

## **Avaliação por impedância eletroquímica da resistência ao transporte de íons sulfato em argamassas armadas contendo resíduos da geração termelétrica**

### **Evaluation by electrochemical impedance of resistance to the transport of sulfate ions in cemented mortars containing residues of thermoelectric generation**

DOI:10.34117/bjdv7n11-208

Recebimento dos originais: 12/10/2021

Aceitação para publicação: 13/11/2021

#### **Daniele Ferreira Lopes**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Pelotas

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 1- Centro, Pelotas – RS, CEP 96010-610

E-mail: epdaniele@gmail.com

#### **Luciana Machado Rodrigues**

Doutora em Engenharia

Instituição: Universidade Federal do Pampa

Endereço: Av. Maria Anunciação Gomes de Godoy, 1650 – Bairro Malafaia, Bagé – RS, CEP 96413-172

E-mail: luciana.rodrigues@unipampa.edu.br

#### **Sabrina Neves da Silva**

Doutora em Engenharia

Universidade Federal do Pampa

Endereço: Av. Maria Anunciação Gomes de Godoy, 1650 – Bairro Malafaia, Bagé – RS, CEP 96413-172

E-mail: sabrinasilva@unipampa.edu.br

#### **RESUMO**

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é amplamente utilizada para determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito em sistemas eletroquímicos. Para os sistemas aço/argamassa, a partir dos resultados de EIE, é possível obter informações sobre parâmetros como a presença de filmes superficiais, características microestruturais, corrosão e fenômenos de transporte iônico. Neste trabalho, determinou-se a influência da substituição parcial de cimento Portland por resíduos da geração termoelétrica, em argamassa armada, na resistência ao transporte de íons sulfato por EIE. A morfologia da corrosão foi analisada por microscopia. Os ensaios foram realizados durante 90 dias e foram comparados com uma argamassa de referência. Foi demonstrado que o corpo de prova contendo cinza volante apresentou maior resistência ao transporte iônico, indicando ser este um substituto adequado para prolongar a vida útil de estruturas de argamassa armada em atmosferas agressivas.

**Palavras-chave:** Corrosão, Argamassa armada, Espectroscopia de impedância eletroquímica, Resíduos.

## ABSTRACT

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is widely used to determine the contribution of individual electrode or electrolyte processes in electrochemical systems. For the steel/mortar system, based on the EIS results, it is possible to obtain information about parameters such as the presence of surface films, microstructural characteristics, corrosion process and ionic transport. In this work were evaluated, by EIS, the sulfate ion transport resistance in mortars containing thermoelectric generation residues as partial Portland cement substitute. The corrosion morphology was analyzed by microscopy. The tests were performed during 90 days and the results were compared with reference specimen. It was demonstrated that the mortar containing fly ash showed greater resistance to ionic transport, indicating that this is an appropriate substitute to prolong the useful life of reinforced mortar structures in aggressive atmospheres.

**Keywords:** Corrosion, Reinforced mortar, Electrochemical impedance Spectroscopy, Residues.

## 1 INTRODUÇÃO

Entende-se como argamassa armada o material de construção resultante da união da argamassa simples e de barras de aço, envolvidas por esta, com aderência entre os dois materiais, de tal maneira que resistam ambos aos esforços a que forem submetidos [1].

Em atmosferas urbanas e industriais, as armaduras de argamassa ficam expostas ao efeito conjunto de agentes ambientais agressivos (deletérios) como a umidade relativa do ar, gases nocivos e íons dissolvidos. Essa informação é confirmada ao se analisar o número elevado de reconstruções e/ou reparos nas construções decorrentes de falhas prematuras. A diminuição na durabilidade de uma estrutura gera outro problema ambiental devido ao desperdício de matérias-primas, ao aumento de resíduos gerados e o maior consumo de energia e recursos naturais [2].

A corrosão das armaduras é a forma mais frequente de deterioração de estruturas de argamassa armada comprometendo-as tanto do ponto de vista estético quanto do ponto de vista da segurança. Trata-se de um processo eletroquímico, causado pelas diferenças nas concentrações de íons dissolvidos, tais como cloretos e sulfatos, fazendo com que haja perda de volume do material, gerando produtos de corrosão, e conseqüentemente, redução de capacidade de suportar cargas [3,4].

