRA-ALTA DESEMPENHO

VOGADO, Monique[1], COSTA, Felipe[2], LUTZE, Werner[3], GONG, Weiliang[4]

[1] Universidade Federal do Mato Grosso, Graduando Engenharia Civil, e-mail: moniquewesz@hotmail.com
[2] Instituto Federal do Maranhão, Graduando Engenharia Civil, e-mail: felmcosta@gmail.com
[3] Catholic University of America, Pesquisador, Doutor em Química, e-mail: wernerl@vsl.cua.edu
[4] Catholic University of America, Pesquisador, Doutor em Geoquímica, e-mail gongw@vsl.cua.edu

RESUMO

A literatura mostra que um concreto convencional à base de cimento Portland é fortemente atacado por ácido e se decompõe rapidamente em pH < 3. Materiais geopoliméricos, em geral, são conhecidos por terem um desempenho significativamente melhor quando expostos a ácidos, sugerindo sua utilização em sistemas de esgoto e de águas residuais industriais. O objetivo deste projeto é medir a resistência à corrosão de um concreto de ultra-alto desempenho (CUAD), utilizando uma solução contendo 10% de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Efeitos das mudanças de composição do CUAD no tempo de pega, e na resistência à compressão (150 MPa a 200 MPa) também serão descritos. Os resultados do experimento mostraram que não houve nenhum desprendimento de material, sendo que a perda de massa foi desprezível. Por análise de imagens notou-se que a porosidade na superfície das amostras aumentou. No teste de compressão, a camada corroída pelo ácido se rompeu primeiro, deixando a resistência à compressão, da estrutura do material não corroído, intacta. Utilizando estes resultados, será feita uma comparação entre o desempenho do CUAD e o do concreto à base de cimento Portland, além de uma discussão entre os diferentes mecanismos de corrosão.

Palavras chave: Geopolímero, Concreto de ultra-alto desempenho, Resistência à acidez.

ABSTRACT

This paper presents test results regarding the chemical durability of one of these new construction materials, an ultra-high performance concrete (UHPC). The literature shows that conventional Portland cement-based concrete is heavily attacked in acid media, and decomposes fairly rapidly at pH < 3. Geopolymer materials, in general, are known for significantly better performance in acid media, suggesting their use in sewage and industrial waste water systems. The objective of our work was to measure the corrosion resistance of the new UHPC material in a 10% sulguric acid solution. Effects of UHPC composition changes on setting time and on compressive strength (150 MPa to 200 MPa) will also be reported. Results of the test in acid showed that there was no spallation of corroded material and negligibly small mass loss. Porosity of the sample's surface had increased. Upon compressive strength testing the corroded layer cracked first, leaving the compressive strength of the bulk material unaffected. Using our results, we will compare the performance of the new UHPC with that of Portland cement-based concrete and discuss the different corrosion mechanisms.

Keywords: Geopolymer, Ultra-High Resistance concrete, Corrosion resistance.

1. INTRODUÇÃO

Geopolímeros são considerados um potencial material cimentício alternativo para inúmeras aplicações (DAVIDOVITS 1985, 1988, 2011), incluindo a substituição de concreto à base de Cimento Portland (CAIJUN et al. 2005, PACHECO-TORGAL et al. 2008, VAN DEVENTER et al. 2012), isolamento de resíduos inorgânicos perigosos, e rejeitos radioativos de baixo nível (KHALIL e MERZ 1994, DAVIDOVITS 1995, HERMANN et al. 1999, PERERA et al. 2003, GONG et al. 2010a, 2011, MATTIGOD et al. 2011).

De um ponto de vista prático, a aplicação de geopolímeros conserva a simplicidade de concretos à base de cimento Portland, pois o processo consiste basicamente em misturar uma solução alcalina de silicato com materiais inorgânicos de baixo custo e de fácil acesso.

Em uma abordagem geral, estes materiais incluem componentes como cinza volante, escória de alto-forno, sílica ativa, metacaulim, entre outros. A principal diferença entre a confecção do Cimento Portland e do geopolímero é de que, no segundo caso, ao invés de água, é utilizada uma solução de silicato altamente alcalina, que deve ser preparada antes da mistura.

1.1 A química do geopolímero

Geopolímeros são também conhecidos como um material ligante à base de alumino-silicatos álcali-ativados. Estes materiais podem ser descritos como equivalentes dos zeólitos, apesar da ausência das estruturas cristalinas. Geopolímeros são essencialmente amorfos a raios-X. As temperaturas necessárias para a síntese do geopolímero variam tipicamente entre 20°C e 80°C, isto é, mais baixas do que para zeólitos. A resistência mecânica é obtida com menos de um dia, mas varia de acordo com composição e condições de preparo.

As principais diferenças entre a formação de zeólitos e a geopolimerização estão relacionadas com a concentração e a composição da mistura inicial dos componentes reagentes. Zeólitos tipicamente são formados em sistemas hidrotérmicos fechados; geopolímeros não. Além disso, zeólitos cristalizam-se a partir de soluções diluídas, onde as espécies precursoras dissolvidas têm mais tempo para assumir uma orientação espacial própria, e assim formarem estruturas cristalinas. Por outro lado, o endurecimento do geopolímero ocorre numa solução altamente concentrada com temperaturas menores, tipicamente entre 20°C e 80°C, e é relativamente rápida, resultando em uma estrutura amorfa, algumas vezes parcialmente microcristalizada. Davidovits (1994) descreveu o mecanismo de endurecimento de um material geopolimérico como uma reação, gerando múltiplos Si-O-Al, numa rede amorfa tridimensional.

