

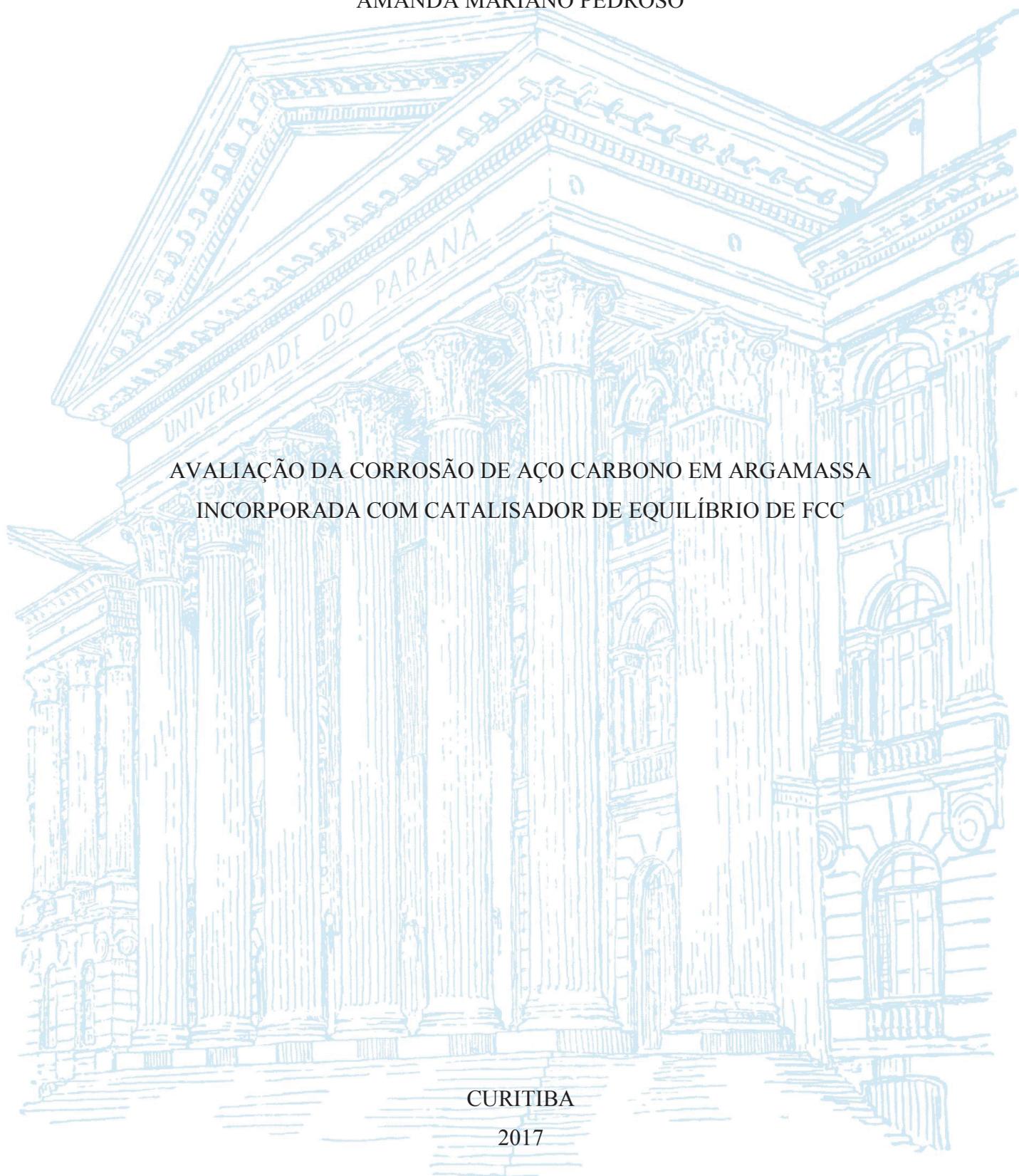
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA MARIANO PEDROSO

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM ARGAMASSA
INCORPORADA COM CATALISADOR DE EQUILÍBRIO DE FCC

CURITIBA

2017



AMANDA MARIANO PEDROSO

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM ARGAMASSA
INCORPORADA COM CATALISADOR DE EQUILÍBRIO DE FCC

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P372a

Pedroso, Amanda Mariano

Avaliação da corrosão de aço carbono em argamassa incorporada com catalisador de equilíbrio FCC [recurso eletrônico] / Amanda Mariano Pedroso. – Curitiba, 2017.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .

1. Cimento Portland. 2. Ecat. 3. Ruído eletroquímico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 541.395

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 SETOR CIÊNCIAS EXATAS
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
 PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
 CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **AMANDA MARIANO PEDROSO** intitulada: **AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM ARGAMASSA INCORPORADA COM CATALISADOR DE EQUILÍBRIO DE FCC**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

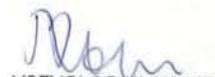
CURITIBA, 08 de Dezembro de 2017.


 HAROLDO DE ARAUJO PONTE
 Presidente da Banca Examinadora


 EDUARDO PEREIRA
 Avaliador Externo


 MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE
 Avaliador Interno


 CARLOS TSUO YAMAMOTO
 Avaliador Interno


 VSEVOLOD MYMRINE
 Avaliador Externo

Esta é pra você Sofia!

AGRADECIMENTOS

“Por que estás abatida, ó minha alma? Por que te perturbas dentro de mim? Espera em Deus, pois ainda o louvarei, a ele, meu auxilio e Deus meu (Salmos 42:11).”

Louvo a Deus. A Ele seja a honra e a glória pela conclusão desta etapa.

Ao meu marido e filhos, conseguimos juntos! Muito obrigada!

A minha família, minha profunda gratidão pela ajuda durante este tempo. Todos vocês, pai, mãe, irmãs e irmão, cunhados e cunhada, sobrinhos (as), cada um a seu tempo e maneira tiveram contribuição muito importante para a conclusão deste trabalho. A vocês 14 o meu muitíssimo obrigada!