Os produtos de corrosão geram um campo de tensões interno, localizados na interface entre o aço e a argamassa que, em função da sua magnitude, leva a formação de fissuras que se propagam em direção às faces de argamassa expostas à atmosfera [5].

Nesse contexto, propor alternativas que prolonguem a vida útil das estruturas e minimizem o impacto ambiental gerado por sua cadeia produtiva é, um desafio para os pesquisadores e alvo de pesquisas relacionadas ao setor da construção civil [6-8].

Resíduos com características pozolânica incorporados a argamassas cimentícias, em geral, conferem melhorias significativas nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Em pesquisas preliminares foi demonstrado que os resíduos da geração termoelétrica como as cinzas leves (CV) e o subproduto da FGD (SP), materiais em geral estocados a céu aberto, podem ser reutilizados como substitutos parciais do cimento Portland para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a resistência à corrosão [9,10].

Os resíduos minerais minimizam as taxas de corrosão pela formação de uma barreira ou filme na superfície metálica e pelo aumento do caminho de difusão dos agentes agressivos devido à diminuição da porosidade conferida pelo resíduo [11,12].

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é amplamente utilizada para determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito em sistemas eletroquímicos. Para o sistema aço/argamassa, a partir dos resultados de EIE, é possível obter informações sobre parâmetros como a presença de filmes superficiais, características microestruturais da argamassa, corrosão e fenômenos de transporte iônico [13].

Em síntese, a EIE parte do pressuposto que um circuito elétrico pode representar o comportamento do aço embutido na argamassa. Um espectro de impedância pode ser analisado com base em um diagrama Nyquist o qual 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 *versus* 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) [14].

Com base no exposto acima, pode-se relacionar a condutividade efetiva das amostras ( $\sigma_{ef}$ ) com a resistência ao transporte iônico no volume de material ( $R_{bulk}$ ). A  $R_{bulk}$  obtém-se da interseção da curva de impedância com a abcissa do diagrama de Nyquist. A equação 1 mostra a relação entre  $R_{bulk}$  e a  $\sigma_{ef}$  [15].

$$\sigma_{ef} = \frac{L}{R_{bulk} \cdot A} \quad (1)$$

Onde, L = comprimento da amostra (m);  
 $R_{bulk}$  = Resistência de bulk ( $\Omega$ );  
A = área transversal do corpo de prova ( $m^2$ ).

Assim, neste trabalho avaliou-se, a resistência ao transporte de íons sulfato em argamassas armadas com e sem resíduos (CV e SP) e determinou-se a condutividade efetiva em diferentes tempos de imersão. A morfologia da corrosão foi analisada por microscopia.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS RESÍDUOS, PREPARO DOS CORPOS DE PROVA E ENSAIOS MECÂNICOS

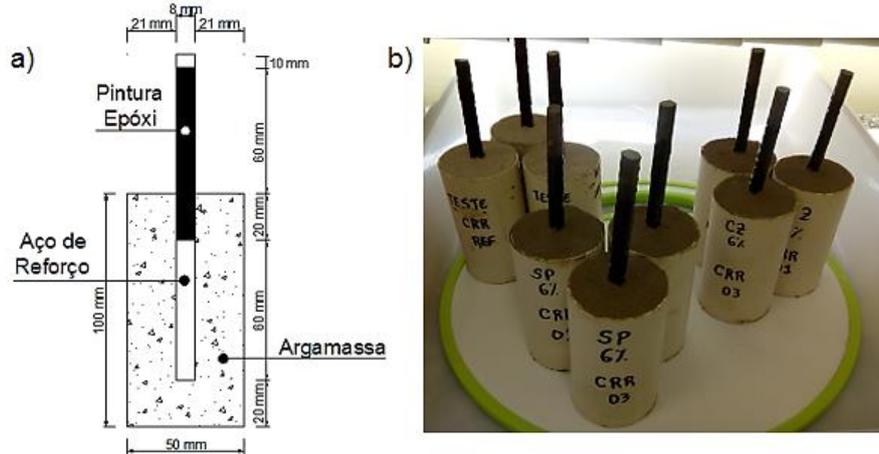
A metodologia da caracterização morfológica e química dos resíduos utilizados neste estudo bem como a metodologia de preparo dos corpos de prova e o resultado dos ensaios mecânicos estão detalhadamente descritos em [16].

