

Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto com resíduo de pneu e Metacaulim e investigação da sua microestrutura

Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) for monitoring corrosion in concrete with tire residue and Metakaolin and investigation of its microstructure

Uso de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) para monitorear la corrosión en concreto con residuos de llantas y Metacaolín e investigación de su microestructura

Recebido: 01/05/2022 | Revisado: 11/05/2022 | Aceito: 14/05/2022 | Publicado: 20/05/2022

Vander Alkmin dos Santos Ribeiro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0260-2454>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: vanderalkmin@gmail.com

Adhimar Flávio Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2586-7359>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: adhimarflavio@unifei.edu.br

Valquíria Claret dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7744-3262>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: valquiria@unifei.edu.br

Lucas Ramon Roque da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0387-622X>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: lucasramonroque@gmail.com

Rafael Gonçalves Torres

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9926-154X>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: rafael.gtorres@yahoo.com.br

Michel Henry Bacelar de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8327-6181>
Universidade Federal de Itajubá, Brasil
E-mail: michelhenry@unifei.edu.br

Resumo

Este trabalho monitora a corrosão do concreto com resíduo de pneu e metacaulim utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Uma das patologias mais frequentes encontradas no concreto armado é a corrosão de armaduras que envolve riscos à segurança da estrutura. Entre as várias técnicas para se estudar e avaliar a corrosão neste trabalho foi escolhida a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) que caracteriza uma grande variedade de sistemas eletroquímicos. Foram moldados corpos de prova no traço de 1:2:1:0,60 sendo um de referência (sem adição de resíduo), outros com adição de (5% em resíduo de pneu, em relação ao agregado miúdo) e também foram moldados (5% e 15% em resíduo de pneu e 15% de metacaulim). A escolha do circuito equivalente foi diferente dependendo da quantidade de materiais utilizados, para a amostra referência foi utilizado um circuito resistivo em série com um segundo circuito em paralelo composto por uma resistência R e um elemento de fase CPE. Para as misturas com resíduo de pneu e metacaulim foi acrescentado mais um circuito paralelo R/CPE. Também foram realizadas micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). Os resultados demonstraram que a amostra com 5% de resíduo de pneu e 15% de metacaulim: apresentaram menores valores de potencial quando comparados com as outras duas amostras. A análise do EDS para todas as amostras observaram-se elementos como comuns da matriz do cimento como: Mg, Al, Si, K, Ca e Fe.

Palavra-chave: Corrosão; Concreto; Resíduo de pneu; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Abstract

This work monitors the corrosion of concrete with tire residue and metholim using the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) technique. One of the most frequent pathologies found in reinforced concrete is corrosion of reinforcements that involves risks to the safety of the structure. Among the various techniques to study and evaluate

corrosion in this work was chosen the electrochemical impedance spectroscopy (EIE) that characterizes a wide variety of electrochemical systems. Specimens were molded in the trace of 1:2:1:0.60 being a reference (without adding residue), others with the addition of (5% in tire residue, in relation to the kid aggregate) and were also molded (5% and 15% in tire residue and 15% of metacaulim). The choice of the equivalent circuit was different depending on the amount of materials used, for the reference sample a series resistive circuit was used with a second parallel circuit composed of an R resistance and a CPE phase element. For mixtures with tire residue and metemolim, a further R/CPE parallel circuit was added. Micrographs obtained through scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy spectrometry (EDS) were also performed. The results showed that the sample with 5% tire residue and 15% metacaulim residue: presented lower potential values when compared to the other two samples. The analysis of the EDS paw all samples were observed as common elements of the cement matrix as: Mg, Al, Si, K, Ca and Fe.

Keywords: Corrosion; Concrete; Tire residue; Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Resumen

Este trabajo monitorea la corrosión del concreto con residuos de neumáticos y metholim utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Una de las patologías más frecuentes que se encuentran en el hormigón armado es la corrosión de los refuerzos que conlleva riesgos para la seguridad de la estructura. Entre las diversas técnicas para estudiar y evaluar la corrosión en este trabajo se eligió la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) que caracteriza una amplia variedad de sistemas electroquímicos. Los especímenes se moldearon en la traza de 1:2:1:0.60 siendo una referencia (sin agregar residuo), otros con la adición de (5% en residuo de neumático, en relación con el agregado de cabrito) y también se moldearon (5% y 15% en residuo de neumático y 15% de metacaulim). La elección del circuito equivalente fue diferente dependiendo de la cantidad de materiales utilizados, para la muestra de referencia se utilizó un circuito resistivo en serie con un segundo circuito paralelo compuesto por una resistencia R y un elemento de fase CPE. Para las mezclas con residuos de neumáticos y metemolim, se añadió otro circuito paralelo R/CPE. También se realizaron micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). Los resultados mostraron que la muestra con un 5% de residuos de neumáticos y un 15% de residuos metacalinos: presentó valores de potencial más bajos en comparación con las otras dos muestras. En el análisis de la pata EDS se observaron todas las muestras como elementos comunes de la matriz cementera como: Mg, Al, Si, K, Ca y Fe.

Palabra clave: Corrosión; Hormigón; Residuos de neumáticos; Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

1. Introdução

O uso do concreto sem o adequado controle de qualidade, seja na fase de projeto, execução ou na sua utilização pode acarretar o aparecimento de várias manifestações patológicas estruturais, no caso do concreto armado, que é uma associação do concreto com o aço, as patologias afetam ambos os materiais, gerando problemas estéticos ou até mesmo comprometendo a segurança e funcionalidade da estrutura. Em estrutura de concreto armado, a corrosão da armadura é um problema que se deve ter atenção inicialmente na fase de concepção do projeto, uma vez que a corrosão pode comprometer a estabilidade da estrutura (Carolina et al., 2017). A expressão “corrosão do concreto armado” refere-se não só aos problemas da corrosão da armadura, mas também às condições de maior ou menor proteção da armadura pelo próprio concreto (Ribeiro, 2015).

A corrosão de armaduras é uma preocupação para profissionais de engenharia, construtores e estudiosos no assunto uma vez que, dentre as patologias encontradas no concreto armado é uma das mais frequentes que envolvem maiores riscos à segurança. Além disso, a corrosão tem se tornado um problema de custo econômico, pois são gastos bilhões de dólares em reparos e recuperações de estruturas de concreto armado devido a corrosão das barras de aço inseridas no concreto (Silva, 2010).

Os fatores que mais contribuem para manifestação da corrosão são deficiências de projeto, espessura de revestimento inferior ao que consta em normas, concretos com especificação inadequada, estrutura inserida em ambientes agressivos e falhas na execução do sistema estrutural. Além disso, a falta de cuidado na dosagem, transporte, adensamento e cura contribuem de forma bastante significativa para iniciação do processo corrosivo (Silva, 2010).

Os produtos desta corrosão geram tensões internas no concreto, que provocam fissuras, sequencialmente o lascamento e, em seguida, o destacamento da camada de revestimento, ficando as armaduras totalmente expostas comprometendo a estabilidade. As barras de aço inseridas no concreto são protegidas pela camada passivadora em virtude da alcalinidade do concreto, uma vez que seu pH é em torno de 13 (Silva, 2010).