Ao professor Dr. Haroldo por apontar a direção, dividir conhecimentos e depositar confiança durante a realização do trabalho. A professora Dr. Maria José, Renata e Alysson pelo auxílio técnico, conselhos e presença durante estes anos de aprendizado.

Aos colegas do GEA pela companhia.

Aos laboratórios: Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR), Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (UTFPR) e Centro de Microscopia eletrônica (UFPR) pelas análises realizadas.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo – ANP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – PRH-ANPQMCT, em particular ao PRH-24 da Universidade Federal do Paraná.

Aos professores, coordenação e funcionários do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná.

Você ganha força, coragem e confiança através de cada experiência em que você realmente para e encara o medo de frente.

Eleanor Roosevelt

RESUMO

O catalisador desativado do processo de FCC (ecat) é classificado pela NBR 10004 como resíduo perigoso de classe I, visto que contém metais pesados. Estes resíduos são encaminhados para uma ampla gama de formas de destinação, dentre elas o coprocessamento. Porém, diversas pesquisas vêm sendo realizadas desde a década de 90, com a incorporação do ecat em argamassa e concreto de cimento Portland, evidenciando o potencial pozolânico do resíduo quando se comprova o ganho de resistência mecânica em idades avançadas, a lenta hidratação e a baixa permeabilidade. Em associações de concreto com barras de aço, a análise da durabilidade do material está relacionada a qualidade da massa de concreto que protege o aço de processos de deterioração, como a corrosão. Esta pesquisa incorporou o ecat em argamassa com barras de aço a fim de avaliar o comportamento da técnica de ruído eletroquímico na compreensão dos mecanismos de proteção contra a corrosão. Esta técnica consiste no registro de flutuações de corrente e potencial espontaneamente gerada pelas reações de corrosão eletroquímica. Para análise deste processo, foram produzidos corpos de prova de cimento Portland e areia com diferentes porcentagens de ecat. Na sequência foram inseridos na argamassa, barras de aço de baixo carbono, típicos para estrutura de concreto armado. Os corpos de prova foram deixados em solução de NaCl a 3,5% por 4 meses. Durante este período, foram realizadas leituras semanais de ruído eletroquímico a fim de acompanhar a evolução espontânea do processo corrosivo. Foram geradas 36 curvas com o monitoramento do processo corrosivo. A técnica permitiu acompanhar as mudanças nos eventos de corrosão generalizada assim como de corrosão localizada. Ao final desta etapa foi realizado MEV nos corpos de prova. Observou-se que a concentração dos íons cloreto foi maior na interface aço/argamassa do que na face externa do corpo de prova. Desta forma comprovou-se que técnica pode ser utilizada para o monitoramento da corrosão em estruturas de concreto que estejam sujeitas à processos de deterioração por cloretos, permitindo o acompanhamento das alterações de processos localizados e generalizados.

Palavras chaves: cimento portland, ecat, ruído eletroquímico

ABSTRACT

The deactivated catalyst from the FCC (ecat) process is classified by the NBR10004 as a class I dangerous residue, since it contains heavy metals. These residues are designated to a large list of purposes, among them the co-processing. However, many researches are being performed since the 90's decade, with the usage of ecat in mortars and concrete made out of Portland cement, confirming the pozzolanic potencial of the residue when it proves the increase of mechanical strength in advanced ages, slow hydration and small level of permeability. In associations of concrete and steel bars, the material resistance analysis is related to the quality of the concrete portion that protects the steel from deterioration processes, such as corrosion. This research added the ecat to the mortars applied in steel bars aiming to evaluate the behavior of the electrochemical noise technic in the understanding of the protection mechanisms against the corrosion. This technic consists in the registration of current and potential fluctuation generated spontaneously by the electrochemical corrosion reactions. In order to analyze this process, it was produced test pieces made out of Portland cement and sand with different percentages of ecat. After that, steel bars were added to the previously prepared test pieces, forming a typical reinforced concrete structure. The test pieces were emerged in a 3,5% NaCl solution for 4 (four) months. During this period, data of the electrochemical noise was collected weekly in order to prove the spontaneous evolution of the corrosive process. It was generated 36 (third six) curves with the corrosive process monitoring. This technic allowed to track the changes in the events of the general corrosion such as the localized corrosion. In the end of this procedure, it was performed an SEM analysis on the test pieces. It was seen that the chloride ions concentration was bigger in the interface between mortars and steel rather than the test piece external surface. Hence, it was proved that this technic can be used to monitor the corrosion in the structures made out of concrete that are subjected to the process of chloride deterioration, allowing to track the changes in both localized and general corrosion.

Keyword: cement portland, ecat, eletrochemical noise

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FOTOMICROGRAFIA DO CLINQUER DE CIMENTO PORTLAND ..	23
FIGURA 2 - UNIDADE BÁSICA DE FCC	29
FIGURA 3: PILHA ELETROQUIMICA DE CORROSÃO NO CONCRETO ARMADO.....	37
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE CORROSÃO ELETROQUIMICA.....	39
FIGURA 5: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO (DIAGRAMA DE POURBAIX).....	40
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTI (2014).....	50
FIGURA 7: MICROGRAFIA DO ECAT 64, COM AUMENTO 1000X.....	53
FIGURA 8: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE INTERNA DO ECAT, COM AUMENTO 5000 X.....	53
FIGURA 9: ETAPA DA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E ECAT	60
FIGURA 10: MOAGEM DA AMOSTRA HIDRATADA E SECA	60
FIGURA 11: MATERIAIS PARA MISTURA DA ARGAMASSA	61
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DO CORPO DE PROVA (CM): (A) ESQUEMA DE MONTAGEM; (B) VISTA EM CORTE; (C) VISTA EM PLANTA.....	63
FIGURA 13: PREPARAÇÃO DOS MOLDES	64
FIGURA 14: MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA.....	64
FIGURA 15: CORPOS DE PROVA APOS DESFORMA	65
FIGURA 16: SISTEMA DE MEDIÇÃO DO RUÍDO	66
FIGURA 17: ESQUEMA MEDIÇÃO DO RUIDO ELETROQUIMICO.....	66
FIGURA 18: DIFRATOGRAMA DO ECAT.....	68
FIGURA 19: CURVAS DE TG/DTG PARA 10% DE ECAT NA PASTA DE CIMENTO	70
FIGURA 20: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA MARCAÇÃO DOS PONTOS PARA ANÁLISE EDS NOS CORPOS DE PROVA	78
FIGURA 21: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA CAMADA DE COBRIMENTO EM CORTE TRANSVERSAL	78
FIGURA 22: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA H00	79