### 2.2 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os corpos de prova foram confeccionados utilizando cimento Portland CP IV-32 RS, agregado miúdo de areia quartzosa e resíduos da geração termelétrica que foram incorporados à massa do cimento. O traço utilizado foi 1:3:0,48 (cimento; agregado miúdo; relação água/cimento) de acordo com a ABNT NBR:7215 [17].

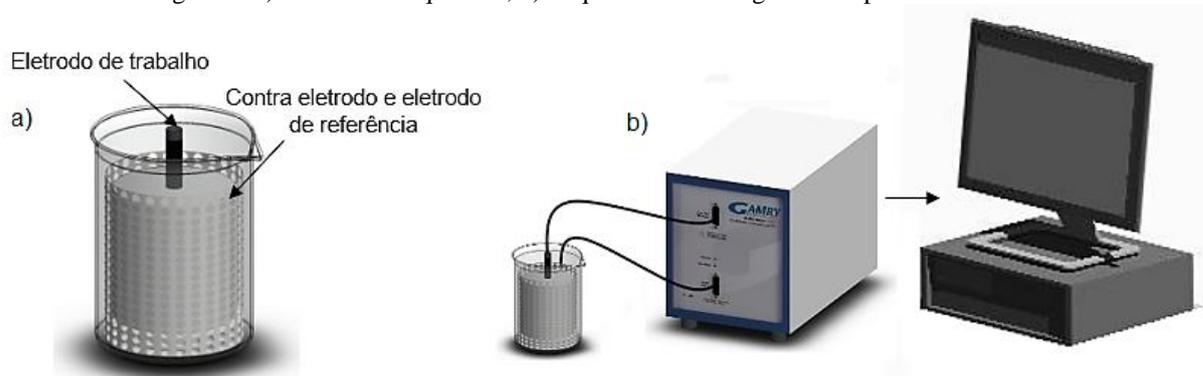
Os corpos de prova foram moldados na forma cilíndrica de 50x100mm e foram armados com barra de 8 mm de aço CA-50. As barras de aço foram pintadas com tinta epóxi para evitar a corrosão entre a interface exposta e embutida ficando uma área de 15,60  $cm^2$  sem ser pintada. A Figura 1 apresenta o desenho esquemático do corpo de prova com a barra metálica (1a) e os corpos de prova nos moldes (1b).

Figura 1. a) Desenho esquemático do corpo de prova com barra metálica. b) corpos de prova nos moldes



Na montagem da célula eletroquímica, optou-se por utilizar como contra-eletródo e eletródo de referência o aço inox 304 em forma de tela. Conectou-se o aço embutido na argamassa ao terminal do eletródo de trabalho enquanto que o aço inox 304 foi ligado em curto-circuito aos terminais do contra eletródo e eletródo de referência do potenciostato conforme mostra a Figura 2.

Figura 2. a) Célula eletroquímica; b) Esquema de montagem do experimento



Aplicou-se uma amplitude de 10 mV na faixa de frequência de  $10^6$  Hz até  $10^{-3}$  Hz medido no potencial de corrosão. O equipamento utilizado foi o Potenciostato/Galvanostato da marca Gamry Reference 3000.

Visando simular uma atmosfera industrial de região carbonífera, local do estudo, optou-se por realizar as medidas em solução contendo 5% em massa de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Os corpos permaneceram imersos na solução e, a cada 30 dias, a solução foi substituída.

Os ensaios foram realizados a 25°C em condições aeradas e em triplicata.

### 2.3 ANÁLISE MICROSCÓPICA E DA VARIAÇÃO DIAMETRAL

A análise morfológica foi realizada em Microscópio Estereoscópico da marca Motic modelo binocular em diferentes magnificações.

A medição da variação do diâmetro das barras foi realizada em 3 pontos distintos em que se observou formação de incrustação ou perda de espessura utilizando-se um paquímetro universal 12”.

### 3 RESULTADOSE DISCUSSÃO

Sabe-se que mineralogicamente, a CV contém mulita, sílica (principalmente) e hematita e foi caracterizada como material amorfo (71%) com diâmetro médio de 42,19  $\mu\text{m}$ . O SP é 63% amorfo, rico em sulfato de cálcio com diâmetro médio de 17,8  $\mu\text{m}$ . Na CV foram observadas partículas esféricas com diâmetro micrométrico enquanto que no SP observou-se partículas aglomeradas com morfologia variada, como mostra a Figura 3a e 3b.