Para melhorar o desempenho das propriedades do concreto, a utilização de adições minerais pozolânica, como o Metacaulim, tem sido uma grande escolha, compensando algumas limitações impostas pela aplicação do agregado leve, como o aumento da resistência à compressão (Rossignolo & Oliveira, 2007; Ribeiro et al., 2021). Essa adição mineral proporciona reatividade com o hidróxido de cálcio presente na pasta de cimento, efeito esse denominado de reação pozolânica (da Silva et al., 2020). Concluiu-se com o trabalho que a incorporação de metacaulim diminui a difusividade de cloretos, na medida em que essa adição mineral produz refinamento da estrutura de poros do concreto e também porque ela induz à formação de sal de Friedel, o que a torna um agente eficaz na prevenção da corrosão das armaduras em ambientes ricos em cloretos.

O efeito de enchimento de parciais de metacaulim reduz a porosidade e melhora a resistência à corrosão (Bu et al., 2016) e tem um papel importante na redução do risco de corrosão induzida por cloreto e no aumento da resistência ao cloreto do concreto devido à densificação da estrutura porosa do concreto, especialmente ITZ, bloqueando os poros capilares conectados e imobilização de íons cloreto (Meyer et al., 2022).

Segundo Figueiredo et al. (2014) além da ação química de fixação de cloretos na forma de sal de Friedel, o metacaulim também produz um mecanismo físico de proteção, uma vez que contribui para um refinamento de poros da pasta de cimento endurecida do concreto. Com o refinamento, os poros tornam-se menos interconectados e mais tortuosos, o que dificulta a penetração de cloretos. Isto se reflete em ganhos consideráveis em relação ao desempenho frente à corrosão das armaduras.

Em relação à corrosão, o uso de metacaulim em substituição parcial ao cimento Portland no teor de 10% ou como substituição de parte do agregado miúdo no teor de 20% (em massa), melhorou o comportamento à corrosão de argamassas. Este fenômeno foi principalmente atribuído a reação pozolânica e ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Entretanto, argamassas com 20% de substituição ao cimento e 30% de substituição da areia demandam o uso de grandes relações água/aglomerante real e isto provocou o aumento da porosidade total, no qual resultou na redução do efeito benéfico do metacaulim (Batis et al., 2005).

Diversas técnicas podem ser empregadas para avaliação e estudo da corrosão em concreto armado, e entre as mais utilizadas encontram-se as técnicas eletroquímicas.

Essas técnicas, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico e, por isso, apresentarem maior confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas e não acarretarem sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação; além de poderem ser utilizadas tanto em laboratório quanto em campo (D. V Ribeiro, 2015).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido (D. V Ribeiro, 2015).

2. Materiais e Métodos

O método utilizado para pesquisa é a Experimental, pois envolve qualquer tipo de experimento que auxilie no desenvolvimento da pesquisa. E o estudo se configura numa abordagem quantitativa, pois após a aplicação da pesquisa e de posse dos dados coletados, chega-se à última etapa do trabalho, que é a apresentação dos resultados obtidos. Eles são compostos por números, dados, quadros e gráficos, que vão mostrar os resultados de forma quantitativa (Novaes et al., 2019).

Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado o agregado miúdo proveniente da areia natural classificada como areia média e para o agregado graúdo utilizou-se a brita 1 com dimensão máxima característica de 19 mm, por ser uma granulometria utilizada nos canteiros de obras da região.

Os corpos-de-prova em concreto foram confeccionados utilizando cimento Portland CII Z-32, agregado miúdo de areia quartzosa oriunda do rio Mogi-Guaçu SP. O agregado graúdo utilizado foi de origem basáltica e classificado inicialmente como brita 1. O método da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) foi utilizado para determinar a dosagem do concreto e

após a caracterização dos agregados e do resíduo, primeiramente estipulou-se a resistência característica do concreto em $F_{ck}=25$ MPa, e utilizou-se o desvio padrão de 4,0, obtendo-se assim, uma resistência de dosagem $F_{cj}=32$ MPa.

Utilizando-se a curva de Abrams, estabeleceu-se a relação água/cimento em 0,50; chegando assim ao consumo de materiais necessários para a produção de 1m^3 de concreto (sem adição de borracha) sendo que a apresentação do traço ficou da seguinte forma: 1:2:1:0,60 (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo: relação água/cimento).

De acordo com a norma (ABNT NBR 5738, 2015), os corpos de prova foram moldados em moldes cilíndricos de diâmetro igual a 15 cm e altura de 30 cm.

Para o cálculo da quantidade de materiais para cada concreto, foi determinado o volume de concreto para um corpo de prova, pela equação do volume de um cilindro. O primeiro concreto, o concreto de referência, composto pelos elementos tradicionais do concreto que são cimento, água, areia e brita nas proporções correspondentes às do traço calculado.

Os corpos de prova foram moldados, sendo um de referência (sem adição de resíduo), outros com adição de (5% em resíduo de pneu, em relação ao agregado miúdo) e também foram moldados (5% e 15% em resíduo de pneu e 15% de metacaulim).

Os corpos de provas foram analisados através de medidas de espectroscopia de impedância, para verificar o potencial de corrosão. Para tanto as amostras em formato cilíndrico foram colocadas entre duas placas metálicas, de geometria cilíndrica recobridas com ouro, para o melhor contato elétrico entre a interface das amostras e os contatos elétricos.

A espectroscopia de impedância foi realizada utilizando o equipamento Novo Control Alpha-A acoplado ao acessório ZG4, que permitiu a realização das medidas de impedância com uma tensão de amplitude de 1,0V e um intervalo de frequência entre $1\mu\text{Hz}$ e 10MHz.

Para interpretar os espectros de impedância, normalmente aplica-se um circuito elétrico equivalente, através de softwares específicos. Os dados da espectroscopia de impedância foram modelados através do software EIS Spectrum Analyser que realiza a análise e simulação do espectro de impedância. Além disso, o software permite o controle do algoritmo de ajuste a ser utilizado, a função e o número máximo de interações, o que possibilita um ajuste robusto dos dados.

A escolha do circuito equivalente foi realizada levando em conta o número de componentes misturados além da amostra referência. Com isso, para amostra referência foi utilizado um circuito resistivo em série com um segundo circuito em paralelo composto por uma resistência R e um elemento de fase CPE . Para as demais amostras foi acrescentado mais um circuito paralelo R/CPE para cada elemento acrescentado, como resíduo de pneu e metacaulim.

As micrografias foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) Modelo EVO MA15 da marca Carl Zeiss em 10 KV e ampliação de 1000KX. A espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada com um espectrômetro da marca Oxford INCA Energy.