FIGURA 23: MICROGRAFIA DA INTERFACE ARGAMASSA/AÇO DA AMOSTRA H00	79
FIGURA 24: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA H03	80
FIGURA 25: EFEITO DA ADIÇÃO DE 20% DE ECAT NA MICROESTRUTURA DA ARGAMASSA	81
FIGURA 26: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA BARRA DE AÇO DO CORPO DE PROVA H08, COM MAPEAMENTO DA ÁREA	83
FIGURA 27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H03.....	86
FIGURA 28: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H06.....	86
FIGURA 29: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H08.....	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND.....	22
TABELA 2: TEORES DOS COMPONENTES DO CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO	26
TABELA 3: EXIGENCIAS FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND POZOLANICO	27
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CATALISADOR DESATIVADO.....	54
TABELA 5: VALORES PARA LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIDADE DO ECAT 64....	55
TABELA 6: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CP V ARI	56
TABELA 7: COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DA LIGA UNS N06625.....	57
TABELA 8: QUANTIDADE DE MATERIAL, EM MASSA, PARA MOLDAGEM DE SEIS CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS	59
TABELA 9: FORMULAÇÕES DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND INCORPORADAS COM ECAT	62
TABELA 10: ELEMENTOS ENCONTRADOS POR EDS EM AREA DE MAPEAMENTO POR MEV.....	84

LISTA DE GRÁFICOS

GRAFICO 1: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H00	72
GRAFICO 2: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H03	74
GRAFICO 3: FREQUENCIA X RESISTENCIA PARA H06	75
GRAFICO 4: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H08	76
GRAFICO 5: CONCENTRAÇÃO DE CLORETO AO LONGO DA CAMADA DE COBRIMENTO	84

LISTA DE SIGLAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
ANP – Agencia Nacional de Petróleo
API – American Petroleum Institute
C₂S – Silicato de dicálcio
C₃A – Aluminato de tricálcio
C₃S – Silicato de tricálcio
C₄AF – Ferro aluminato de tetracálcio
CH – Hidróxido de cálcio
CSH – Silicato de cálcio hidratado
FCC – Fluidized Catalyst Craking
IAP – Índice de Atividade Pozolânica
IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo
IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológica
RE – Ruído Eletroquímico
LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
DMP – Diâmetro Médio Ponderado

LISTA DE ABREVIATURAS

Ecat – catalisador de equilíbrio

a/c – relação água – cimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	21
3.1 CONCRETO ARMADO	21
3.2 CIMENTO PORTLAND.....	22
3.2.1 Química básica do cimento.....	22
3.2.2 Hidratação do cimento.....	24
3.3 MATERIAIS POZOLÂNICOS	25
3.3.1 Resíduo catalítico de FCC (ecat)	28
3.3.2 Reaproveitamento do ecat.....	30
3.3.3 Hidratação do cimento Portland parcialmente substituído por ecat.....	34
3.4 CORROSÃO.....	37
3.4.1 Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão em concreto armado	43
3.5 RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	46
3.5.1 Abordagem do método de ruído eletroquímico	47
3.5.2 Avaliação dos sinais	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	52
4.1.1 Catalisador de equilíbrio (ecat).....	52
4.1.2 Agregado miúdo.....	55
4.1.3 Cimento Portland	55

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
4.2.1 Pozolanicidade do ecat	57
4.2.2 Moldagem dos corpos de prova	61
4.2.3 Experimentos eletroquímicos	65
4.2.4 Caracterização da corrosão	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 ATIVIDADE POZOLÂNICA DO ECAT	68
5.1.1 Difratomia de raios X (DRX).....	68
5.1.2 Chappelle Modificado	69
5.1.2 Termogravimetria (TG/DTG).....	69
5.1.3 Índice de desempenho com cimento Portland	70
5.2 RUIDO ELETROQUIMICO.....	71
5.3 EFEITO DO CLORETO	77
6 CONCLUSÕES	89
REFERENCIAS.....	91
APENDICES – GRAFICOS DE FREQUENCIA E RESISTENCIA, DOS CORPOS DE PROVA H01, H02, H04, H05 E H07	99

1 INTRODUÇÃO

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) apresenta o Brasil num grupo com outros 5 países com o maior crescimento na capacidade de refino em 2016. A produção de petróleo e gás natural brasileira, alcançou em agosto de 2016 a capacidade de 2,609 milhões de barris por dia (bbl/d), um aumento de 6,8% em relação ao mesmo período do ano anterior. O refino do petróleo é uma atividade de grande complexidade, que envolve um conjunto de etapas que variam desde a captação de água, separação dos derivados, conversão e tratamentos até a geração de efluentes e resíduos.

Desta produção, aproximadamente 31% é classificado como um óleo pesado, pois apresenta grau API¹ < 22°, conforme classificação da Portaria ANP nº 09/2000. Os óleos pesados têm menor valor no mercado, se comparado com um óleo leve, porque geram menos derivados nobres, como óleos combustíveis e asfalto. Os óleos pesados são mais viscosos e têm um ponto de ebulição bem maior que os óleos leves, rendendo menos nos processos de destilação.