Figura 3a. Micrografia da CV

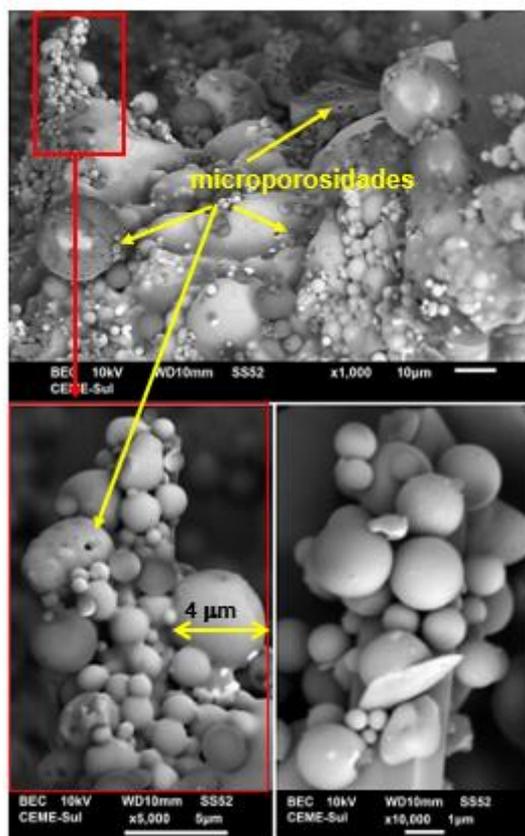
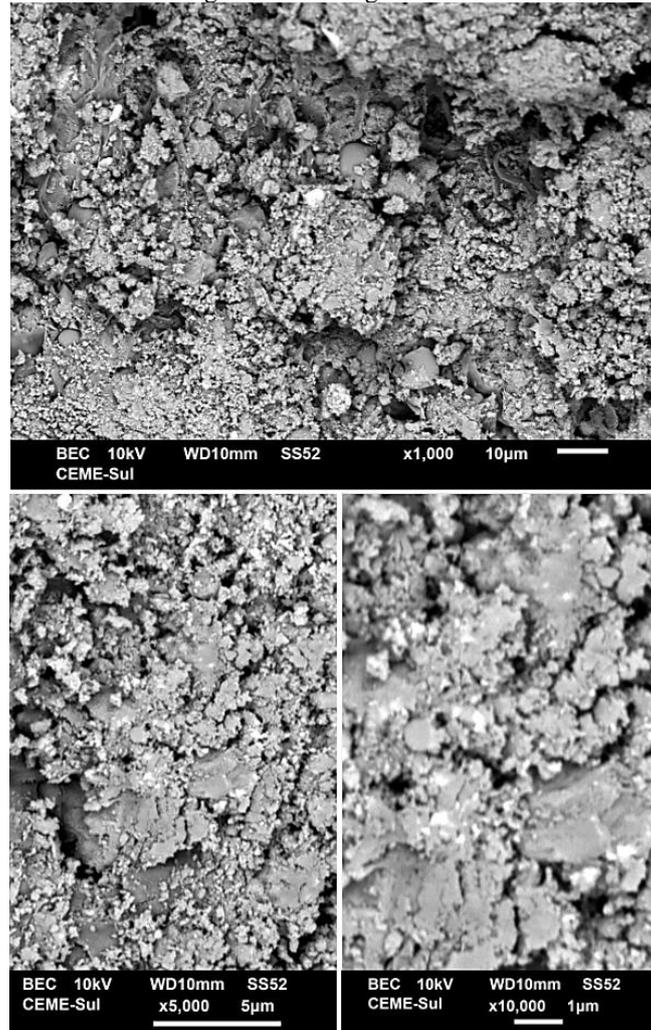