Assim como em todos os materiais predominantemente amorfos, detalhes estruturais são difíceis de determinar, e difrações de raios-X são inconclusivas. Barbosa et al. (2000), Xu and

Deventer (2000), Lee et al. (2002), Rowles and O'Connor (2003), Kriven et al. (2003), MacKenzie (2004), entre outros, tem fornecido importantes contribuições para a compreensão da geo-policondensação. Os geopolímeros à base de aluminossilicatos alcali-ativados são essencialmente materiais semiporosos (Kriven et al., 2003).

As reações químicas e condições por trás da geo-policondensação são fundamentalmente diferentes daquelas que levam ao endurecimento do Cimento Portland. Para a distinção de um geopolímero e um Cimento Portland, recorda-se que as principais reações que levam à formação de um material convencional à base de cimento geram uma fase mal ordenada de S-C-H silicato de cálcio hidratado [$CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$], que é o material ligante. Reações colaterais geram hidratos de cálcio e alumínio, [$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}19H_2O$] e [$6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}12H_2O$]. A formação de etringita [$Ca_6Al_2(SO_4)3(OH)_{12}.26H_2O$] em produtos endurecidos do cimento podem levar à fissuras e perda de durabilidade mecânica. Em contraste, a formação de uma fase similarmente deletéria nos geopolímeros não foi reportada. Pozzolanas como a cinza volante tem sido adicionadas a misturas de cimento a fim de aumentar sua durabilidade e diminuir sua contração. A cinza volante reage com $Ca(OH)_2$ formando gel SCH e hidratos de cálcio e alumínio.

Muitos trabalhos de revisão foram publicados, os quais explicam os mecanismos por trás da geopolimerização, (KHALE e CHAUDHARI, 2007 e PACHECO-TORGAL et al.,2008, Parte 1), aspectos da engenharia (RASHAD, 2013), focando em metacaolim (PACHECO-TORGAL et al., 2008, Parte 2), focando em materiais e na fabricação de materiais ligantes.

Nos últimos cinco anos vários produtos à base de concreto foram desenvolvidos no Vitreous State Laboratory (VSL). Gong e Werner da Catholic University of America desenvolveram materiais ligantes à base de geopolímero para concretos convencionais (CC) e concretos de ultra-alto desempenho (CUAD) (GONG et al. 2010b, 2012). CUAD é um tipo especial de concreto com um desempenho otimizado quando comparada com o CC. As propriedades otimizadas incluem uma alta resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à tração, plasticidade, durabilidade química, etc.

Um conhecido CUAD comercialmente disponível é o Ductal®, um "Concreto de pó reativo (CPR)", feito por Lafarge, Bouygues e Rhodia. Este produto contém cimento Portland, ao passo que o concreto desenvolvido no VSL não. O mesmo é baseado na química geopolimérica.

Após o desenvolvimento do produto no laboratório, propriedades dos materiais estão sendo mensuradas no VSL utilizando normas ASTM e outras referências. Este artigo é focado na corrosão do concreto geopolimérico de ultra-alto desempenho (CUAD) em um ambiente ácido.

O ácido sulfúrico foi escolhido devido à sua abundância em águas residuais. O H_2S presente na água, ou que foi formado através de reações microbianas, leva à corrosão dos tubos de concreto usados para transportar o esgoto. A substituição de tais tubos pelo geopolímero que é mais durável pode ser uma das muitas aplicações deste novo material. Vários estudos sobre o comportamento do geopolímero em ácido sulfúrico foram relatados na literatura (BAKHAREV et al. 2003, ALLAHVERDI et al. 2005, SATA et al. 2012, ROSTAMI e BRENDLEY, 2003). Todos estes estudos mostram que o concreto geopolimérico é mais resistente à corrosão em ácido sulfúrico, assim como outros tipos de ácido, que o concreto convencional.

2 Procedimentos

Nesta seção é relatada a preparação das amostras CUAD geopolimérico e as condições dos experimentos de corrosão descritos na norma ASTM C267-01:2012.

2.1 Amostras do geopolímero

O concreto geopolimérico de ultra-alto desempenho desenvolvido na "Catholic University of America" possui em composição cerca de 35% de resíduos (cinzas volantes, escória de alto-forno), e cerca de 10% de outros materiais. Misturados, esses componentes constituem o 'material ligante'. A fase líquida é uma solução ativadora alcalina composta de silicato de sódio (ou potássio) cuja composição depende da composição química do material ligante. A proporção de água-para-sólido é tipicamente 0,35 ou menos. A mistura do material ligante com a solução ativadora é combinada com areia em uma quantidade maior ou igual a 50% da massa total, produzindo um concreto de ultra-alta resistência à compressão. Metal, carbono, ou fibras de vidro (1 a 6% da massa total) podem ser adicionados para aumentar a resistência à flexão.

As amostras deste estudo foram preparadas misturando-se o material ligante, a solução ativadora e areia em um misturador planetário K-Lab Lancaster 5 galões (20 L) durante cerca de 5 minutos, sem a adição de fibras. A pasta foi transferida para recipientes de plástico com 5,08 cm de diâmetro e 10,16 centímetros de altura (2x4 polegadas), os quais foram vibrados durante 5 minutos para liberar as bolhas de ar o tanto quanto possível. A superfície foi então selada com uma tampa de plástico. Os cilindros foram curados à temperatura ambiente durante 28 dias e, após este período, a altura e diâmetro de cada amostra foram medidos em várias posições a fim de obter-se uma média. O peso de cada amostra foi registrado. Um total de 18 amostras foram preparadas a partir de um mesmo traço. Quinze amostras foram necessárias para realizar os testes de corrosão de até 28 dias, e outras três foram utilizadas para medir a resistência inicial à compressão.
Os tempos de pega iniciais e finais foram medidos com um penetrômetro de proctor da marca VICAT segundo a ASTM C191 (2012). Os tempos de pega para cimentos geopoliméricos são tipicamente entre 20 e 90 minutos (pega inicial) e 30 a 120 minutos (pega final), os quais conferem com os obtidos neste estudo. A resistência à compressão foi medida com uma prensa calibrada da marca Humboldt.