Por isso existem os processos de conversão, que utilizam como carga os gasóleos do processo anterior (destilação a vácuo). A Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC - *fluidized catalyst cracking*) é um exemplo. Durante o processo de craqueamento, a quebra das moléculas é facilitada pelo catalisador. Simultaneamente às reações, ocorre a deposição de coque nas cavidades do catalisador, desativando-os. O catalisador pode ser regenerado até um limite quando é descartado.

O catalisador descartado do processo (ecat) é denominado como um resíduo industrial de alta periculosidade e classificado pela ABNT-NBR 10004 como resíduo perigoso de classe I, posto que contém metais pesados e compostos cancerígenos no coque depositado sobre a superfície do catalisador.

Em estudo técnico elaborado pelo Instituto Brasileiro do Petróleo (IBP, 2012) são apresentados os resultados consolidados das informações sobre a destinação final dos resíduos petroquímicos. Os resíduos Classe I e Classe IIA são encaminhados a

¹ A indústria petroquímica utiliza a expressão °API (grau API), do *American Petroleum Institute*, como referência para a densidade do óleo medida em relação à água, com o intuito de identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultrapesado.

amplas formas de destinação, dentre elas o coprocessamento. Na atividade de coprocessamento o ecat pode entrar no processo de fabricação do cimento, somado aos calcários e argilas sendo fonte de sílica e alumina que compõem o clínquer, segundo o item 3.3.2.3 da NBR 5736/1991 juntamente com outras matérias primas como escórias siderúrgicas ácidas, microssílica, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral, como pozolana artificial.

Sobre a utilização do ecat, a bibliografia sinaliza que é um material pozolânico de alta reatividade em idades precoces (menores que 28 dias) e que a inclusão deste material em concreto de cimento Portland, ajuda a melhorar as propriedades mecânicas e durabilidade do concreto.

O uso de materiais pozolânicos no processo de execução do concreto e argamassas promove na maioria das vezes, ganho de resistência em idades avançadas, mas sua maior vantagem é a lenta hidratação e a conseqüente baixa velocidade de liberação de calor. Quanto a durabilidade superior, se deve ao efeito da melhor impermeabilidade.

A durabilidade de estruturas de concreto é conseqüência de parâmetros internos e externos a estrutura. Assim, o tipo de cimento, granulometria dos agregados, relação a/c, condições de cura, agressividade da água, poluição, umidade relativa, são alguns dos fatores que podem interferir nas características do concreto de diferentes formas.

A interação destes fatores podem gerar condições de deterioração das estruturas de concreto armado, sendo a corrosão da armadura o problema de maior gravidade.

A natureza alcalina do concreto e argamassas ($\text{pH} > 13,5$) oferece alta resistência a corrosão da armadura pela formação do filme passivo. Porém, a permeabilidade do concreto, poderá possibilitar que a carbonatação alcance o concreto que está em contato com o aço, ou que soluções com cloreto possam penetrar até a armadura, iniciando o processo de corrosão.

Para avaliação e estudo do processo corrosivo em concreto armado existem várias técnicas, dentre as mais utilizadas encontram-se as eletroquímicas. Destas, o ruído eletroquímico é uma técnica que consiste no registro de flutuações de corrente e potencial espontaneamente geradas pelas reações de corrosão. Uma das mais importantes vantagens da técnica é que não é invasiva, ou seja, não envolve perturbação artificial do sistema.

O presente estudo avaliou o processo de corrosão de barras de aço, imersos em argamassas de cimento Portland incorporado com ecat, através da técnica de ruído eletroquímico. Assim, pretende-se verificar a interferência de diferentes concentrações de ecat no processo de corrosão do aço inserido da argamassa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho de pesquisa é o de avaliar o comportamento da técnica de ruído eletroquímico na compreensão dos mecanismos de proteção da argamassa incorporada com ecat, contra a corrosão das barras de aço carbono.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o ecat quando ao potencial pozolânico;
- Montar uma célula que possibilite monitorar a evolução do processo corrosivo por ruído eletroquímico;
- Identificar processos de interação dos íons provenientes do ecat com o filme de óxidos da superfície do aço;

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Na revisão bibliográfica será abordado o tópico da associação do concreto com o aço, através das armaduras, para então apresentar algumas informações sobre a adição de materiais pozolânicos ao cimento. Como material pozolânico é descrito o ecat de FCC, citando o incremento das propriedades mecânicas com o reaproveitamento deste material. Por último é apresentado um tópico sobre o processo de corrosão em concreto armado e as técnicas de avaliação da corrosão destacando o ruído eletroquímico.

3.1 CONCRETO ARMADO

O concreto armado é a associação do concreto que apresenta alta resistência às tensões de compressão, e de um material com alta resistência à tração - barras de aço. Surge então o chamado “concreto armado”, onde as barras da armadura absorvem as tensões de tração e o concreto absorve as tensões de compressão.

Estas estruturas sofrem variações de propriedades ao longo o tempo, em decorrência da interação da sua microestrutura com o meio ambiente. Em muitos casos, estruturas de concreto projetadas para vida útil de 40 a 50 anos, nem sempre atendem a essa duração. Metha (1994) cita que, em 1970, foram levantados nos Estados Unidos, alguns problemas de deterioração em estruturas de pontes com menos de 20 anos. Ainda nos últimos anos, tem crescido o número de estruturas de concreto armado com manifestações patológicas, principalmente com problemas de corrosão de armaduras, como resultado do envelhecimento precoce das construções existentes (HELENE, 2001).