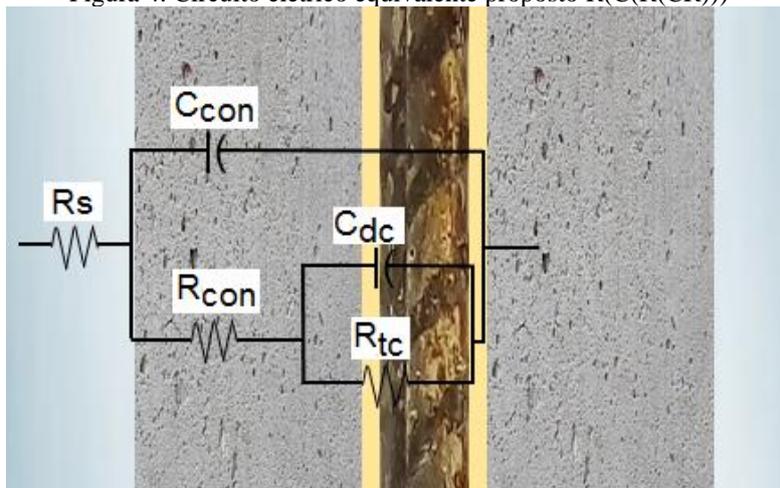
Figura 3b. Micrografia do SP



Conforme os resultados mostrados em [16,18] verificou-se que a substituição parcial de 6% em massa (m/m) de CV e SP melhora o desempenho das argamassas quanto a resistência à compressão axial. A absorção de água por capilaridade diminuiu nas argamassas contendo e 6% (m/m) de CV. Por esse motivo, as medidas de EIE foram realizadas nas argamassas contendo a concentração de resíduos supracitada.

Para as medidas de EIE, utilizou-se o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 4 baseado no modelo proposto por [19]. Os elementos do circuito consistem em três resistências e dois elementos capacitivos sendo  $R_s$  a resistência da solução contida nos poros da argamassa,  $R_{con}$  a resistência do concreto e  $R_{tc}$  a resistência a transferência de cargas.  $C_{dc}$  e  $C_{con}$  representam a capacitância da dupla camada e do concreto, respectivamente.

Figura 4. Circuito elétrico equivalente proposto R(C(R(CR)))



A Figura 5 apresenta os diagramas de Nyquist em diferentes tempos. A área destacada em azul está em *zoom* como *insert* em cada diagrama. Para cada condição, indicou-se  $R_{bulk}$ . Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Figura 5. Diagrama de Nyquist onde RFEI (●), CZ (◆) e SP (▲) medidos nos tempos de 0, 20 e 90 dias em solução 5%  $Na_2SO_4$  a 25°C. As setas indicam os pontos de  $R_{bulk}$