3. Resultados e Discussão

Para analisar o comportamento de corrosão das amostras examinadas, em primeiro lugar, é intrinsecamente exigido determinar os números de constantes de tempo para correlacionar com cada reação que está ocorrendo. Para entender o mecanismo de corrosão, é importante os números das constantes de tempo predominantes em cada sistema examinado. Em primeiro lugar, isso ajuda a determinar as reações que ocorrem em um sistema eletroquímico e selecionar um circuito elétrico equivalente e avaliar seus parâmetros. Estes contribuem para uma análise quantitativa e permitem a participação de cada elemento no mecanismo de corrosão (Y. A. Meyer et al., 2022).

Considerando as parcelas da Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE), existem três regiões distintas que definem o comportamento eletroquímico no concreto (Mohamed et al., 2015; Meyer et al., 2021). Em 10^5 Hz e $\sim 10^3$ Hz é a alta frequência descrevendo a resistência do eletrólito do concreto e entre as frequências $\sim 10^3$ Hz e $\sim 10^0$ Hz forma um segundo arco

(Ghorbani et al., 2018). Uma terceira região é caracterizada em baixa frequência, comumente inferior a 10^0 Hz (até a 10^{-2} Hz), que descreve as reações de interface entre a superfície da barra de aço com o eletrólito penetrado no concreto (pasta) com suas características (íons porosos, agregados e intermediários) (Osorio et al., 2009; Hu et al., 2022).

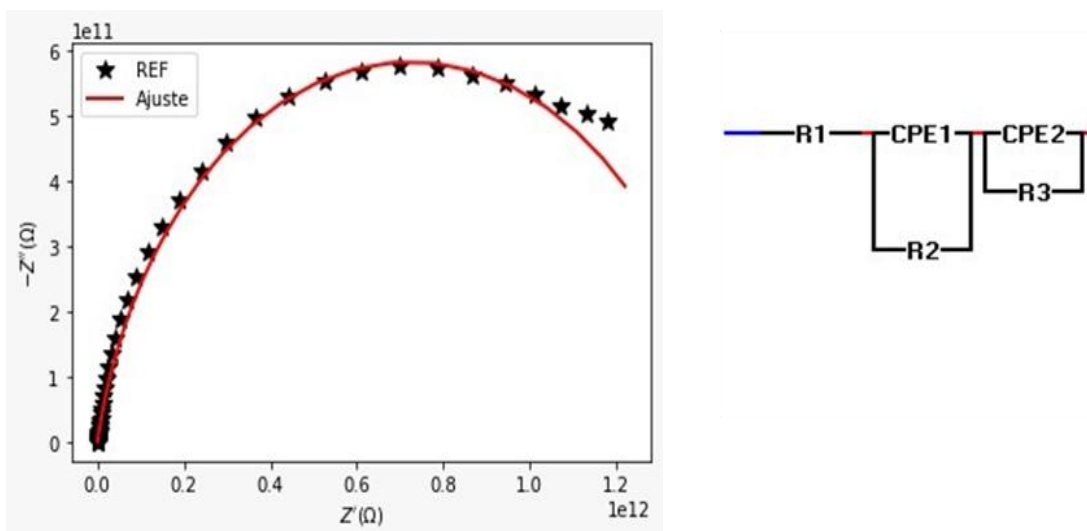
No formato Nyquist, os dados de impedância são gráficos no plano complexo, constituído de uma componente real (Z' - resistiva) e uma componente imaginária (Z'' - capacitiva). O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação de Argand ou Colo-Cole, consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) (Ribeiro, 2015).

As Figuras 1 e 2 mostram o diagrama de Nyquist típico, acompanhado do seu circuito equivalente de Randles para a amostra referência e a 15% de resíduo de pneu. Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal.

O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga (R_t), equivalente à resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão (Hope et al., 1986).

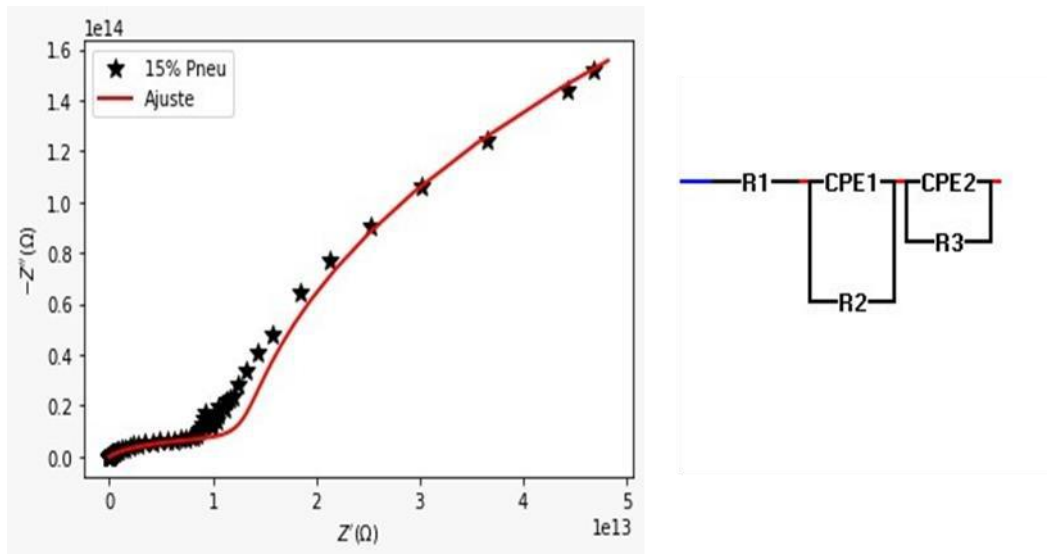
O circuito equivalente típico das Figuras 1 e 2 é proposto por Christensen et al. (2005) sendo que mostra a correlação entre o fenômeno de corrosão e o circuito equivalente e que é bastante aceita em diversas pesquisas. O diagrama equivalente, apresentado na Figura 10, está associado a uma resistência “offset aparente” (R_1) em série com a rede de concreto (R_2Q_2) e conectada, também em série com a rede do resíduo de pneu (R_3Q_3) (Ribeiro, 2015; Christensen et al., 2005).

Figura 1: No lado esquerdo é apresentado diagrama de Nyquist para a amostra referência, juntamente com o modelo ajustado. No lado direito é mostrado o circuito equivalente utilizado como modelo para o ajuste dos dados experimentais, em que R_1 , R_2 e R_3 são resistências e CPE1 e CPE2 são constantes de fase.



Fonte: Autores (2022).

Figura 2: No lado esquerdo é apresentado diagrama de Nyquist para a amostra com 15% de resíduo de pneu. No lado direito é mostrado o circuito equivalente utilizado como modelo para o ajuste dos dados experimentais, em que R1, R2 e R3 são resistências e CPE1 e CPE2 são constantes de fase.



Fonte: Autores (2022).

