



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

USO DE APARATO LABORATORIAL PARA ESTUDO ACELERADO DE DIFUSÃO IÔNICA EM ESTRUTURAS POROSAS

F.M.SOUZA¹; I.H.L SANTOS¹ E D.V.RIBEIRO²

¹ Pesquisador de Iniciação Científica – CNPq ² Docente - DCTM/UFBA
Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais – Universidade Federal da Bahia,
Endereço: UFBA, Rua Aristides Novis, 02, Federação - Salvador, BA – CEP 40210-630, BA,
email: felipemenezessouza@gmail.com

RESUMO – A indústria química produz e utiliza eletrólitos para diversos fins – a exemplo, o ácido sulfúrico, fundamental na indústria petroquímica – sendo alguns deles indicadores econômicos de uma nação. Tecnologias como filtros poliméricos seletores de íons ou dessalinização de água por osmose reversa, demonstram o interesse da engenharia em estudar a difusão iônica através estruturas porosas. Outras áreas de da engenharia estudam esse tema, como a engenharia civil que modela a migração de cloretos em concreto para estimar a vida útil de edificações. No presente estudo, observou-se a eficácia de aparato laboratorial alternativo no estudo de difusão de cloretos, de forma induzida e acelerada, avaliando a evolução do fenômeno em estruturas porosas, utilizando corpos de prova de concreto de cimento Portland. O sistema foi constituído por um corpo de prova cilíndrico entre duas câmaras de PVC, uma com solvente e a outra com o eletrólito em concentração conhecida, sob uma tensão aproximadamente constante. Foi observada a transição entre os estado transiente e estacionário, sendo os respectivos coeficientes de difusão determinados com pequenos desvios associados. Após a associação dos resultados com a porosidade dos corpos de prova, observou-se a aplicabilidade do sistema ao estudo da difusão de íons em estruturas porosas.

Palavras-chave: migração iônica, sólidos porosos, coeficientes de difusão.

INTRODUÇÃO

A difusão iônica em estruturas porosas encontra aplicabilidade em diversas demandas da sociedade atual. Na engenharia civil, a difusão iônica é historicamente utilizada na modelagem do fenômeno de permeação dos agentes agressivos ao concreto armado, tais como o oxigênio e o íon cloreto, sendo a ação

deste último a maior responsável pela fragilização de edificações (Cascardo, 1997).

Tem sido destinado um esforço acadêmico no desenvolvimento de técnicas e tecnologias à experimentação em laboratório. Nesse cenário, destaca-se a ASTM C 1202/97, que propõe um método e um equipamento específico à sua utilização. Porém, alguns autores já catalogam problemas quanto a sua

utilização (Calçada, 2004). Alternativamente, a Migração Acelerada de Cloretos em Concreto, por basear-se na Lei de Nernst-Planck, vem mostrando aplicabilidade promissora no estudo da difusão iônica, sobretudo pela precisão, celeridade e por propor um equipamento simples à sua aplicação (Tong e Gjörv, 2001). Esse trabalho vem propor a aplicação desse equipamento, atrelada a técnica de migração acelerada, ao estudo da difusão iônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para produção das amostras de concreto, foi utilizado cimento Portland CP-II 32 Z da marca Poty, areia quartzosa oriunda da região metropolitana de Salvador e brita basáltica. Como eletrólito, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio a 1M.

Métodos

Caracterização dos Materiais: Para análise da areia e da brita, foram realizados ensaios de granulometria, materiais pulverulentos, massa específica e massa unitária em estado compactado. Foram utilizadas as seguintes normas: NBR 7211 (Agregado para concreto – Especificação), NBR 9776 (Determinação da massa específica por meio do frasco Chapman), NBR NM 45 (Determinação da massa unitária e do volume de vazios) e NBR NM 53 (Agregado graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água). Para o cimento, foi utilizada a Difração de Raio X (colaboração da Universidade Federal de São Carlos).

Ensaio de Migração Acelerada: O ensaio de migração baseia-se em “forçar” difusão iônica mediante aplicação de uma tensão elétrica sobre um sistema constituído por uma estrutura porosa colocada entre duas células: a catódica, contendo uma solução iônica com concentração conhecida, onde se insere o eletrodo negativo; a anódica, contendo e água destilada, onde se insere o eletrodo positivo. Assim, as medidas de condutividade aferidas na respectiva célula corresponderão à concentração dos íons nela presentes. Na

Figura 1 é apresentada uma representação esquemática da disposição dos componentes do sistema.