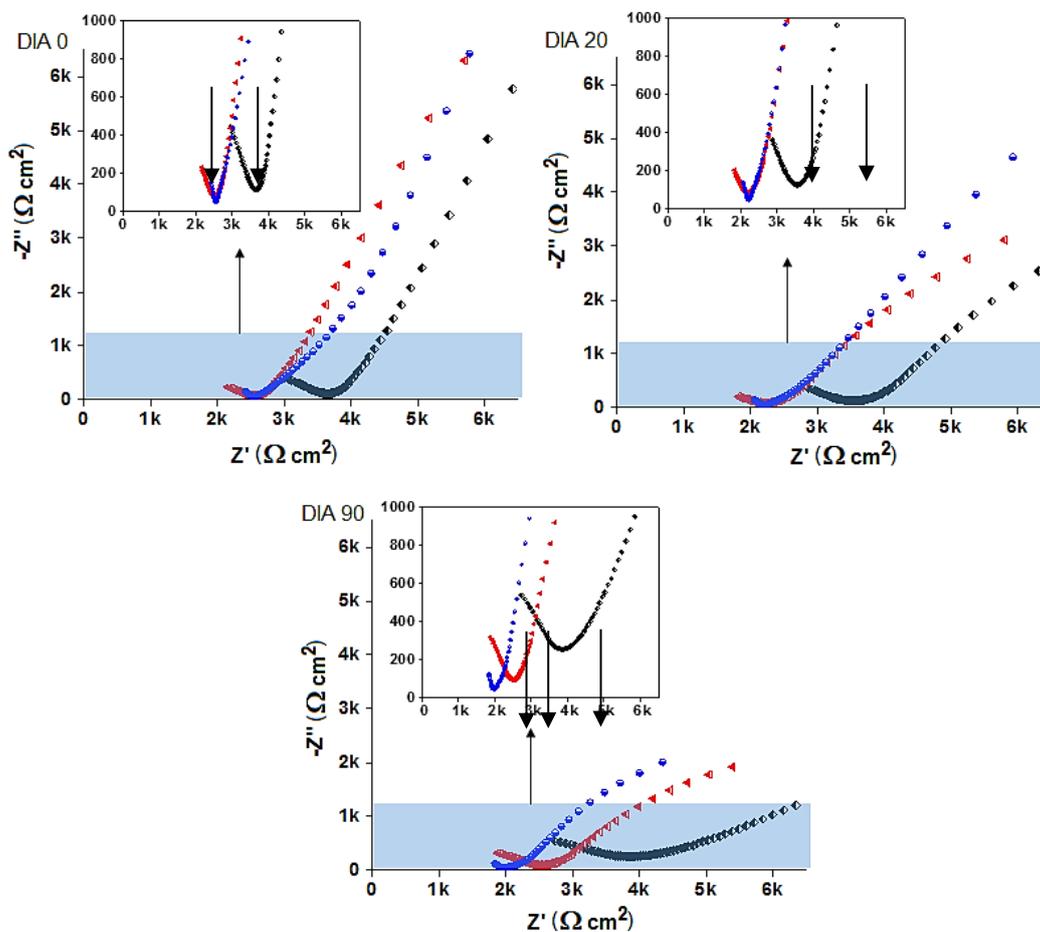


Tabela 1. Valores de  $R_{bulk}$  obtidos a partir dos Diagramas de Nyquist.

$R_{bulk}$ (Ohm)			
Tempo	REF	CZ	SP
0	163,49	233,80	157,47
20	146,08	226,40	141,20
90	127,10	248,31	160,50

Na Tabela 2 são mostrados os valores da  $\sigma_{ef}$  calculadas pela Equação 1.

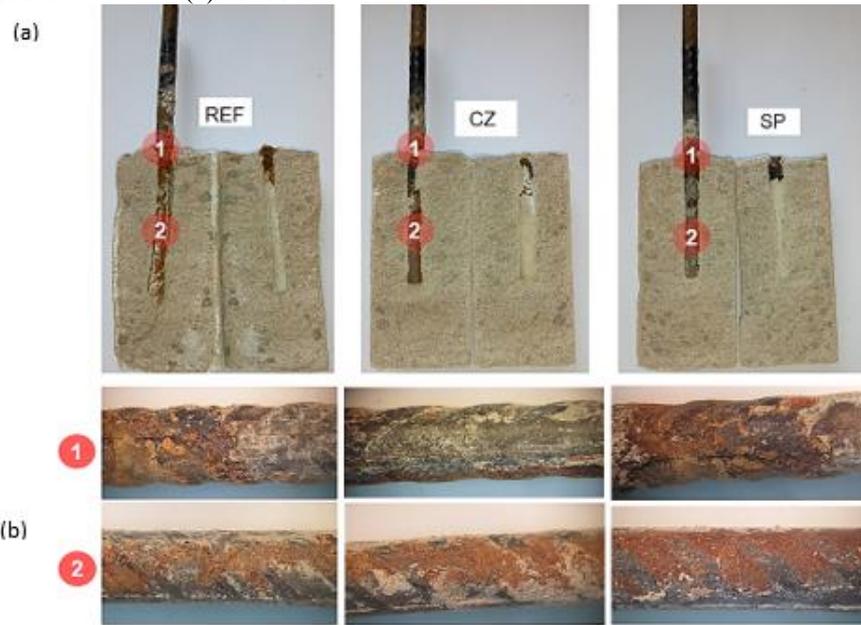
Tabela 2. Valores de  $\sigma_{ef}$  calculados a partir de  $R_{bulk}$

$\sigma_{ef}$ (S/m)			
Tempo	REF	CZ	SP
0	0,312	0,218	0,313
20	0,348	0,225	0,361
90	0,401	0,205	0,317

Verificou-se que nas argamassas contendo resíduos a  $\sigma_{ef}$  diminuiu após 90 dias de imersão em solução 5% de  $Na_2SO_4$  quando comparadas com a amostra de referência. A diminuição foi mais significativa nas amostras contendo CV. Isso se deve, possivelmente, à diminuição da porosidade que faz com que haja uma redução de caminhos de difusão e da tortuosidade dificultando o transporte iônico e da água até o material metálico embutido na argamassa [20]. Por outro lado, o sulfato de cálcio contido no SP, pode migrar por meio da rede de poros da argamassa até a armadura com mais facilidade, aumentando a condutividade e, conseqüentemente, aceleração do processo corrosivo, desencadeando uma ação deletéria [21].