2.2 Testes com ácido

Os ensaios de corrosão foram realizados seguindo ao norma ASTM C267-01 (2012). O procedimento exige que as amostras preparadas na seção 2.1 fossem testadas após 28 dias de cura, e deveriam ser submersas em solução ácida. Foi escolhido o ácido sulfúrico em uma concentração de 10% do peso total, Ou seja, ≈ 1 molar. As amostras não foram mantidas em um forno, como requisitado, mas simplesmente mantidas à temperatura ambiente do laboratório, que por sua vez era constante (em torno de 21 ° C). Cada amostra foi totalmente submersa em ácido. O recipiente com a solução ácida foi fechado com uma tampa. Os tempos de exposição foram de 1, 4, 7, 14, e 28 dias. Períodos mais longos são permitidos, mas não foram aplicadas neste estudo. As amostras foram testadas em trios a fim de se fazer uma média dos resultados. Quando uma amostra era retirada da solução ácida, a superfície era lavada com água e seca com papel toalha. O ácido de todas as outras amostras restantes era renovado sempre que uma amostra era retirada no final do seu tempo previsto de exposição. Todas as amostras foram pesadas e suas medidas aferidas antes da exposição ao ácido.

Seguindo a norma ASTM C267-01, as amostras foram pesadas e as suas alturas e diâmetros medidos (as medições foram realizadas nas mesmas posições utilizadas anteriormente ao teste). Finalmente, a resistência à compressão foi determinada. Depois de rompidos, os pedaços quebrados dos corpos de prova foram coletados e usados para preparar amostras para o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e para a análise das partes corroídas e não corroídas no difratômetro de raios-X. As amostras para o MEV foram colocadas em fita condutora e revestidas com carbono.

3 Resultados

A resistência à compressão média das três amostras não submetidas ao ácido foi de (186 ± 5) MPa (27000 ± 700) psi), após 28 dias de cura. A norma ASTM C267-01 prescreve que as propriedades das amostras devem ser registradas após a corrosão e que todas as alterações do sólido e da solução líquida (ácido) devem ser relatadas. Os respectivos dados e as observações foram compilados na Tabela 1.

Antes da solução de ácido sulfúrico as amostras de CUAD geopolimérico eram cinza claro. Durante o primeiro dia expostas a solução elas se tornaram mais escuras, fato que pode ter acontecido devido à acumulação de partículas de carbono na superfície, uma vez que as cinzas utilizadas continham carbono não queimado. Observou-se cheiro de H_2S no momento da abertura do recipiente, o que se deve à presença de pequenas quantidades de sulfuretos na escória de alto-forno e nas cinzas volantes. O ácido forte formado desassociou H_2S, que é volátil. Após 14 dias, uma quantidade insignificante de pequenas partículas sólidas foi encontrada na parte inferior do recipiente onde se encontrava a solução ácida. Os mesmos podem ter se soltado da superfície corroída das amostras do geopolímero, mas sua massa era pequena demais para ser considerada. Em todas as situações a solução estava cristalina, e não houve mudança perceptível na cor. O CUAD é um material com uma porosidade definida entre pequena e média. À medida que o tempo progredia, a porosidade da superfície aumentava visivelmente, e as amostras corroídas possuíam uma textura menos macia do que as não corroídas. No entanto, não se formaram fissuras e também não foi observado nenhuma fratura no material.

Medições antes e depois da corrosão mostraram que o tamanho da amostra aumentou com o tempo. Os dados apresentados são as médias de medições de três corpos de prova de CUAD geopolimérico corroídos. Os resultados, mostrados na Figura 1, sugerem que a taxa de inchamento diminuiu+ durante o período de estudo de 28 dias. Uma curva de tendência foi calculada.

Tabela 1: Propriedades do CUAD geopolimérico corroído reportadas de acordo com a ASTM C267-01

Características	**Tempo (Dias 1 ao 28)**
Mudanças e observações (Fase líquida)	
Cheiro	H_2S
Mudança na cor	Nenhuma
Sedimentos	Pequenas partículas depois de 14 e 28 dias
Turbidez	Nenhuma
Mudanças e observações (geopolímero)	
Fissuras	Nenhuma
Porosidade	Aumentou
Fraturas	Nenhuma
Aparência	Superfície mais escura
Irregularidades na superfície	Aumentou
Mudança de tamanho	Sim (Figura 1)
Mudança de peso	Sim (Figura 2)
Mudança da resistência à compressão	Sim (Figura 3)

A figura 2 mostra a mudança de peso das amostras em função do tempo depois da corrosão. Houve uma perda de massa relativamente pequena durante o primeiro dia, o que pode ser resultado de um processo de lixiviação do hidróxido alcalino não reagido e uma troca de íons em que Na^+ e K^+ são substituídos por H+, o qual é mais leve. Tal processo será melhor explicado na discussão. Depois do primeiro dia, o peso aumentou durante todo o período do experimento numa taxa de cerca de 0,06% ao dia. Tal como na Figura 1, cada dado na Figura 2 é a média de três amostras do geopolímero. A linha de tendência não linear obteve um nível de confiança ligeiramente maior (R^2 = 0,993) em comparação com a linha de tendência linear (R^2 = 0,98). No entanto, medições em longo prazo, e em um número maior de amostras, seriam necessárias para determinar qual modelo está correto.