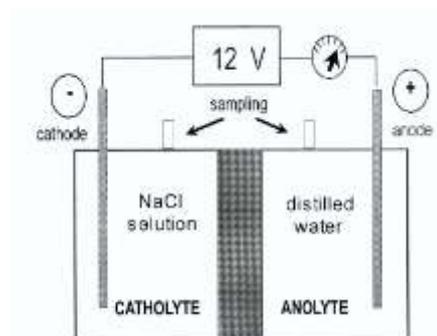


Figura 1 - Esquema do sistema: célula catódica com eletrólito; estrutura porosa ao centro; célula anódica com soluto.

O experimento foi realizado em ambiente refrigerado, e a temperatura foi monitorada diariamente através do termohigrometro digital.

O equipamento foi constituído de: duas câmaras constituídas de conexão “TEE” e tubo para água fria soldável, unidos por CAP roscável, o conjunto tendo 100 mm de comprimento; quatro plugs roscáveis em PVC nos demais acessos do ‘TEE’; um par de eletrodos de inox, cujas dimensões são 50 mm por 5,5 mm; Fonte Universal modelo FT-1462P de marca *Ftg* à aplicação de uma tensão média constante. O aparato a ser utilizado está exposto nas Figuras 2 e 3.

Como estruturas porosas, foram utilizados corpos de prova de concreto com diâmetro médio de 42,5 mm com as seguintes relações água/cimento (a/c): 0,40, 0,45, 0,50 e 0,55. Após 28 dias de cura, foram cortados em fatias cilíndricas com altura média de 25 mm, depois imersos em água por 24 horas para garantir a saturação dos corpos de prova (Ribeiro, 2010).

As amostras de concreto foram introduzidas em ambas às câmaras, sendo fixadas por braçadeiras, como mostrado na anterior; as amostras foram previamente e parcialmente revestidas por resina Epóxi, e, quando introduzidas nas câmaras, receberam cola de silicone, para evitar extravasamento das soluções. Desta forma, garantindo que a migração iônica ocorra através do corpo de prova exposto as soluções contidas nas

câmaras. Na Figura 4 é apresentado o corpo de prova envolto com resina Epóxi.



Figura 2 - Aparato para o ensaio de migração (frente)



Figura 3 - Aparato para o ensaio de migração (lado)



Figura 4 – Corpo de prova envolto em resina Epóxi.

Para avaliar a difusão de cloretos, foram realizadas medidas de condutividade elétrica da célula anódica diariamente, utilizando-se o Condutímetro Digital Portátil tipo caneta modelo CD-880 da marca *Instrutemp*.

Para a difusão iônica, o fenômeno foi dividido em duas partes. A primeira, correspondente ao estado transiente, é

caracterizada pelo aumento discreto da concentração de cloretos na célula anódica durante um intervalo de tempo; nessa etapa, ocorre a saturação do concreto com os íons cloreto, contemplando reações paralelas (sais de *Friedel* (Justnes, 2012) e a residência dos íons nos poros do concreto (Ribeiro 2010). A segunda, correspondente ao estado estacionário, a concentração de cloretos da célula anódica cresce em proporção direta com o tempo. Após o estado estacionário, a condutividade “estagna”, configurando o equilíbrio do sistema. Na Figura 5 é apresentado o fenômeno descrito.

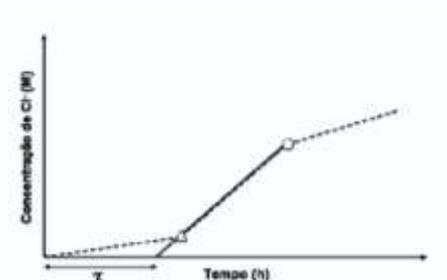


Figura 5 - Concentração de Cl⁻ em função do tempo.