A maioria dos processos de deterioração que afetam estruturas de concreto armado envolvem o transporte de fluidos no concreto, que podem atuar pelos fenômenos de capilaridade, difusão ou permeabilidade, sendo que a passagem pode ser através da pasta de cimento, do agregado, da interface ou zona de transição pasta/agregado, de fissuras, poros e outros defeitos existentes no concreto (HELENE, 1986).

Em geral, segundo Cascudo (1997), concretos com adições de escória de alto-forno ou com materiais pozolânicos apresentam estruturas de pastas mais compactas e

portanto, apresentam desempenho melhor se comparados com concretos de cimentos comuns.

3.2 CIMENTO PORTLAND

Cimento Portland é o nome dado ao material obtido pela mistura de calcário, argila e outros materiais siliciosos, alumina e materiais que contenham óxido de ferro. O processo de produção consiste em moer as matérias primas cruas até a obtenção de um pó bastante fino, misturá-lo em proporções determinadas e submetê-lo a temperatura de 1400°C em forno rotativo. No forno ocorre a sinterização do material e sua fusão parcial forma o clínquer, que são esferas com diâmetros variáveis entre 3 a 25 mm. Após resfriamento, o clínquer é moído com sulfato de cálcio (gipsita) para prevenir a pega instantânea (até 5%), calcário, pozolana e escória, onde assegura-se ao produto a finura e homogeneidade convenientes, de acordo com as normas da ABNT.

O processo de moagem do clínquer e de suas adições é um fator importante, pois irá influenciar em algumas características, como a hidratação e as resistências inicial e final do cimento.

3.2.1 Química básica do cimento

Os compostos calcário, sílica, alumina e óxido de ferro se combinam no alto forno e formam uma série de produtos mais complexos, alcançando um estado de equilíbrio químico. Quatro compostos são destacados como os principais constituintes, conforme (TABELA 01).

TABELA 1: PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroatluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

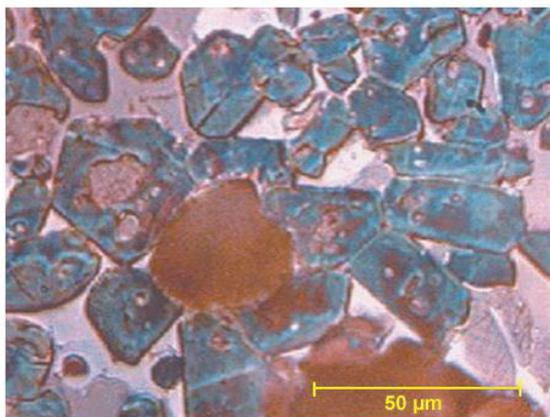
FONTE: NEVILLE, 2013.

- Alita, de composição $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e abreviada por C_3S , com percentuais de 40% a 70% no clínquer após o processamento.
- Belita, de composição $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e abreviada por C_2S , está presente com 11% a 53% no clínquer.
- Aluminato está presente principalmente na forma de $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, abreviado por C_3A .
- Ferrita aparece como constituinte principalmente na forma $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, abreviada por C_4AF .

O cálculo da composição potencial do cimento é baseado no trabalho de R.H.Bogue, frequentemente denominado de composição de Bogue.

Os silicatos C_3S e C_2S são os compostos responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada, sendo o primeiro responsável pelo ganho de resistência até 28 dias. O silicato tricálcio, (C_3S) ou alita, é formado por solução sólida de CaO em silicato dicálcio com a fórmula $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaO})$. A (FIGURA 01) mostra os cristais de alita na coloração azulada. No cimento o C_3S pode conter Mg_2^+ , Al_3^+ , Fe_3^+ que distorcem a estrutura (CHEN et al, 2009).

FIGURA 1: FOTOMICROGRAFIA DO CLINQUER DE CIMENTO PORTLAND



FONTE: TENÓRIO ET AL., 2003

O silicato dicálcio (C_2S) ou belita, é um material complexo que contém defeitos pontuais, sendo conhecidos cinco polimorfos deste mineral, dos quais o b- (ortorrômbico) é a forma estável à temperatura ambiente. Em comparação com alita, a reação de hidratação é mais lenta, contribuindo pouco para a resistência nas primeiras idades. No entanto, após 1 ano as resistências à compressão de alita hidratada e pastas

de belita são comparáveis. Conforme mostra a (FIGURA 01), os grãos de C_2S são mais arredondados do que os da alita, distintamente de coloração marrom (CHEN et al, 2009, TENORIO ET AL., 2003).

A presença de C_3A é indesejável, pois ele contribui pouco ou quase nada para a resistência do cimento, exceto nas primeiras idades. Além disso, quando a pasta endurecida é atacada por sulfato, a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) pode causar desagregação do concreto (NEVILLE, 2013).

O C_4AF também está presente em pequenas quantidades no cimento. Ele reage com a gipsita para formar sulfoferrito de cálcio e sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos (NEVILLE, 2013).

Ao clínquer é adicionado sulfato de cálcio com quantidade que depende dos teores de C_3A e álcalis disponíveis no cimento. O aumento da finura do cimento tem o efeito de aumentar a quantidade de C_3A disponível nas primeiras idades. O teor ótimo de sulfato de cálcio é determinado com base no calor de hidratação gerado de maneira que uma determinada parte das reações iniciais ocorra, garantindo que a quantidade de C_3A disponível, após todo o sulfato de cálcio se combinar, seja pequena (NEVILLE, 2013).

Os compostos secundários são MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O . Destes, os óxidos de potássio e sódio são conhecidos como álcalis. Eles podem reagir com alguns tipos de agregados causando a desintegração do concreto.

3.2.2 Hidratação do cimento

Para a produção de uma massa sólida e resistente, os silicatos e os aluminatos do cimento precisam ser hidratados. Na hidratação do C_3S e do C_2S o produto formado é a portlandita $Ca(OH)_2$ e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). As reações de hidratação são apresentadas a seguir (NEVILLE, 2013):

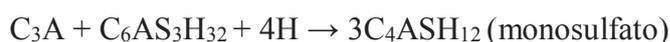


O C-S-H contém a maior parte da microporosidade que dão origem a uma área superficial elevada e controlam largamente as propriedades de sorção, possuindo forte capacidade de ligação com metais (CHEN ET AL., 2009).