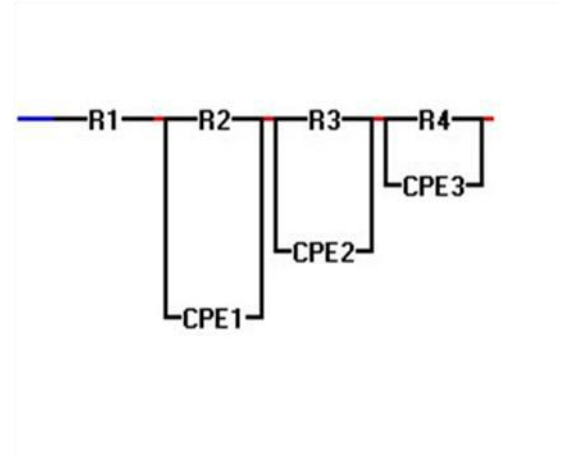
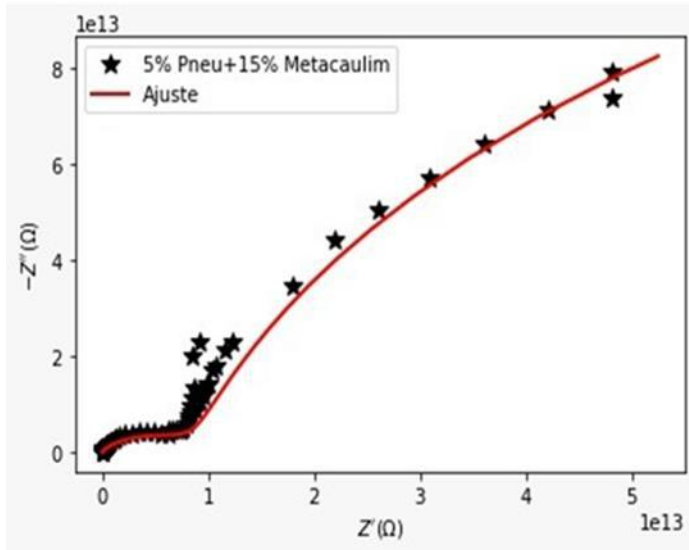
As Figuras 3 e 4 mostram um diagrama de Nyquist típico, acompanhado do seu circuito equivalente de Randles para a amostra com 5% de resíduo de pneu e 15% de metacaulim. . O diagrama equivalente, apresentado na Figura está associado a um resistor de contato (R_1) em série com a rede de concreto (R_2Q_2) e conectada, também em série com a rede do metacaulim (R_3Q_3) e com a rede do resíduo de pneu (R_4Q_4).

As reações pozolânicas resultam em mudanças na estrutura dos poros causadas pela redução do tamanho do grão, enquanto a obstrução de poros e vazios pelos grãos mais finos é chamado de efeito físico ou arquivador.

Isso significa que o melhoria da microestrutura da pasta do concreto não é causada somente a reações pozolânicas, mas também o efeito de enchimento das partículas mais finas.

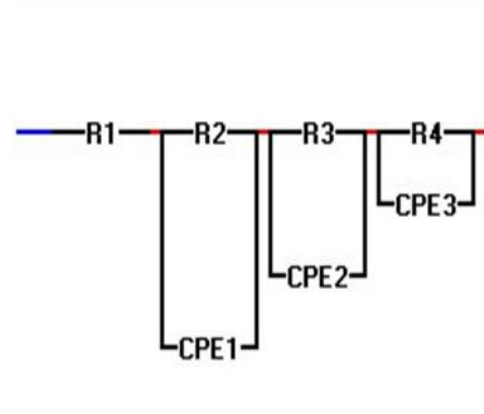
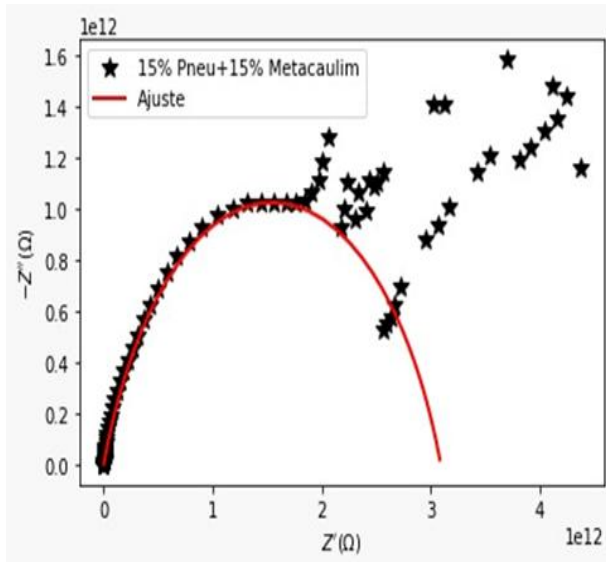
Esses dois efeitos melhoram a microestrutura de concreto por tornando-o mais denso, mais homogêneo, e uniforme, levando a melhorar suas propriedades, como força e durabilidade em comparação com a mistura simples. Segundo Hu et al. (2022) através de ensaios em laboratórios, já está comprovado que o Metacaulim evita o surgimento de patologias no concreto, reduz sensivelmente o risco de corrosão de armaduras através do fechamento dos poros do concreto.

Figura 3: No lado esquerdo é apresentado diagrama de Nyquist para a amostra com 5% de resíduo de pneu e 15% de Metacaulim. No lado direito é mostrado o circuito equivalente utilizado como modelo para o ajuste dos dados experimentais, em que R1, R2, R3 e R4 são resistências e CPE1, CPE2 e CPE3 são constantes de fase. O acréscimo de mais um circuito no modelo é devido a fase inserida devido a presença do Metacaulim.



Fonte: Autores (2022).

Figura 4: No lado esquerdo é apresentado diagrama de Nyquist para a amostra com 15% de resíduo de pneu e 15% de Metacaulim. No lado direito é mostrado o circuito equivalente utilizado como modelo para o ajuste dos dados experimentais, em que R1, R2, R3 e R4 são resistências e CPE1, CPE2 e CPE3 são constantes de fase. O acréscimo de mais um circuito no modelo é devido a fase inserida devido a presença do Metacaulim.



Fonte: Autores (2022).

No estudo da microestrutura do concreto, podemos investigar três fases e grande importância: agregado, matriz da pasta de cimento e uma interface bem definida entre estas, denominada interface pasta agregado ou Zona de Transição (ZT). A interface pasta agregado é um ponto importante no estudo da microestrutura do concreto, pois esta fase é o ponto fraco do concreto em relação as propriedades do concreto como por exemplo à resistência mecânica do concreto, e suas características e componentes são determinantes das características do concreto endurecido, em relação a resistência mecânica e a durabilidade.