Para o estado estacionário, foi avaliado o intervalo de concentração por tempo cujo crescimento da concentração de cloretos foi o mais retilíneo. Para determinação do fluxo de cloretos, utilizou-se a Equação 1 (Ribeiro, 2010):

$$J_{Cl} = \frac{V \Delta C_{Cl}}{A \Delta t} \quad (1)$$

Para determinação do Coeficiente de Difusão do estado estacionário, utilizou-se a da Lei de Nernst-Plank modificada (Equação 2) (Ribeiro, 2010):

$$D_s = \frac{J_{Cl}RTL}{z_{Cl}F C_{Cl} \gamma_{Cl} \Delta E} \quad (2)$$

Para o estado transiente, utilizou-se do conceito de *time-lag*, que corresponde ao período de duração do estado transiente (Crank, 1975). Sua determinação se dá pela extrapolação da reta correspondente ao estado estacionário e sua interseção com o eixo do tempo. Para tal, utiliza-se a relação (Equações 3 e 4) que correlacionam o *time-lag* para

difusão com e sem aplicação da tensão elétrica (Keister e Kasting, 1986).

$$\frac{\tau_L(v)}{\tau_L(0)} = \frac{6}{v^2} \left[v \cdot \coth\left(\frac{v}{2}\right) - 2 \right] \quad (3)$$

$$v = \frac{z_1 F \Delta E}{RT} \quad (4)$$

Com o *time-lag* para difusão “natural”, determina-se o coeficiente para o estado transiente pela Equação 5 (Castellote *et al.*, 2001):

$$D_{ns} = \frac{L^2}{3\tau_L(0)} \quad (5)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização das Matérias Primas

O cimento apresentou área superficial específica igual a 0,93 m²/g e massa específica igual a 3,11 kg/dm³. A areia apresentou massa específica igual a 2,62 kg/dm³, módulo de finura igual a 2,18 e dimensão máxima característica igual a 2,36 mm, classificando-a como “areia média” e “utilizável inferior”. Para a brita, massa específica igual a 2,70 kg/dm³, massa unitária em estado compactado igual a 1,55 kg/dm³ e Dimensão Máxima Característica igual a 9,5 mm, classificada-a como “brita 0”.

Caracterização do Concreto

A porosidade aparente e a absorção de água por imersão são diretamente proporcionais à “relação água/cimento” (a/c), porém e a densidade aparente é inversamente proporcional, como mostrados nas Figuras 6 e 7.

O aumento de água na pasta permite uma maior interconectividade entre os poros do concreto, favorecendo a absorção capilar. Nesse caso, a absorção capilar e o coeficiente de absorção capilar aumentam com o aumento de a/c, como exposto na Figura 8.

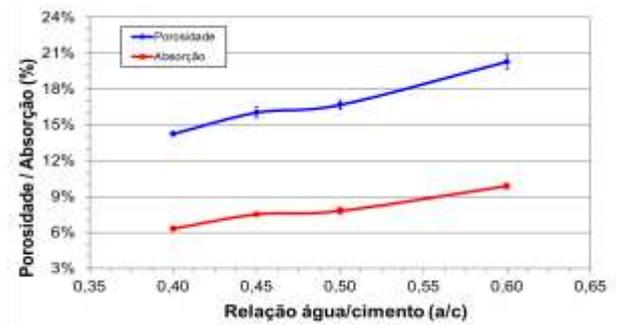


Figura 6 - Porosidade aparente e Absorção de água por imersão em função de a/c.

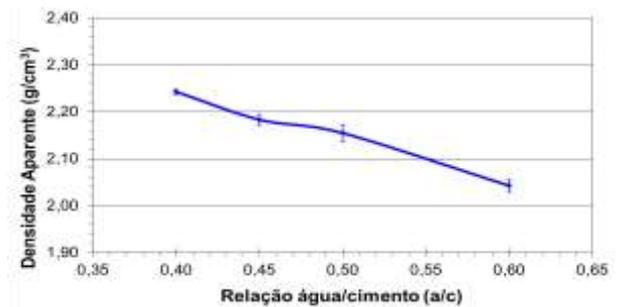


Figura 7 - Densidade aparente em função da relação água/cimento.

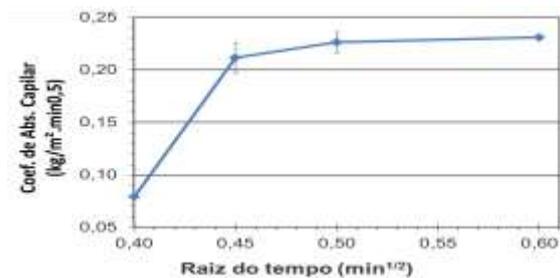


Figura 8 - Coeficiente de absorção de água por capilaridade em função de a/c.