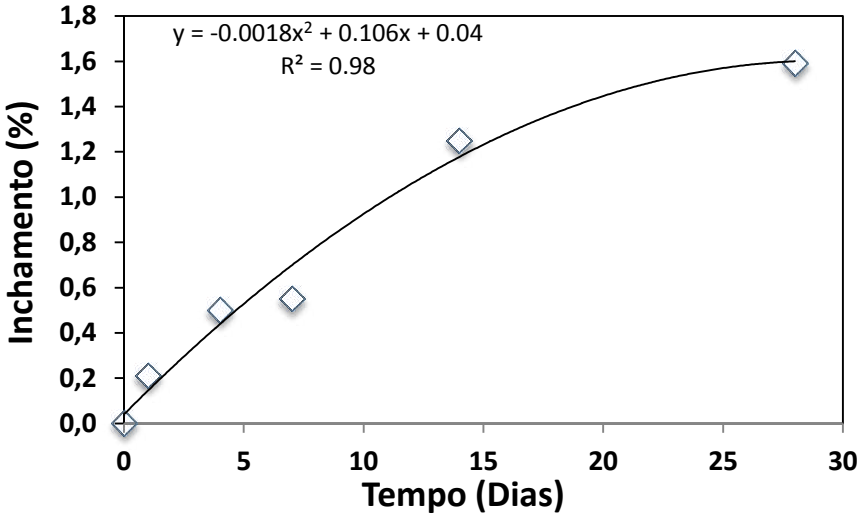


Figura 1: inchamento das amostras de CUAD geopolimérico durante a corrosão.

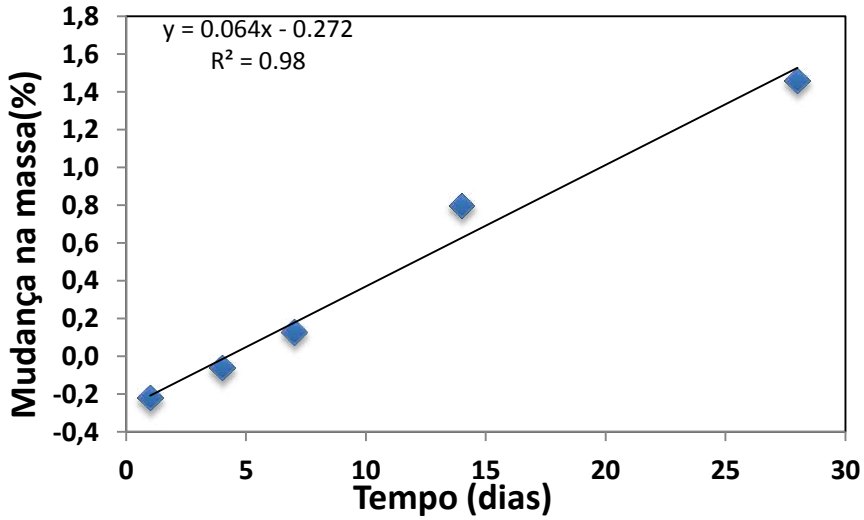


Figura 2: Mudança de massa das amostras de CUAD geopolimérico durante a corrosão.

A Figura 3 mostra a resistência à compressão em função do tempo. Todas as idades das amostras obtiveram resultados, com exceção dos 28 dias, que foram descartados por não refletirem a real resistência à compressão da amostra. Em relação à resistência inicial, apenas dois dados são mostrados, uma vez que a terceira amostra foi danificada durante o manuseio, o que será discutido na seção 4. Após 14 dias a resistência à compressão diminuiu 19%, fato que reflete a força do material não corroído por debaixo da camada de superfície, característica que também será explicada na seção 4. O nível de confiança associado à linha

de tendência indica que não existe uma forte correlação entre a resistência à compressão e o aumento da corrosão.

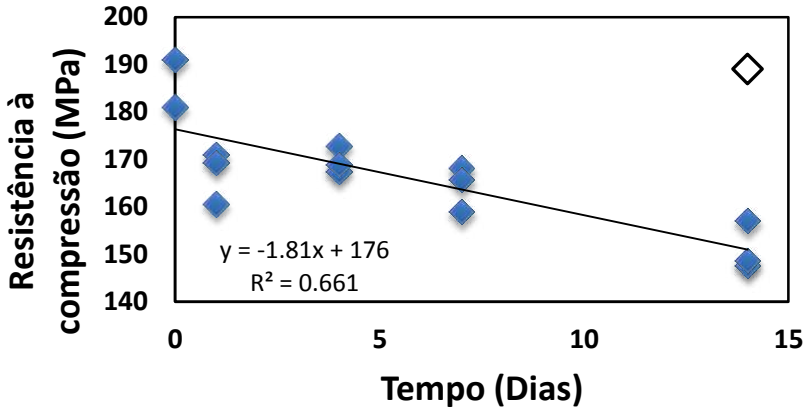
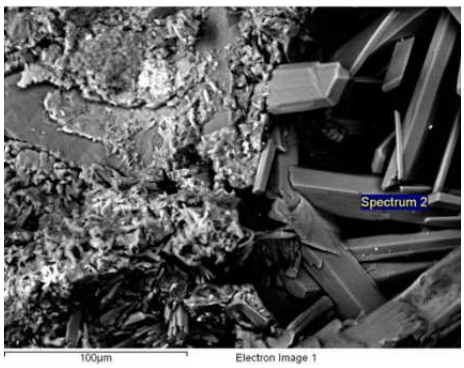


Figura 3: Mudança da resistência à compressão durante a corrosão

Os resultados de cada amostra se apresentam bastante dispersos na Figura 3. A diferença dos dados pode ter uma variedade de causas. Considerando-se que, com base na experiência com outras amostras, a resistência à compressão varia pouco entre as amostras não afetadas pelo ácido, todos os corpos de prova foram fabricados juntos e curados sob as mesmas condições e o erro associado à resistência à compressão é menor que 5%. O que pode ter acontecido é que o aumento da camada corroída tenha afetado a reprodutibilidade das amostras, uma vez que, ao se atribuir a resistência à compressão de um corpo de prova, subentende-se que o mesmo é homogêneo, o que não ocorre neste caso.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análises semi-quantitativas das amostras do CUAD geopolimérico após 14 dias de corrosão. Neste ponto, a camada de corrosão era de cerca de 3 mm de espessura e, após estes 28 dias, a espessura aumentou até uma profundidade média de 4,6 mm para todas as três amostras.