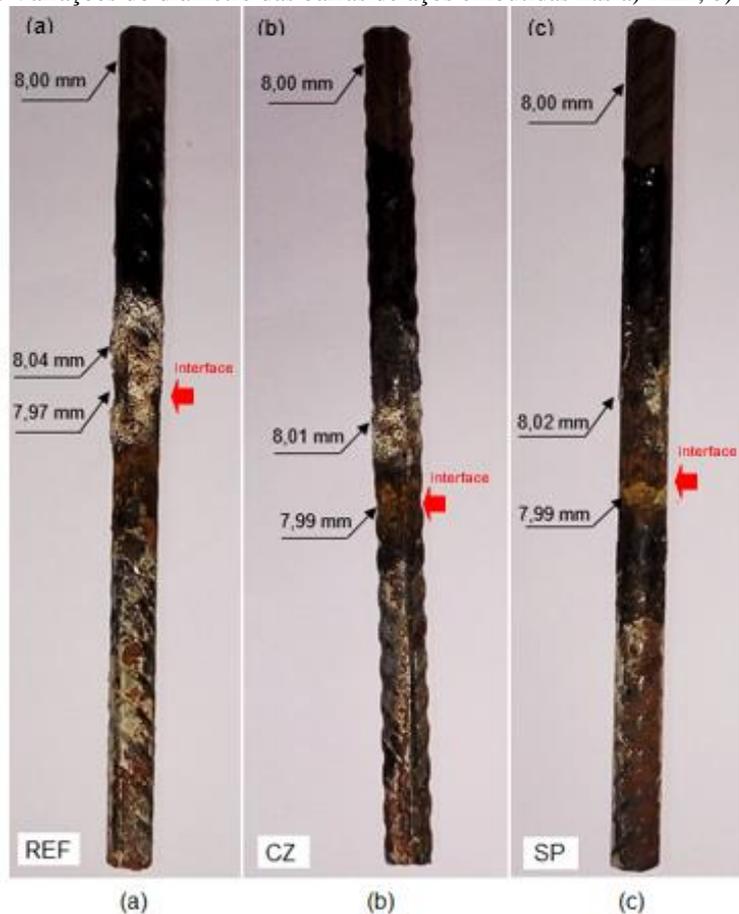
A seguir, na Figura 6, são mostradas as imagens dos corpos de prova rompidos (6a) e (6b) somente das barras. Para todas as condições, destacam-se os pontos (1) apresentando corrosão por aeração diferencial na barra na interface exposta/embutida e (2) corrosão na extensão da barra. Pode-se observar a formação de produtos de corrosão marrom-alaranjados na armadura de aço. Além disso, houve perda de espessura na seção transversal resultando na perda de aderência entre o aço e a argamassa.

Figura 6. Imagens de lupa estereoscópica a) das argamassas e b) das barras. Destacam-se os pontos (1) da interface exposta/embutida e (2) corrosão na extensão da barra



A Figura 7 destaca as variações do diâmetro das barras de aço em seções com perda de espessura e com incrustação sendo (7a) REF; (7b) CZ e (7c) SP.

Figura 7. Variações do diâmetro das barras de aços embutidas nas a) REF; b) CZ e c) SP



Observa-se que tanto a incrustação quanto a perda de espessura diametral foi mais significativa na argamassa de referência e acontecem na interface exposta/embutida.

Concordando com os resultados de condutividade, observa-se que o processo corrosivo foi mais acentuado na barra embutida na argamassa de referência.

Dessa forma, pode-se estabelecer que a natureza da estrutura dos poros, modificada pela incorporação de resíduos, influencia na durabilidade das argamassas, isto é, os dois resíduos podem aumentar a vida útil de estruturas de concreto armado sendo que com CV os resultados são mais evidentes.

#### **4 CONCLUSÃO**

Este artigo apresentou um estudo sobre a resistência ao transporte de íons sulfato em argamassas armadas contendo resíduos da geração termoelétrica a partir dos resultados de EIE. Foi demonstrado que há influência da estrutura dos poros nas propriedades de durabilidade das argamassas. Observou-se que os resíduos diminuem a condutividade efetiva das argamassas e que nessas condições o processo corrosivo é mais lento, contribuindo para o aumento da vida útil das estruturas. Comparando-se os dois resíduos, destaca-se a CV como mais adequado.