Ensaio de Migração Acelerada

Na Figura 9 é demonstrada a evolução da concentração de cloretos na célula anódica do sistema durante os ensaios de migração.

Observa-se que a concentração de íons cloreto aumenta com o tempo: inicialmente, há um período cuja concentração de cloretos é tímida, correspondente ao fluxo no estado transiente; em seguida, há o aumento gradual, evidenciado pela curva quase retilínea, correspondendo ao estado estacionário.

O *time-lag* corresponde ao período cuja partícula satura a amostra (Ribeiro, 2010). Na Figura 10 é demonstrada a evolução do *time-lag* em relação ao aumento da relação a/c. A porosidade e interconectividade dos poros são favorecidas pelo aumento de a/c, fazendo o

tempo de residência do íon no corpo poroso diminuir, diminuindo o *time-lag*.

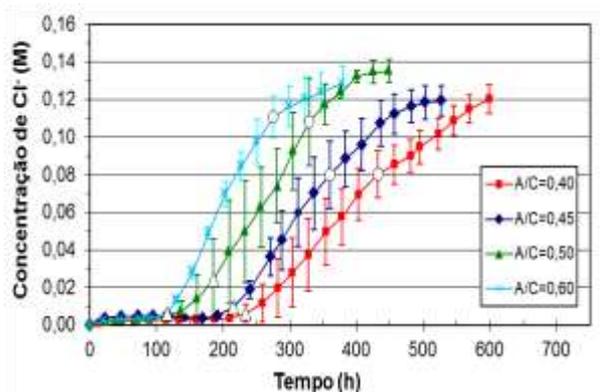


Figura 9 - Concentração de cloretos por tempo. Há dois marcadores que mostram onde se inicia e termina o estado estacionário (Δ = início; \circ = final).

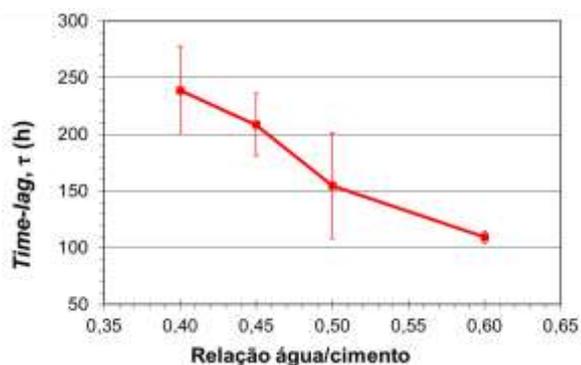


Figura 10 - Variação do *time-lag* em função de a/c.

Nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, são apresentados os coeficientes de difusão para os estados transiente e estacionário. Salvo para a relação a/c 0,5, observa-se que os desvios percentuais dos coeficientes de difusão para o estado transiente são da ordem de 10%, apontando considerável reprodutibilidade e acurácia dos resultados. Já os coeficientes de difusão para o estado estacionário apresentam desvios na ordem 20%, o que aponta dispersão nos resultados, em decorrência, possivelmente, da seleção visual do intervalo correspondente ao estado estacionário e posterior linearização do mesmo. Porém, tais discrepâncias não invalidam os resultados, apontando para uma necessidade de uma amostragem maior.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados, respectivamente, as temperaturas e tensões médias aplicadas ao sistema. Para ambas, observa-se desvios menores do que 3%,

apontando a manutenção das condições experimentais, dessa forma, garantindo a aplicação da Lei de Nernst-Plank modificada. Além disso, a manutenção da temperatura garantiu a integridade do coeficiente de atividade dos íons cloreto, já que essa variável termodinâmica é função da temperatura do meio (Prausnitz, 1998).

Tabela 1 - Coef. de Difusão Médio para o estado transiente em função de a/c.

Relação a/c	Coeficiente de Difusão Transiente		
	D_{ns} ($10^{-9}cm^2/s$)	D. Padrão	D. Relativo (%)
0,40	27,99	3,31	11,81
0,45	32,08	2,11	6,57
0,50	46,98	12,23	26,03
0,60	67,45	1,18	1,75

Tabela 2 - Coef. de Difusão Médio para o estado estacionário em função de a/c.