Através de MEV é possível distinguir 4 tipos morfológicos de C-S-H na análise microestrutural da pasta de cimento. O Tipo I é encontrado nas primeiras idades cuja morfologia é constituída de fibras; tipo II, descrito como favos de mel ou redes reticulares; tipo III cujo material consiste de finas folhas interconectadas e tipo IV que aparecem como composto compacto de morfologia não definida. Para cada tipo de C-S-H formado, existe uma relação Ca/Si, porém os valores são bem variados. Com o aumento da relação Ca/Si, o grau de cristalinidade tende a diminuir. Tais fatores repercutem diretamente no comportamento do concreto, melhorando seu desempenho diante de ambientes agressivos (TAYLOR, 1997).

O CH ocupa cerca de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta. Sua morfologia é bem definida, formando cristais prismáticos, sendo que o tamanho dos cristais aumenta conforme aumenta o espaço livre. O hidróxido de cálcio contribui pouco para a resistência da pasta de cimento endurecida e em virtude de sua baixa superfície específica, é facilmente carregado pela água. É responsável pela passivação das armaduras, devida a alcalinidade que oferece ao meio (METHA, 1994).

A quantidade de C₃A na maioria dos cimentos é pequena. Sua estrutura hidratada é uma forma cristalina cúbica circundada pelos silicatos de cálcio hidratados. A reação do C₃A puro com a água é muito rápida e resulta na pega instantânea, que é prevenida pela adição do sulfato de cálcio ao clínquer, conforme a reação apresentada a seguir (NEVILLE, 2013):



A hidratação do cimento é uma reação exotérmica. A quantidade de calor liberada por grama de cimento anidro até a hidratação completa a uma dada temperatura é definida como o calor de hidratação. Para cimentos usuais, cerca da metade do calor é liberado entre 1 a 3 dias, cerca de ¾ em 7 dias e aproximadamente 90% em 6 meses. Na realidade o calor de hidratação depende da composição química do cimento e é quase igual a soma do calor de hidratação de cada composto puro hidratado separadamente (NEVILLE, 2013).

3.3 MATERIAIS POZOLÂNICOS

A NBR 5736/1991 define cimento portland pozolânico como aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer portland e materiais pozolânicos,

moídos em conjunto ou em separado. O teor de materiais pozolânicos secos deve estar compreendido entre 15% e 50% da massa total de aglomerante.

Os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos que por si só possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentícias. (NBR 11172/1990, p.2)

As pozolanas fixam hidróxido de cálcio liberado durante a reação de hidratação do cimento, formando composto de C-S-H. Este fato é comprovado por diversos autores quando analisam a resistência mecânica dos materiais cimentícios aditivados com pozolanas. As propriedades mecânicas estão relacionadas com a composição química e granulometria da pozolana, e relação a/c da pasta (PAYA ET AL., 2009; CASTELLANOS E AGREDO, 2010; SORIANO, 2016).

Metha (1994) e Gava e Prudencio (2007) citam alguns fatores que afetam a reatividade das pozolanas, como: a natureza das fases reativas, fração vítrea, teor de SiO_2 , razão Ca(OH)_2 /pozolana na mistura, tempo para que ocorra as reações, área superficial, temperatura e relação água/sólidos da mistura. Assim, para um mesmo material, pode-se admitir resultados diferentes.

Desta forma, como apresentado na (TABELA 02), o cimento Portland pozolânico (CPIV) pode apresentar até 50% de material pozolânico em massa da mistura, com uma resistência à compressão mínima de 25 MPa (NBR 5736, 1991).

TABELA 2: TEORES DOS COMPONENTES DO CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO

Sigla de Identificação	Classe de Resistência (MPa)	Componentes (% em massa)		
		Clínquer	Material Pozolânico	Calcário
CPIV	25	85-45	15-50	0-5
	32			

FONTE: NBR 5736 (1991)

Além do CP IV, o cimento Portland composto CP II Z também recebe certa quantidade de material pozolânico. A NBR 11578/1991 define que o teor de material pozolânico adicionado ao clínquer Portland seja de 6 a 14%, com possibilidade de material carbonático em até 10%.

Em relação às exigências químicas e físicas o cimento pozolânico deve apresentar uma perda ao fogo menor ou igual a 4,5% da massa do material, um tempo inicial de pega de ao menos uma hora e, facultativamente, pode ser exigido um tempo máximo de fim de pega de 12 horas. Quanto a resistência a compressão aos 28 dias, pelo menos 25 e 32 MPa para as respectivas classes, conforme (TABELA 03) (NBR 5736, 1991; ABCP, 2000).

TABELA 3: EXIGENCIAS FÍSICAS E MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND POZOLANICO

Classe de resistência (MPa)	Tempos de pega		Resistência a compressão (MPa)			
	Início (h)	Fim (h)	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
25	≥ 1	≤ 12	$\geq 8,0$	$\geq 15,0$	$\geq 25,0$	$\geq 32,0$
32			$\geq 10,0$	$\geq 20,0$	$\geq 32,0$	$\geq 40,0$

FONTE: NBR 5736 (1991)

A norma técnica brasileira NBR 5752/2014 – Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, avalia a atividade pozolânica de uma adição mineral em cimento Portland.

Esta norma estabelece o índice de desempenho sobre os valores de resistência à compressão de uma argamassa B, com 75% de cimento e 25% de pozolana em volume, e de uma argamassa de referência, chamada A, com 100% de cimento Portland como aglomerante. Especifica ainda o índice de consistência normal da argamassa B em ± 10 mm da argamassa A. Para que seja classificado como material pozolânico, a NBR 12653/2014 define que o índice de desempenho seja igual ou maior do que 90%, assim o material avaliado é considerado pozolânico para fins de uso com cimento.