#### **AGRADECIMENTOS**

Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA

## REFERÊNCIAS

- [1] BASTOS, P. S. S. Fundamentos do concreto armado. UNESP - Campus de Bauru-SP, 2019.
- [2] MEYER, C. “The greening of the concrete industry”. *Cement & Concrete Composites* v. 31, pp 601-605, 2009.
- [3] KARI, O. P., PUTTONEN, J., SKANTZ. Reactive transport modelling of long-term carbonation. *Cement and Concrete Composites. Materials Characterization*, 59, pp. 290-300, 2014.
- [4] MEIRA, G. R.; FERREIRA, P.R. R. Revisão sobre ensaios acelerados para indução da corrosão desencadeada por cloretos em concreto armado. *Ambiente Construído*, v. 19, n. 4, p. 223-248, 2019.
- [5] NGUYEN, T. T. H., BARY, B., De LARRARD, T. Coupled carbonation-rust formation damage modeling and simulation of steel corrosion in 3D mesoscale reinforced concrete. 2015. *Cement and Concrete Research*. 74:95-107.
- [6] ARAÚJO, J. P. A. Propriedades do concreto na influência da durabilidade e estimativa da vida útil em estruturas de concreto armado, UNISINOS 2017.
- [7] PASSOS, M. D. J. Procedimentos de manutenção em superestruturas de concreto armado para atender a vida útil mínima exigida pela NBR 15575: 2017
- [8] DA SILVA, M. J. V. et al. Avaliação da influência da adição da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na mitigação da reação álcali-agregado. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 3, p. 27002-27020, 2021.
- [9] RODRIGUES, L. M.; da SILVA, S. N.; BRANDÃO, M. C; ANTUNES, B. C.; LOPES, D. F.; Práticas de corrosão [recurso digital]. Belém: Rfb Editora, 1. ed. Belém, Pará, Brasil, 2020. ISBN: DOI: 10.46898/rfb. cap. 1, p. 11-19.
- [10] DA SILVA, S. N.; LOPES, D. F.; Engenharia no Século XXI – v. 17/ Organização Editora Poisson – Belo Horizonte – MG: Poisson, 2020 1 ed. Cap. 12. p. 127-135.
- [11] BECK, S. M. Efeitos nas Propriedades Mecânicas, Elásticas e de Deformação em Concretos com Altos Teores de Escória e Cinza Volante. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Centro de Tecnologia. Santa Maria. 2009.
- [12] RODRIGUES, L. M.; da SILVA, S. N.; BRANDÃO, PRADO, J. M.; ANTUNES, B. C.; LOPES, D. F. Práticas de corrosão [recurso digital]. Belém: Rfb Editora, 1. ed. Belém, Pará, Brasil, 2020. ISBN: DOI: 10.46898/rfb. cap. 2, p. 19-28.
- [13] RAVIKUMAR, D.; NEITHALATH, N. An electrical impedance investigation into the chloride ion transport resistance of alkali silicate powder activated slag concretes. *Cement and Concrete Composites*, v. 44, p. 58-68, 2013.

- [14] PADMA, R. S.; RAGHAVENDRA, R.; SUBBARANGIAH, K. A simple technique for ac. conductivity measurements. Department of Physics and Electronics, Sri Krishna de Varaya University, Anantapur 515 003, India, 2002.
- [15] HU, X.; SHI, C.; DE SCHUTTER, G. A review on microstructure characterization of cement-based materials subjected to chloride by AC Impedance. In: 4th Int. Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT4). 2016. p. 1-11.
- [16] LOPES, D. F. Avaliação das propriedades de argamassas armadas com adição de resíduos da geração termelétrica. Qualificação de Mestrado – Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, Bagé – RS
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR-7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019. 8 p.
- [18] LOPES, D. F.; SILVA, S. N. Avaliação das propriedades de argamassas cimentícias com adição de resíduos da geração termoelétrica. Revista Matéria (Rio de Janeiro) v. 26, n°. 4, 2021.
- [19] GERENGI, H. et al. Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of reinforcing steel in diatomite-and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid. Construction and Building Materials, v. 49, p. 471-477, 2013.
- [20] GINEYS N., AOUAD G., DAMIDOT D. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. Cement & Concrete Composites. Vol. 32. 563-570, 2010.
- [21] SHI C., ZHENG K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. Resources, Conservation and Recycling. Volume 52, Ed. 2, pg. 234-247, 2007.