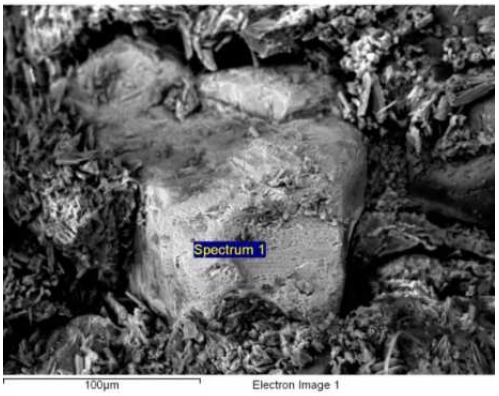
Elemento	Peso%	Átomos%
Si	0.29	0.23
S	24.22	17.01
Ca	27.81	15.63

Figura 4: Imagem do MEV mostrando o detalhe da camada corroída do CUAD geopolimérico-Esquerda; Dados (espectro 2, gipsta) –Direita.



Elemento	Peso%	Átomos%
Si	45,23	32,25
S	1,30	0,81
O	53,47	66,94
Total	100,00	

Figura 5: Imagem do MEV do mesmo material que a Figura 5 –esquerda; Pequenas agulhas de gipsita; Dados (espectro 1, Quartzo) –Direita.



Elemento	Peso%	Átomos%
Si	0.55	0.58
Ti	33.11	20.59
V	0.58	0.34
Mn	1.25	0.68
Fe	31.83	16.98
O	32.68	60.84
Totals	100.00	

Figura 6: Imagem do MEV mostrando o detalhe da camada corroída do CUAD geopolimérico-Esquerda; Dados (espectro 2) –Direita.

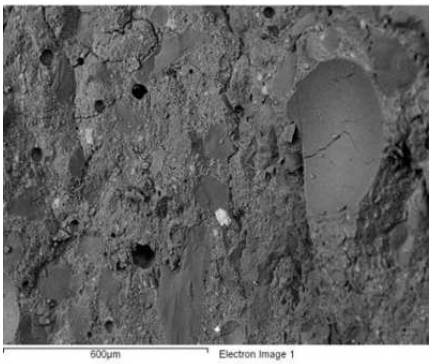


Figura 7: Imagem do MEV de uma amostra intacta e não polida da superfície do CUAD geopolimérico

A Figura 4 mostra o detalhe de uma camada corroída após 14 dias de exposição ao ácido. Os grandes cristais em forma de agulha são gipsita CaSO4 × 2H2O, um produto da corrosão. Apesar de cristais grandes como estes serem escassos, cristais finos, mas com um comprimento de até 20 µm eram abundantes e podiam ser encontrados nas amostras de 14 dias, como pode ser visto na figura 5. O ponto denominado "espectro 1" aponta que um grão de areia (SiO2) foi analisado.

A figura 6 mostra um espaço vazio (porosidade) e algumas agulhas de gipsita ao redor de um cristal de ilmenita (FeTiO3) na camada de corrosão. Ilmenita (ver dados ao lado da Figura 6) não é um produto de corrosão, mas, provavelmente, um constituinte da cinza volante ou da escória de alto forno. Tipicamente, nas amostras não corroídas, o espaço em torno dos constituintes do geopolímero que não reagiram é preenchido com um ou mais diferentes tipos de gel.

A imagem 7 mostra um pedaço do CUAD geopolimérico intocado que se desprendeu do restante. Os pontos escuros são bolhas de ar. Fases individuais de material semi-inerte, tal como areia e pequenas partículas de cinza e escória de alto-forno, em suas respectivas fases cristalinas, foram incorporadas num material essencialmente amorfo, o qual foi formado da reação entre a fase vítrea dos materiais citados e a solução ativadora altamente alcalina. As pequenas fissuras foram geradas em sua maioria durante o teste de compressão.

Neste e em outros geopolímeros que contêm uma quantidade suficiente de partículas reativas de cálcio, a estrutura cristalina é constituída por uma mistura de alumino-silicato-alcalino-(AAS) e alumino silicato de cálcio hidratado (C-(A)-S-H) (BUCHWALD et al. 2007, SHI et al. 2011). Tais estruturas podem coexistir (YIP e DEVENTER, 2003). O gel CSH incorpora alumínio para formar (alumino) silicato de cálcio hidratado. Estas fases são diferentes da fase SCH do cimento e tendem a ser quimicamente mais duráveis.

Além das imagens do MEV da morfologia e fases do geopolímero corroído (Figuras 4, 5 e 6), foi realizado um estudo mais abrangente da composição química da camada superficial das amostras, focado na distribuição dos elementos cálcio e enxofre. Ao escanear a superfície de uma amostra não corroída, tal como a mostrada na Figura 7, observou-se que o cálcio estava presente em quatro das sete análises. O enxofre, no entanto, foi encontrado em apenas um ponto, em quantidade muito pequena. O silício, elemento mais presente no geopolímero, foi encontrado em todas as análises, quer como base ou juntamente com o oxigênio como o segundo elemento (SiO_2). Duas amostras corroídas foram analisadas depois de 14 dias de corrosão em ácido sulfúrico. O cálcio e o enxofre foram encontrados em catorze das dezoito análises. Os mesmos encontravam-se ausentes somente se o feixe de elétrons tivesse analisado uma das outras estruturas como o quartzo. Tais resultados confirmam que a gipsita é onipresente na camada de corrosão. A potencial significância desta descoberta será discutida na seção 4.