Ainda com o objetivo de quantificar o teor disponível de portlandita, a termogravimetria (TG/DTG) é uma técnica analítica complementar, que determina a perda de massa correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio de uma pasta de cimento Portland e material pozolânico em função do aumento da temperatura. A perda de massa dos compostos hidratados do sistema ocorre em diferentes faixas de temperatura, podendo assim acompanhar as reações de hidratação do material pozolânico e o cimento Portland.

Dos materiais pozolânicos existem as pozolanas naturais que são materiais de origem vulcânica, geralmente ácidos, ou de origem sedimentar. As pozolanas artificiais são provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade

pozolânica, como argilas calcinadas e cinzas volantes. Ainda são considerados como pozolanas artificiais outros materiais não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, microsilica, rejeito silicoaluminoso de craqueamento de petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral (METHA, 1994).

A adição de escória e materiais pozolânicos modificam a microestrutura do concreto, diminuindo a permeabilidade, a difusibilidade iônica e a porosidade capilar, aumentando a estabilidade e a durabilidade do concreto.

Outras propriedades são também alteradas, incluindo a diminuição do calor de hidratação, o aumento da resistência à compressão em idades avançadas, a melhor trabalhabilidade e outros. Dado o fato de as escórias granuladas de alto-forno e os materiais pozolânicos terem menor velocidade de hidratação em relação ao clínquer, os cimentos com adição desses materiais podem apresentar, em igualdade de condições, menor desenvolvimento inicial de resistência (NEVILLE,1997; METHA 1994).

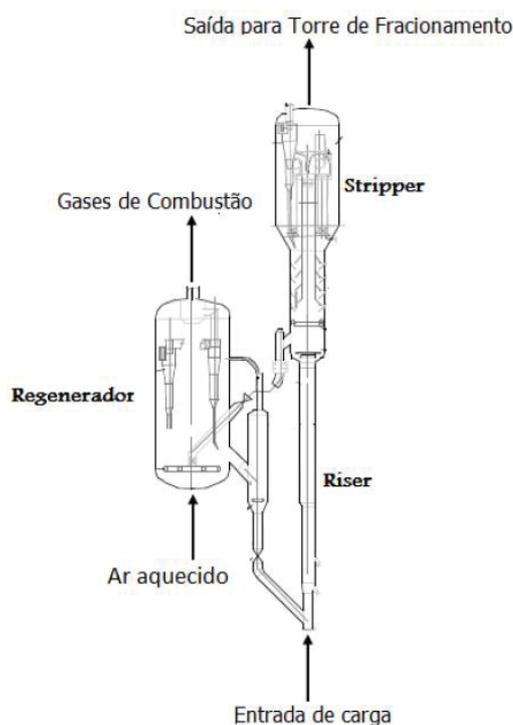
3.3.1 Resíduo catalítico de FCC (ecat)

De acordo com dados do departamento de marketing da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., 28 mil toneladas de catalisadores são produzidas por ano para a indústria petroquímica. Considerando que o investimento na área de produção industrial para a atividade de refino de petróleo e gás pode chegar em U\$\$ 60,6 bilhões até 2021, espera-se alcançar uma produção próxima a 3,41 milhões de barris diários, segundo a ANP. A tendência é que a atividade de refino continue crescendo, como também a produção de catalisadores.

Durante o processo de craqueamento catalítico (FCC) a carga, (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) é injetado no riser (um reator cilíndrico vertical) sob a forma de gotículas, por um bico dispersor e entra em contato com um pó catalisador – zeólita, conforme mostra a (FIGURA 02). A alta temperatura do catalisador vaporiza o gasóleo e ativa a reação de catálise. A mistura é impulsionada para cima por vapor d'água aquecido e a produção de gasolina e outros produtos nobres – na forma de gases – ocorre sequencialmente ao longo do riser. A reação gera também um subproduto indesejável, o coque, que recobre o catalisador e diminui o rendimento do processo. Na saída do reator, a mistura de gases e catalisador recoberto de coque é direcionada para um outro aparelho, o ciclone. O

ciclone é formado por um cilindro vertical com um cone na parte inferior e imprime alta velocidade de rotação à mistura originária do elevador. A força centrípeta do efeito separa o catalisador dos gases, que escapam pela área superior do ciclone e são recolhidos para aproveitamento. O catalisador com coque passa pelo cone inferior e alcança outro aparelho, chamado stripper, que capta o resíduo de gasolina impregnado no catalisador. Finalmente, o catalisador chega ao vaso regenerador e entra em combustão à temperatura de 700°C. Este tratamento queima o coque e limpa o catalisador, que regenerado retorna ao reator, ficando assim estabelecida uma contínua circulação, que se torna possível devido à diferença de pressão entre o regenerador e o reator. A queima do coque fornece a energia para o processo de craqueamento (PEDROSO, 2012).

FIGURA 2 - UNIDADE BÁSICA DE FCC



FONTE: CUNHA (2012)

O processo de craqueamento produz coque e o catalisador é contaminado com metais pesados provenientes do petróleo. Estes metais pesados são o vanádio, níquel e cromo que podem ser lixiviados pela água após a sua eliminação e poluem o ambiente. Além da formação de lixiviados, o catalisador que foi descartado do processo de craqueamento (ecat), quando em contato com a água, pode liberar gases tóxicos e tende

a ser corrosivos (MARAFI e STANISLAU,2007). Por isto a NBR 10004 classifica este material como resíduo perigoso de classe I. Afonso, Aguiar e Silva (2003) e Marafi e Stanislau (2003), sugerem que a maneira mais adequada de solucionar o problema de descarte do ecat, que não pode mais ser regenerado, seria a reciclagem.