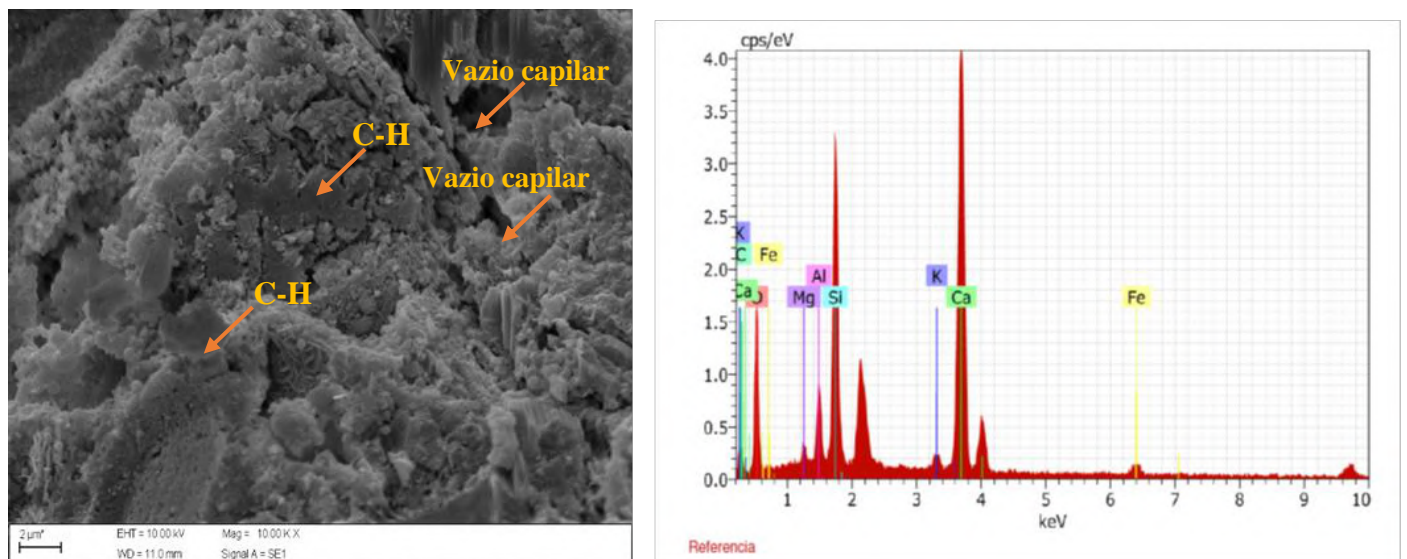
Na Figura 5 observa-se cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou (C-H) tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais denominado Portlandita. Representa 20 a 25% do volume de sólidos. Através da análise do EDS observa-se elementos como Mg, Al, Si, K, Ca e Fe que são os constituintes regulares da matriz de cimento.

Na Figura 6 observa-se poros espalhados aleatoriamente e cristais de Silicato de cálcio hidratado C-S-H na forma de “favos de mel” produtos da reação de hidratação da alita e da belita. A fase de C-S-H representa 50-60% da fase sólida de uma pasta de cimento bem hidratada, configurando a fase sólida mais representativa na determinação das propriedades da microestrutura (Mehta & Monteiro, 2014).

Na Figura 6 também mostra durante a hidratação do cimento, a presença de cristais de hidróxido de cálcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou C-H que formam cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais distintos. A morfologia dos cristais varia bastante, apresentando desde formas não definidas até pilhas de placas geometricamente bem definidas. A morfologia é afetada pelo espaço disponível, temperatura de hidratação e impurezas presentes no sistema. Observa-se a presença de vazios capilares ou porosidades no concreto que são espaços não ocupados pelo cimento ou pelos produtos de hidratação. O volume e o tamanho deles dependem do fator água/cimento e do grau de hidratação do cimento. Não é a porosidade total, mas distribuição do tamanho dos poros que controla a resistência, a permeabilidade e variação de tamanho de uma pasta endurecida. Os poros grandes influenciam mais a resistência à compressão e a permeabilidade; os poros pequenos influenciam a retração por secagem e a fluência (Mehta & Monteiro, 2014).

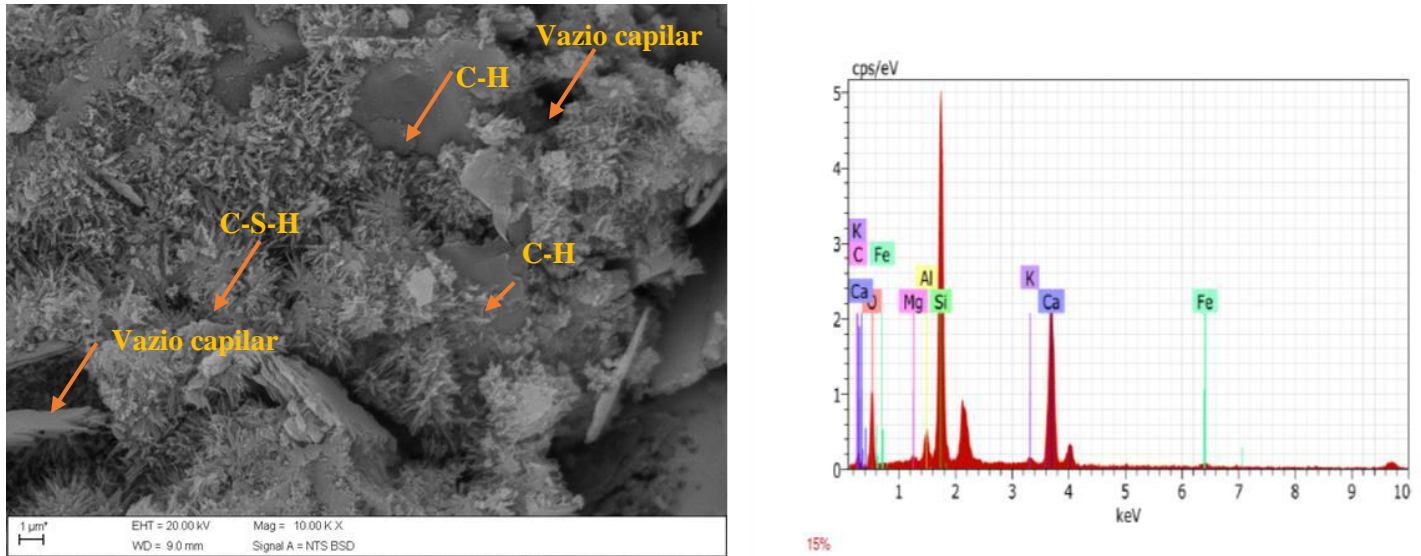
Através da análise do EDS observa-se elementos como Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, O e C que são os constituintes regulares da matriz de cimento.

Figura 5: No lado direito é apresentada a Micrografia da região onde foi realizado o EDS para identificar a distribuição dos elementos que compõe a amostra de referência e do lado direito as frações dos elementos localizados através do EDS da amostra.



Fonte: Autores (2022).

Figura 6: No lado direito é apresentada a Micrografia da região onde foi realizado o EDS para identificar a distribuição dos elementos que compõe a amostra com 15% de resíduo de pneu e do lado direito as frações dos elementos localizados através do EDS da amostra.



Fonte: Autores (2022).

Na Figura 7 através da análise do EDS observa-se elementos como Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Na, C e O que são os constituintes regulares da matriz de cimento e o Mn que é o elemento constituinte do resíduo do pneu no concreto. Segundo estudo realizado por Bertollo et al. (2002), os pneus são classificados como Classe II A – não inertes, por apresentarem teores de metais (zinco e manganês) no extrato solubilizado superiores aos padrões estabelecidos pela NBR 10.004/2004 (Criscuolo, 2017).