4 Discussão

Allahverdi e Škvára (2005) estudaram a corrosão de um geopolímero composto por cinzas volantes e escória de alto-forno, o qual se assemelha ao estudado neste projeto. Allahverdi e Škvára (2005) descrevem o mecanismo de corrosão, imerso em ácido sulfúrico (pH ≥ 1),

como primeiramente uma troca iônica entre H^+ da solução e os íons alcalinos na região da superfície do geopolímero, enquanto ocorre de forma simultânea a dissolução do gel. À medida que a concentração de íons de sulfato aumenta no interior da camada corroída, ocorre a precipitação de gipsita que, por sua vez, cria um efeito protetor contra a corrosão.

Após a imersão em ácido, uma camada de corrosão foi formada na superfície da amostra, e o geopolímero recoberto por tal camada permaneceu intocado. A diferença entre o material corroído e o não corroído podia ser vista a olho nu. Desta forma, conclui-se que o inchaço aparente de toda a amostra, tal como exposto na Figura 1, na realidade limitava-se somente à camada de corrosão. A imagem do MEV na Figura 4 mostra que o inchaço pode ser causado, em parte, pela formação de grandes cristais de gipsita e também de espaços vazios, mas até mesmo os cristais dos tamanhos mostrados na Figura 4 eram escassos. O espaço que a gipsita ocupa pode ser maior do que aquele ocupado pelos materiais os quais ela substitui (MELCHERS e WELLS, 2010). Cristais de gipsita de até 1 µm de comprimento e menos de 1 micrômetro de espessura são muito mais abundantes. A Figura 1 também indica que a taxa de inchamento diminui com o tempo. As medições da espessura da camada corroída (de cerca de 3 mm ao fim de 14 dias, a cerca de 4,6 mm após 28 dias) mostram que a taxa de crescimento também diminui.

A Figura 3 mostra que a resistência à compressão diminui como resultado da corrosão, e tal diminuição equivale a 19% após 14 dias. A corrosão afeta apenas uma pequena fração da totalidade da amostra do geopolímero, levando a crer que a perda de resistência à compressão está relacionada com a espessura da camada corroída, uma vez que a camada de geopolímero protegida por tal camada permanece intacta, não havendo então um decréscimo na resistência à compressão da mesma. Como o inchaço ocorreu apenas na camada de corrosão, o inchaço de 1,25 % de toda a amostra após 14 dias (Figura 1) se traduz a um inchaço de 10 % da camada corroída de 3 mm de espessura e, portanto, a corrosão estendeu-se em apenas 2,7 mm de profundidade na amostra. Reduzindo o raio da amostra em 2,7 mm e recalculando a resistência à compressão do núcleo intacto, o mesmo obteve uma resistência de 189 MPa , o que é próximo da média das resistências das amostras antes do teste (186 ± 5 Mpa) e que não se compara a resistência de 151 MPa de toda a amostra depois de 14 dias. Conclui-se, então, que a corrosão afetou apenas a resistência à compressão de uma fina camada superficial do CUAD geopolimérico. A resistência do núcleo do geopolímero permaneceu intacta. Isto é mostrado na Figura 3, pelo dado referente aos 14 dias (diamante aberto). Tal correção não foi feita nas primeiras amostras devido à dificuldade de se medir com precisão as camadas corroídas.

A figura 2 mostra a variação de massa das amostras do CUAD geopolimérico durante a corrosão. Apesar de os detalhes do processo de corrosão continuarem sob investigação, é possível relacionar a perda de massa inicial com hidróxidos alcalinos que não sofreram reação, além de algumas trocas entre íons de álcalis e talvez íons alcalinos terrosos no gel e H^+. Estas trocas de íons não foram observadas em pH neutro (água). A dissolução simultânea do gel ligante numa região próxima à superfície, como foi sugerido por Allahverdi and Škvára (2005), também pode ter ocorrido. Durante o estudo, a dissolução do gel ligante em ácido é sugerida pela presença de espaços vazios próximos do material que não sofreu reação, como é visível na Figura 6 em torno do cristal de ilmenita ($FeTiO_3$). Eventualmente, a dissolução de

cálcio do gel de aluminosilicato de cálcio hidratado Ca-(Al)-S-H e o aumento da concentração de SO_4^{2-} nos poros excederam o produto de solubilidade da gipsita e $CaSO_4x2H_2O$ cristalizou-se na camada de corrosão (Figuras 4 e 5). A gipsita foi o único material novo encontrado pelo microscópio eletrônico de varredura na camada de corrosão. Assume-se que, após um dia, menos material foi dissolvido, deixando a zona de corrosão, sendo depois importado e fixado como gipsita. Isto explicaria o ganho de massa observado após um dia, e o aumento de massa da amostra acima da massa inicial após 5 dias (Figura 2). O ganho de massa foi de 1,6% para toda a amostra após 28 dias, ganho este que se localiza apenas na camada de corrosão, assim como acontece no caso do inchamento. Apesar de não poder afirmar-se com convicção que a gipsita exerce um efeito protetor contra corrosões mais profundas, é possível afirmar, com base em análises do difratômetro de raio-x, que a gipsita é ubíqua na camada corroída. Uma primeira indicação quanto a um efeito protetor pode ser observado no fato de que o aumento na profundidade de penetração da corrosão era menor ou igual a 1,9 mm entre 14 e 28 dias, dependendo de quanta dilatação ocorreu, comparada com 2,7 mm entre 0 e 14 dias. O melhor ajuste dos dados sugere que o ganho de massa tenha aumentado menos conforme o tempo progrediu.