Relação a/c	Coeficiente de Difusão Estacionário		
	D_s ($10^{-9}cm^2/s$)	D. Padrão	D. Relativo (%)
0,40	23,32	2,56	10,98
0,45	30,46	5,35	17,56
0,50	36,42	5,16	14,17
0,60	41,84	7,41	17,71

Tabela 3 - Temperatura em função de a/c.

Relação a/c	Temperatura Média		
	T ($^{\circ}C$)	D. Padrão	D. Relativo (%)
0,40	24,68	0,34	1,36
0,45	24,33	0,21	0,85
0,50	24,00	0,00	0,00
0,60	24,88	0,36	1,46

Tabela 4 – Tensão em função de a/c.

Relação a/c	Tensão Elétrica Média		
	ΔE (V)	D. Padrão	D. Relativo (%)
0,40	13,85	0,00	0,00
0,45	13,41	0,24	1,78
0,50	13,50	0,00	0,00
0,60	13,40	0,38	2,86

CONCLUSÃO

Os resultados apresentam consistência experimental, sobretudo, pelas discrepâncias inferiores a 20% para os coeficientes de difusão calculados, mesmo sob uma pequena amostragem – quatro corpos de prova por relação a/c. Isso foi ratificado pelos desvios menores ou iguais 3% das temperaturas e tensões, apontando para integridade das propriedades termodinâmicas do sistema ao longo do experimento.

Esse resultado mostra a aplicabilidade promissora desse aparato no estudo da difusão iônica principalmente pela manutenção das condições experimentais observadas, garantindo assim a aplicação das leis de transferência de massa utilizadas. Além disso, ele se estende a outros métodos de avaliação de difusão iônica, até mesmo como alternativa à ASTM C1202/97, que utiliza de carga passante para avaliar a permeabilidade do concreto, pois as alterações de temperatura no equipamento proposto pela norma são sua principal fonte de erros (Calçada, 2004).

SÍMBOLOS

A = área da seção transversal (cm²)

C_{Cl} = concentração de ions cloreto (M)

D_s = coeficiente de difusão para o estado estacionário (cm²/s)

D_{ns} = coeficiente de difusão para o estado transiente (cm²/s)

E = tensão elétrica (volt.eq)

F = constante de Faraday (96541,718 J/volt.eq)

J_{Cl} = fluxo de ions cloreto para o estado estacionário (mol/cm²s)

L = comprimento da amostra (cm)

R = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

t = tempo (s)

T = temperatura (K)

V = volume da célula (dm³)

z_i = valência do íon cloreto (1)

γ_{Cl} = coeficiente de atividade do íon cloreto

τ_L(0) = time-lag para a difusão “natural” (h)

τ_L(v) = time-lag para a difusão com aplicação de tensão elétrica (h)

REFERÊNCIAS

CASCUDO, O. (1997), O Controle de Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas. Editora Pini, São Paulo-SP.

CALÇADA, L.M.L. (2004), Estudo da Eficácia do Ensaio de Migração em Condições de Fluxo Não-Estacionário na Previsão da Penetração de Cloretos em Concreto, PPGEC/UFSC (tese de doutorado), 214p.

TONG, L., GJØRV, O.E. (2001) “Chloride diffusivity based on migration testing”, Cement and Concrete Research, n. 31, p. 973-982.

CASTELLOTE, M., ANDRADE, C., ALONSO, C. (2001) “Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber Comparison with natural diffusion test” Cement and Concrete Research, n. 31, p. 1411-1420.

RIBEIRO, D.V. (2010) Influência da adição da Lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado, PPGCM/UFSCAR (tese de doutorado), 260p.

JUSTNES, H. (2008) “A review of chloride binding in cementitious systems”, disponível em: <www.itn.is/ncr/publications/doc_21-4.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2012.

CRANK, J. (1975), The Mathematics of Diffusion. 2ª Ed. Editora LTC, J.W. Arrowsmith.

KEISTER, J.C., KASTING, G.B. (1986), “Ionic Mass Transport Through a Homogeneous Membrane in The Presence of a Uniform Electrical Field”. Journal of Membrane Science, Amsterdam, v.29, p.155-167.

PRAUSNITZ, J.M. (1998), Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3ª Ed. Editora Englewood Cliffs, Prattice Hall.