Na Figura observa-se também uma zona de transição interfacial (ZTI) entre o pneu e a pasta. Antes que qualquer trabalho sistemático seja feito para aperfeiçoar a microestrutura da matriz de cimento, visando a melhoria das propriedades do concreto, devem ser priorizados estudos que abordem a melhoria da microestrutura da zona de transição interfacial que existe entre o agregado e a matriz de cimento, uma vez que muitas propriedades importantes do concreto são significativamente influenciadas pelas características dessa zona de transição (Rossignolo & Oliveira, 2007).

Na ZIT, a estrutura da pasta de cimento é diferente da pasta a granel em termos de morfologia, composição e densidade. Em comparação com a pasta a granel, a ITZ possui menos cimento não hidratado, menos C-S-H, cristais grandes de hidróxido de cálcio, maior concentração de etringita e maior porosidade (menor densidade). Como na pasta a granel, os íons cálcio, sulfato, hidroxila e aluminato são produzidos pela dissolução de compostos de sulfato de cálcio e aluminato de cálcio. Esses íons se combinam para formar etringita e hidróxido de cálcio, que, devido à alta relação a/c, tornam-se maiores nas proximidades do agregado resultando em uma estrutura mais porosa do que na pasta de cimento a granel ou matriz sem espuma (Mehta & Monteiro, 2014).

Diversas pesquisas apresentam a forte relação existente entre a espessura e a qualidade da zona de transição interfacial e algumas propriedades dos concretos, tais como resistência mecânica, módulo de deformação, mecanismo de propagação de fissuras e permeabilidade de agentes agressivos nos concretos, justificando, assim, a grande importância do estudo da zona de transição interfacial agregado-matriz dos concretos (Rossignolo & Oliveira, 2007).

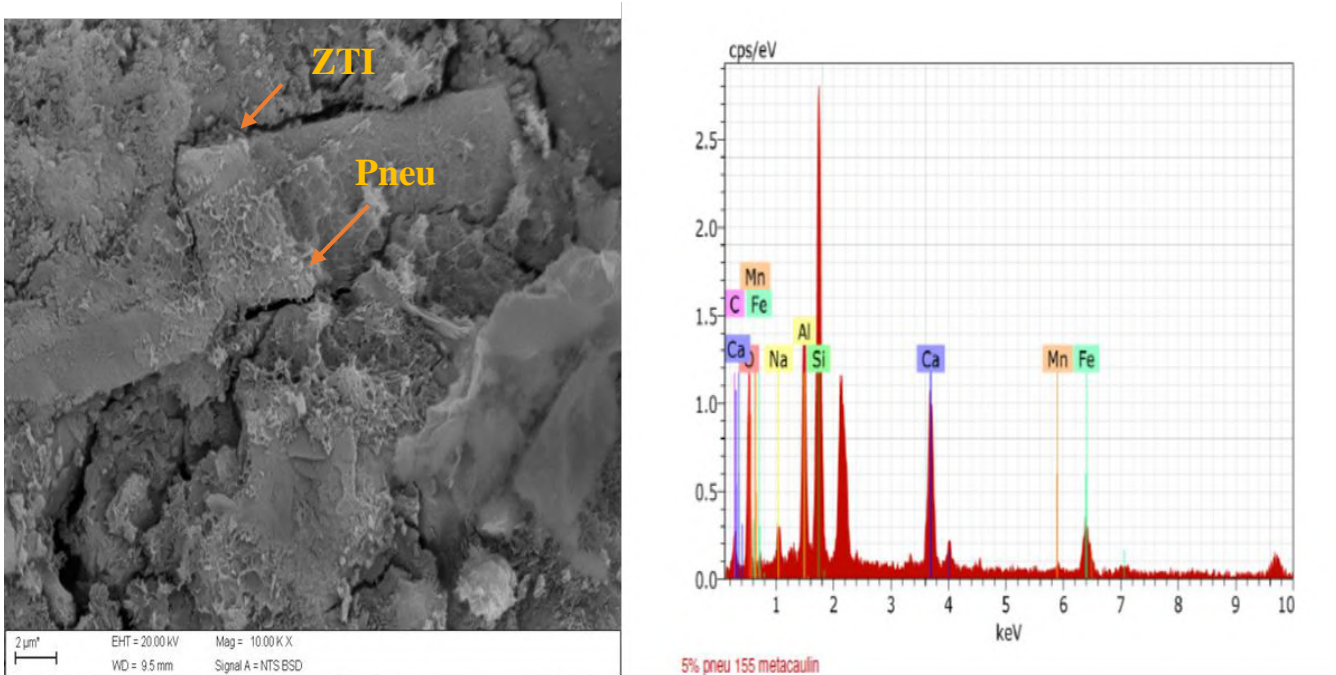
Algumas pesquisas apresentam resultados demonstrando que a adição de material pozzolânico é capaz de produzir uma significativa redução da espessura da zona de transição agregado-matriz, além da densificação dessa região, contribuindo, dessa forma, para a melhoria do desempenho das propriedades relativas à resistência mecânica e à durabilidade dos concretos.

Segundo Dehwah (2012), o emprego de materiais pozolânicos em substituição ao cimento aumenta a resistência à corrosão principalmente pelo fato de diminuir a absorção de água e aumentar a resistividade do concreto.

Na Figura 8 observa-se também cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou (C-H) tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais denominado Portlandita. Também se observa a formação de cristais grandes e volumosos em forma de agulhas de trissulfoaluminato de cálcio que se intertravam e prendem muita água chamado de Etringita. A Etringita é formada pela hidratação dos Aluminatos após o início da hidratação sendo responsáveis pelo fenômeno da pega e desenvolvimento da resistência inicial. Após alguns dias, dependendo da proporção alumina-sulfato do cimento Portland, a etringita pode tornar-se instável e decompor-se para formar o monossulfato hidratado, que é uma forma mais estável.