Os mecanismos de corrosão dos concretos geopolimérico (CUAD) e à base de cimento Portland (CP) em ácido sulfúrico são bem diferentes. Na corrosão do CUAD, o progresso da reação segue o mesmo padrão de outros geopolímeros, mostrando-se relativamente mais lento quando comparado ao CP, fato que é evidenciado em vários estudos na literatura. Por exemplo, Sata et al. (2011) testou a durabilidade química de argamassas geopoliméricas de cinzas de lenhite e cimento Portland em uma solução contendo 3% de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Os corpos-de-prova de CP mostraram uma perda de massa de 23,1% após 14 dias, e 95,7% após 120 dias. Em contraste, as amostras de geopolímero mostraram uma perda de massa de 2% em 14 dias, e 3,6% após 120 dias. Rostami e Brendley (2003) conduziram estudos de corrosão com CP e "Material de cinzas alcalinas (MCA)", um geopolímero, e observou um desempenho superior do geopolímero em relação ao CP, em soluções de ácido sulfúrico, nítrico, hidroclorídrico e acético. O geopolímero sofreu uma perda de massa de 2% (CP 10%) após 28 dias, e 5% após um ano (CP 25% em 84 dias), quando submerso em uma solução de 20% ácido sulfúrico. A longo prazo, a perda de massa não excedeu 5% independente do tipo de ácido. O efeito do tipo de ácido se mostrou muito mais acentuado no CP do que no geopolímero. Não parece existir nenhum limite de corrosão antes que o CP se desintegre completamente. Espera-se que o grau com que o os geopolímeros resistem à ataques de ácido dependa, em certa medida, da composição. É interessante notar que em outros geopolímeros foi medida perda de massa durante a corrosão, enquanto que, para o CUAD analisado neste estudo, a perda de massa só ocorreu durante os primeiros 5 dias, e a partir de então foi medido um pequeno aumento acima da massa original da amostra.

No concreto à base de cimento Portland, o ácido sulfúrico dissolve o silicato de cálcio hidratado, o carbonato e o hidróxido de cálcio do material ligante, formando gipsita em todas estas reações químicas. Ettringita pode ser gerada numa reação entre ácido sulfúrico e aluminatos de cálcio na matriz do concreto. Em ambas as fases, ettringita e gipsita são bastante volumosas e exigem mais espaço dentro do concreto corroído disponível. Estas fases exercem uma força destrutiva na camada da superfície, o que leva à fissuras e novos caminhos

pelos quais o ácido alcança o material ainda não afetado mais rapidamente, acelerando, portanto, o processo de corrosão. É discutido na literatura que a precipitação de gipsita constitui uma barreira de difusão (OCABE et al., 2007, MELCHERS e WELLS, 2010), o que também parece ser o caso em geopolímeros (ALLAHVERDI e ŠKVÁRA, 2005). As fissuras, no entanto, mitigariam este efeito de proteção. Tais fissuras não são observadas nas camadas de corrosão do CUAD aqui estudado. ROSTAMI e BRENDLEY (2003) conduziram testes de corrosão com o geopolímero MCA durante o período de um ano, e não reportaram o aparecimento de fissuras. A ausência dessas fissuras pode ser uma importante, se não a mais importante, diferença explicando a durabilidade química em ácido sulfúrico bem mais elevada de geopolímeros em geral, e também do CUAD geopolimérico deste estudo em particular.

5 Conclusões

O concreto com geopolímero produzido nesta pesquisa possui resistência à compressão em torno de 186±5 MPa, e poderá ser utilizado especialmente em situações onde durabilidade mecânica e resistência a ácido são desejáveis, ou ainda obrigatórias. Pode ser empregado como material de reparo ou material de construção em novas obras.

Os resultados demonstraram que o material é tão resistente quanto geopolímeros que não são classificados como de ultra-alto desempenho, quando testados em soluções concentradas de ácido sulfúrico durante um período de teste de 28 dias. A perda de resistência à compressão de todas as amostras foi atribuída à perda de resistência da camada da superfície corroída, cuja espessura era de aproximadamente 4,6 mm após 28 dias à temperatura ambiente. Os detalhes do mecanismo de corrosão ainda são objetos de investigação, no entanto os fatores importantes identificados são a dissolução da (A-A-S) e C-(Al)-S-H) e a precipitação da gipsita dentro da camada corroída. A gipsita provavelmente tem uma função de proteção contra corrosões mais profundas, agindo como uma barreira de difusão, apesar de que não existem evidências suficientes para provar que este é o caso. Se a gipsita exerceu alguma força na camada de corrosão devido ao aumento do volume, esta não foi forte o suficiente para induzir fissuras significativas no material. Possivelmente, a diferença mais importante entre estas descobertas e o mecanismo de corrosão de concreto à base cimento Portland (CP), está relacionada com a formação de fissuras nas camadas de corrosão do CP. Estas fissuras dão livre acesso à parte do material onde o ácido não havia penetrado, gerando, portanto, um progresso de corrosão mais rápido. O CUAD geopolimérico mostrou perda de massa apenas inicialmente, seguido de um ganho de massa depois de um dia, indicando um comportamento atípico quando comparado com cimento Portland ou mesmo com outros geopolímeros, onde a perda de massa é a tendência predominante.

Agradecimentos

Monique Vogado e Felipe Costa agradecem ao Vitreous State Laboratory por todo o suporte na execução deste trabalho, assim como pelo auxílio durante a condução dos experimentos no laboratório.

Referências

ALLAHVERDI, A., ŠKVÁRA, F.. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements, Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations. **Ceramics, Silikáty** 49 (4) 225-229 (2005)

ASTM. Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, Monolithic Surfacings and Polymer Concretes. **ASTM C267-01** (2012)

T. BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G. Y., CHEN, B.. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. **Cem. Concr. Res.** 33 (2003) 1607–1611.

BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, AND C. THAUMATURGO,. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymer of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **Int'l J. Inorg. Mater. 2**, 309 (2000)

BUCHWALD, A., HILBIG, H., KAPS, CH.. Alkali-activated metakaolin slag blends – performance and structure in dependence of their composition. **J. Mater. Sci. 42**, 3024-3032 (2007)

CAIJUN SHI, C., ROY, D., KRIVENKO, P.. Alkali-activated cements and concretes. **Taylor & Francis**, New York (2005)

DAVIDOVITS J.. Early high-strength mineral polymer**. U.S. patent 4,509,985**, April 9 (1985)

DAVIDOVITS J.. Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process, **Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralogy, Vol. 1**, Compiègne, France, 49-67 (1988)

DAVIDOVITS J.. **geopolymers - inorganic polymeric new materials.** J. Mater. Edu. 16, 91-138 (1994)

DAVIDOVITS J.. **Geopolymer – Chemistry and Applications**, Published by Institut Géopolymère, France, 3rd. edition (2011)

Van Deventer, J. S. J., Provis J. L., Duxson, P.. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, **Minerals Engineering**, 29, 89-104 (2012)

GONG, W. LUTZE, W., PEGG, I.L. Low-temperature solidification of radioactive and hazardous wastes, **U. S. Patent No**. US 7,855,313 B2 (2010a)

GONG, W. LUTZE, W. PEGG, I.L.. DuraLith alkali-aluminosilicate geopolymer waste form testing for Hanford secondary waste, PNNL-20565, **Pacific Northwest National Laboratory**, Richland, WA (2011)

GONG, W., LUTZE W., PEGG I.. Tailored geopolymer composite binders for cement and concrete applications, **Internat. Application No. PCT/US2010/021605**, 21-01 (2010b)

GONG, W., LUTZE W., PEGG I., Geopolymer composite for ultra-high performance concrete, US20120152153A1, 12-16 (2012)

HERMANN, E., C. KUNZE, R. GATZWEILER, G. KIESZIG, AND J. DAVIDOVITZ,. Solidification of various residues by Geopolymere® with special emphasis on long-term stability, Part I: Laboratory investigations; Part II: Pilot-scale experiments. **Geopolymere '99 Proc.**, Saint-Quentin, France, June 30 – July 2, (1999)

KHALE, D., CHAUDHARY, R.. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, **Journal of Materials Science**, 42 (3), 729-746 (2007).

KHALIL, M.Y. AND E. MERZ, Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers, **J. Nucl. Mater. 211**, 141 (1994)

KRIVEN, W.M., J. L. BELL AND M. GORDON, Microstructure and microchemistry of fully- reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, **Ceram. Trans. 153**, 227 (2004)

LEE, W.K.W., AND J.S.J. VAN DEVENTER, Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers**, Indus. Eng. Chem**. Res. **41**, 4550 (2002)

MACKENZIE, K.J.D.. Why are these things called geopolymers? A physico-chemical perspective, **Ceramic Trans. 153**,175 (2004)

MATTIGOD, S.V., WESTSIK, JR., J.H., CHUNG, C.W., LINDBERG, M.J., PARKER, K.E.. Waste acceptance testing of secondary waste forms: Cast Stone, Ceramicrete and DuraLith, PNNL-20632, **Pacific Northwest National Laboratory**, Richland, WA. (2011)

MELCHERS, R. E., WELLS, P.A.. Modeling the long-term corrosion of reinforced concrete sewers. **Conference on water and wastewater treatment technologies**, Phoenix, AZ 2-4 June, 2010 Phoenix, AZ 2-4 June 2010

MIYAJI F., MURAKAMI T., SUYAMA Y. Formation of Linde F zeolite by KOH treatment of coal fly ash**. J. Ceram. Soc. Japan** 117, 619-622 (2009)

OCABE, S, ODAGRI, M., ITO, T., SATOH, H.. Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete sewer systems, **Appl. Environ. Microbiol**. 73(3), 971-980 (2007)

PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, JALALI, S, Alkali-activated binders: A review: Part 1 Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, Construction and Building Materials, 22 (7), 1305-1314 (2008); Part 2 About materials and binders manufacture, **Construction and Building Materials**, 22 (7), 1315–1322 (2008)

PERERA, D. S., VANCE, E. R., ALY, Z., FINNIE, K. S., HANNA, J. V., NICHOLSON, C. L., TRAUTMAN, R. L., STEWART, M. W. A.. Characterization of geopolymers for the solidification of intermediate level waste**, Proc. ICEM**, v 3, p 1807-1814 (2003)

PROVIS, J, VAN DEVENTER, J. S. J. (EDS.),. Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM Series, **RILEM State-of-the-Art Reports** Vol. 13, (2014)

RASHAD, A. M.. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – A review, **Construction and Building Materials** 41, 751–765 (2013)

ROSTAMI, H., BRENDLEY, W.. Alkali Ash Material: A Novel fly ash-based cement, **Environ. Sci. Technol**. 37, 3454-3457 (2003)

ROWLES M. AND B. O'CONNOR, Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite, **J. Mater. Chem.** 13, 1161 (2003)

SATA, V., SATHONSAOWAPHAK A., CHINDAPRASIRT P.. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, **Cement & Concrete Composites** 34 (2012) 700–708

SHI, C., JIMÉNEZ, F., PALOMO, A.. New cement for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, **Cement and Concr. Res.,** 41,750-763 (2011)

XU, H. AND J.S.J. DEVENTER,. The geopolymerization of aluminosilicate minerals, **Int'l. J. Miner. Proc**. **59**, 247 (2000)

YIP, C., K., VAN DEVENTER, J., S., J.. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymer binder, **J. Mater. Sci.** 38, 3851-3860 (2003)