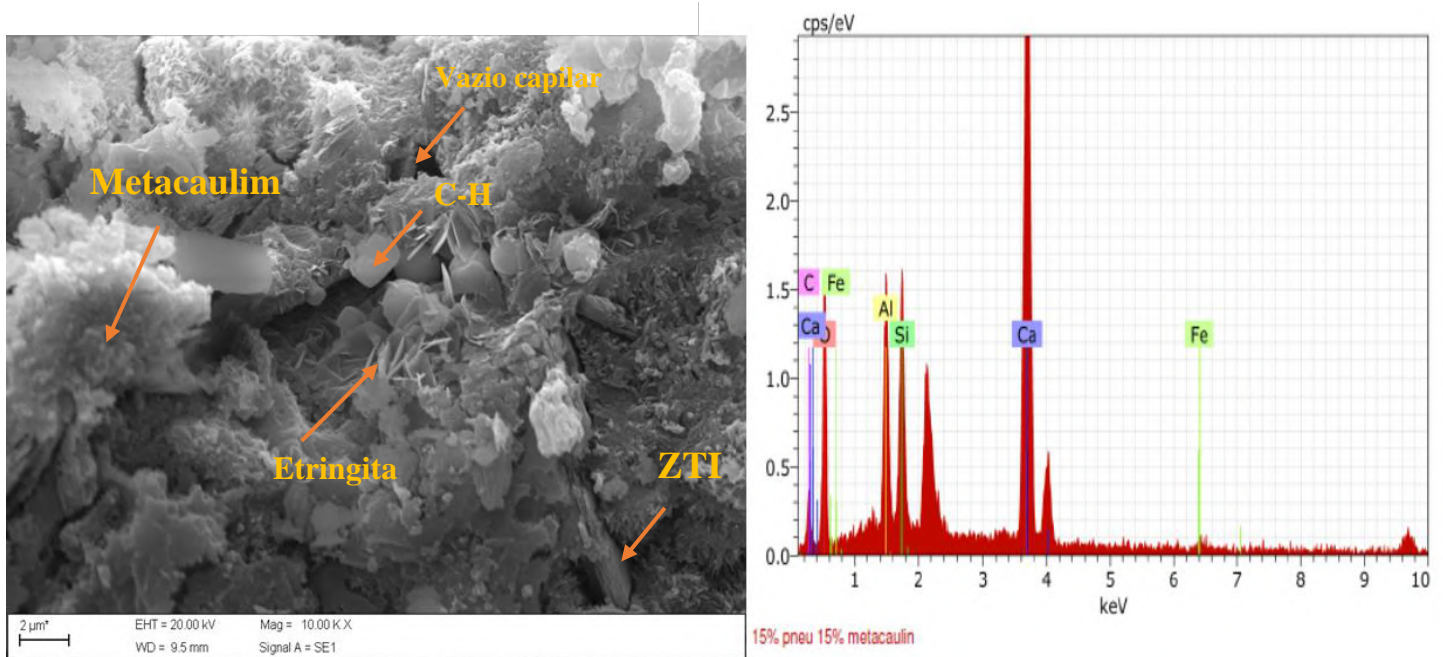
Na Figura 8 mostra que o formato das partículas de metacaulim apresentam-se em placas lamelares não uniformes estruturadas em camadas. Segundo Mota (2016), a morfologia das partículas de metacaulim ocorre em forma de placas lamelares não uniformes estruturadas em camadas, cujas espessuras das unidades são de aproximadamente 7,2 Å. Essas unidades são mantidas unidas por pontes de hidrogênio entre as camadas, de modo que o mineral não é disperso em água. Suas partículas são muito pequenas, com dimensões máximas laterais entre 0,3 µm e 4,0 µm e espessura entre 0,05 µm e 2 µm. O metacaulim possui tamanho das partículas entre 0,2 a 15 µm e sua área específica encontra-se em valores maiores que 12.000 m²/Kg.

Figura 7: No lado direito é apresentada a Micrografia da região onde foi realizado o EDS para identificar a distribuição dos elementos que compõe a amostra com 5% de resíduo de pneu e 15% de metacaulim e do lado direito as frações dos elementos localizados através do EDS da amostra.



Fonte: Autores (2022).

Figura 8: No lado direito é apresentada a Micrografia da região onde foi realizado o EDS para identificar a distribuição dos elementos que compõe a amostra com 15% de resíduo de pneu e 15% de metacaulim e do lado direito as frações dos elementos localizados através do EDS da amostra.



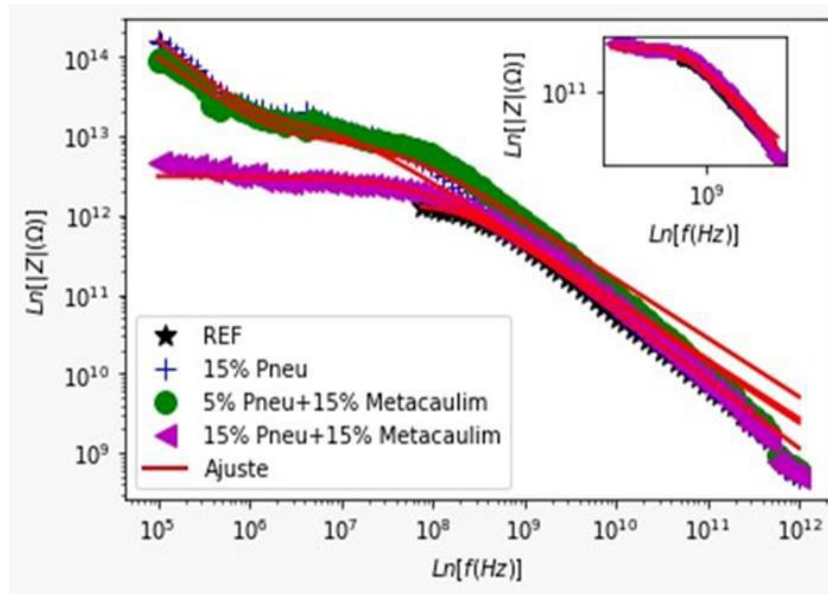
Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 9 mostra os diagramas de Bode, afirma-se brevemente que esses diagramas são um gráfico de coordenadas semilogarítmicas da função de transferência de um sistema linear invariante no tempo versus frequência.

No diagrama de Bode distingue-se claramente a três regiões: região de alta frequência caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média, que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo, conforme mostrado na Figura 9 e, finalmente, a região de baixa frequência (10^0 Hz and 10^{-2} Hz), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada.

A partir do diagrama de bode, observa-se que a resistividade elétrica diminui com o aumento em frequência. Isso indica que as amostras estão agindo como um capacitor de cargas dentro dele.

Figura 9: Diagrama de Bode para a amostra com resíduo de pneu e Metacaulim. A legenda da figura indica os símbolos e cores das diferentes amostras e o ajuste do modelo dos circuitos equivalentes apresentados da Figura 1 à Figura 4. No diagrama é possível verificar a mudança de inclinação das curvas, indicando as diferentes fases presentes nas amostras.



Fonte: Autores (2022).

4. Conclusão

Este trabalho monitorou a corrosão do concreto com resíduo de pneu e metacaulim utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e realizou micrografias das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). Foram moldados corpos de prova de concreto, sendo um de referência outros com adição de 5% em resíduo de pneu, em relação ao agregado miúdo e 5% e 15% em resíduo de pneu e 15% de metacaulim. Resumidamente os resultados encontrados foram:

Amostra referência e a 15% de resíduo de pneu: O circuito equivalente típico proposto por Christensen et al. (2005) propuseram uma correlação entre o fenômeno de corrosão e o circuito equivalente e que é bastante aceita em diversas pesquisas.

Os resultados da micrografia e EDS da amostra referência apresentou cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou (C-H) e 20 a 25% do volume de sólidos. Para a amostra com 15% de resíduo de pneu observou-se poros espalhados aleatoriamente e cristais de Silicato de cálcio hidratado C-S-H na forma de “favos de mel” produtos da reação de hidratação da alita e da belita, representando 50-60% da fase sólida de uma pasta de cimento bem hidratada. Já a análise do EDS das amostras de referência e a de 15% de resíduo de pneu observa-se elementos como Mg, Al, Si, K, Ca e Fe que são os constituintes regulares da matriz de cimento.

Amostra com 5% de resíduo de pneu e 15% de metacaulim: apresentaram menores valores de potencial e concluiu-se que as reações pozolânicas não é um fator delimitador outra característica importante é o melhor empacotamento de partículas da mistura resultando um efeito físico ou arquivador. Este melhor empacotamento de partículas na mistura juntamente com a reação pozolânica melhoram a microestrutura do concreto tornando-o mais denso, mais homogêneo, e uniforme, levando a melhorar suas propriedades, como força e durabilidade em comparação com a mistura simples. Para sugestões de trabalhos futuros sugere-se investigar a microestrutura e relacioná-las com as propriedades físicas e mecânicas do concreto convencional. Também desenvolver estudo, utilizando os mesmos teores de metacaulim, com monitoramento do concreto para várias idades, correlacionando a carbonatação com outros parâmetros de durabilidade assim como resistividade elétrica do concreto.

Referências

- ABNT NBR 5738. (2015). ABNT NBR 5738: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova (Concrete - Procedure for molding and curing concrete test specimens) [in Portuguese]. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 1–12.
- Batis, G., Kouloumbi, N., & Pantazopoulou, P. (2005). Corrosion protection of steel in pumice lightweight mortar by coatings. *Cement and Concrete Composites*, 27(2), 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.015>
- Bu, Y., Du, J., Guo, S., Liu, H., & Huang, C. (2016). Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin. *Construction and Building Materials*, 112, 39–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.173>
- Carolina, A. N. A., Nadalini, V., & Bispo, A. D. E. O. (2017). *Xix Cobreap - Congresso Brasileiro De Engenharia De Avaliações E Perícias*. 1–26.
- Christensen, B., Coverdale, T., Olson, R., Ford, S., Garboczi, E. J., Jennings, H., & Mason, T. (2005). Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 2789–2804. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x>
- da Silva, L. R. R., da Silva, J. A., Francisco, M. B., Ribeiro, V. A., de Souza, M. H. B., Capellato, P., Souza, M. A., Dos Santos, V. C., Gonçalves, P. C., & Melo, M. de L. N. M. (2020). Polymeric waste from recycling refrigerators as an aggregate for self-compacting concrete. *Sustainability (Switzerland)*, 12(20), 1–19. <https://doi.org/10.3390/su12208731>
- Dehwah, H. A. F. (2012). Corrosion resistance of self-compacting concrete incorporating quarry dust powder, silica fume and fly ash. *Construction and Building Materials*, 37, 277–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.078>
- Figueiredo, C. P., Santos, F. B., Cascudo, O., Carasek, H., Cachim, P., & Velosa, A. (2014). The role of metakaolin in the protection of concrete against the deleterious action of chlorides O papel do metacaulim na proteção dos concretos contra a ação deletéria de cloretos. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 7(4), 685–708.
- Ghorbani, S., Taji, I., Tavakkolizadeh, M., Davodi, A., & de Brito, J. (2018). Improving corrosion resistance of steel rebars in concrete with marble and granite waste dust as partial cement replacement. *Construction and Building Materials*, 185, 110–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.066>
- Hope, B. B., Page, J. A., & Ip, A. K. C. (1986). Corrosion rates of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, 16(5), 771–781. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90051-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90051-7)
- Hu, J. Y., Zhang, S. S., Chen, E., & Li, W. G. (2022). A review on corrosion detection and protection of existing reinforced concrete (RC) structures. *Construction and Building Materials*, 325, 126718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126718>
- Mehta, P., & Monteiro, P. (2014). *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*.
- Meyer, Y. A., Menezes, I., Bonatti, R. S., Bortolozzo, A. D., & Osório, W. R. (2022). EIS Investigation of the Corrosion Behavior of Steel Bars Embedded into Modified Concretes with Eggshell Contents. *Metals*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/met12030417>
- Meyer, Y. A., Menezes, I., Bonatti, R. S., Bortolozzo, A. D., & Riuper, W. (2022). *EIS Investigation of the Corrosion Behavior of Steel Bars Embedded into Modified Concretes with Eggshell Contents*.
- Meyer, Y., Bonatti, R., Bortolozzo, A., & Osório, W. (2021). Electrochemical behavior and compressive strength of Al-Cu/xCu composites in NaCl solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04890-x>
- Mohamed, I., Aliabdo, A., & Diab, A. (2015). Corrosion behaviour of reinforced steel in concrete with ground limestone partial cement replacement. *Magazine of Concrete Research*, 67, 1–15. <https://doi.org/10.1680/mac.14.00156>
- Mota, J. M. F., De Oliveira, R. A., & Carneiro, A. M. P. (2016). Durabilidade de argamassas com adição de metacaulim para reforço de alvenaria. *Revista Materia*, 21(4), 1105–1116. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160004.0101>
- Novaes, A. H., Duarte, F., Riveiro, L. O., & Santos, T. E. (2019). Metodologia Científica Teoria e aplicação na educação a distância. In *Petrolina - PE Universidade Federal do Vale do São Francisco* (Vol. 53, Issue 9). <http://portais.univasf.edu.br/dacc/noticias/livro-univasf/metodologia-cientifica-teoria-e-aplicacao-na-educacao-a-distancia.pdf>
- Osorio, W., Peixoto, L., & Garcia, A. (2009). Electrochemical corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel in a 0.5 M NaCl solution. *Materials and Corrosion*, 61, 407–411. <https://doi.org/10.1002/maco.200905420>
- Ribeiro, V. A. dos S., Werdine, D., Barbosa, L. F., Oliveira, A. F., & Santana, L. P. (2021). Investigação das propriedades do concreto convencional com adição de resíduos de pneu e metacaulim. *Research, Society and Development*, 10(5), e2410514463. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i5.14463>
- Ribeiro, D. V. (2015). Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. *RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal*, 8(4).
- Rodrigo Gottschall Criscuolo. (2017). *Análise do ciclo de disposição final de pneus em Rio Claro*. Universidade Estadual Paulista.
- Rosignolo, J. A., & Oliveira, I. L. (2007). Efeito do metacaulim nas propriedades do concreto leve estrutural. *Acta Scientiarum. Technology*, 29(1). <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v29i1.87>
- Silva, E. P. DA. (2010). *Avaliação de Potencial de Corrosão de Concretos Estruturais Submetidos a Ensaio de Corrosão Acelerado*. [http://www.deecc.ufc.br/Download/Projeto_de_Graduacao/2010/Edvaldo_Silva_Avaliacao de Potencial de Corrosao de Concretos Estruturais Submetidos a Ensaio de Corrosao Acelerado.pdf](http://www.deecc.ufc.br/Download/Projeto_de_Graduacao/2010/Edvaldo_Silva_Avaliacao%20de%20Potencial%20de%20Corrosao%20de%20Concretos%20Estruturais%20Submetidos%20a%20Ensaio%20de%20Corrosao%20Acelerado.pdf)