O ecat de FCC possui matriz cerâmica, sendo esta constituída de zeólitas que contém consideráveis teores de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e que podem conferir características pozolânicas ao pó. As pozolanas são materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais. A proporção de SiO_2 e Al_2O_3 no catalisador de equilíbrio é de 51,05% e 32,10% em massa respectivamente. Ao se constatar atividade pozolânica no material pode-se agregar valor ao mesmo, oferecendo uma aplicação de melhor custo/benefício (SU et. al,2000; ANTIOHOS, CHOULIARA e TSIMA, 2006; GARCIA, 2009; PACEWSKA et al , 2011; SORIANO et al, 2016).

Payá *et al.* (2004) sugere que a prática de incorporar estes materiais como ligantes hidráulicos é uma solução para o confinamento final dos resíduos, além de, em muitas ocasiões obterem melhorias nas propriedades mecânicas do material resultante, tanto em resistência mecânica como em durabilidade.

Pinto (2008) e Antiohos, Chouliara, Tsima (2006) afirmam que este catalisador descartado do processo de craqueamento, é destinado à indústria cimenteira onde faz parte da tecnologia de coprocessamento, confirmando informações do Instituto Brasileiro do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (2012).

3.3.2 Reaproveitamento do ecat

A utilização deste resíduo como material pozolânico vem sendo comprovada em algumas pesquisas. Os resultados de Antiohos, Chouliara e Tsima (2006) que avaliaram o índice de atividade pozolânica, em função do grau de amorfismo e do tamanho das partículas de ecat, observou-se que a variação do diâmetro de 16 para 13 μm , faz variar o consumo hidróxido de cálcio de 730 para 820 mg $Ca(OH)_2/g$ de pozolana, respectivamente, para a mesma relação água/aglomerante.

Dados termogravimétricos do trabalho de Soriano et al. (2016) revelaram uma fixação de 29,1% de hidróxido de cálcio do total da massa de pasta de cimento Portland e ecat aos 28 dias. Payá et al. (2003) compararam a pozolanicidade do ecat com a do metacaulim e classificam os dois materiais como de alta reatividade, quando a

porcentagem de fixação do hidróxido de cálcio foi de 86% e 77% respectivamente. A diferenças nos valores encontrados possivelmente são justificados pelas diferenças na relação água/cimento e tempo de hidratação da pasta.

Na pesquisa de Payá et al. (2004) misturou-se o ecat com cimento Portland tipo I e cinzas volantes de termoelétricas para obtenção de concreto de alto desempenho. Foram produzidos corpos de prova para verificação da resistência a compressão em idades diferentes. Observou-se aumento de 20% na resistência a compressão em corpos de prova com 28 dias de cura com 15% de ecat, comparados com concreto de controle. Os materiais pozolânicos são um exemplo de materiais de resíduos industriais que contribuem para a melhoria de algumas propriedades mecânicas de argamassas de cimento portland.

Também em 2004, Payá et al. verificaram que determinado ecat apresenta atividade pozolânica e que os produtos originados da reação de hidratação são semelhantes aos da hidratação de metacaulinita na presença de cimento Portland, sendo que teores de substituição de 15 e 20% de cimento por ecat são os mais promissores.

Para um dado lote de ecat, testes revelam que o material é altamente amorfo (77,33% de sílica ativa) com elevada superfície específica. Isso explica a pozolanicidade do resíduo, podendo-se observar que catalisadores desativados apresentam maior potencial de atividade pozolânica quando passam pelo processo de moagem (ANTIOHOS, CHOULIARA, TSIMA, 2006).

Na China, Wu et al. (2003), também estudaram o aproveitamento do ecat em substituição parcial ao cimento Portland na produção de argamassas. A resistência a compressão das argamassas incorporadas com 15% do resíduo apresentaram valores de 92,3 MPa no 28º dia de cura. Para as classes de cimentos produzidos no Brasil espera-se, no final dos 28 dias, uma resistência a compressão que varia de 25 a 40 MPa. O melhoramento das propriedades mecânicas em relação à argamassa convencional se deve, segundo os autores, ao tamanho das partículas do ecat que atuam como um *filler* reduzindo os vazios entre a pasta do cimento e o agregado. A moagem do resíduo é fundamental para que o mesmo seja aceito e usado como material pozolânico, não apenas do ponto de vista químico, como também do ponto de vista mecânico, atendendo especificações definidas para aplicações com cimento (SORIANO et al, 2016; SU et al.,2000).

Ao utilizar o ecat como *filler* Pacewskab, Bulowska e Wilin'skab (2004), sugerem que seja incluído o uso de aditivos plastificantes ou superplastificantes na

preparação das argamassas. Assim, com substituição de 20% do resíduo e condições ótimas de cura durante os primeiros dias, a resistência dos corpos de prova será maior que os corpos de prova de referência.

Antiohos et al. (2006) analisaram o ecat de uma refinaria grega. Através do teste de Chapelle os autores comprovaram que uma moagem prévia de aproximadamente 10 minutos em moinho de bolas proporciona um aumento do índice pozolânico do resíduo. Os resultados de resistência mecânica das amostras sem moagem mostram que a substituição de até 20% do cimento em massa pelo resíduo diminui a resistência a compressão em relação à amostra de controle sem substituição, nos primeiros 28 e 90 dias de hidratação. Entretanto, as amostras contendo o resíduo moído previamente apresentaram um aumento da resistência mecânica mesmo em teores de substituição de até 30%.

Sobre as atividades de coprocessamento, a pesquisa de Al-Dhamri e Melghit (2010) mostra que a substituição da bauxita por ecat na preparação do clínquer, apresenta resultados de composição físico-química e propriedades mecânicas próximas as usuais, não afetando o cimento preparado.

Em recente pesquisa, Costa e Geada (2012) mostraram que, ao final de 7 dias de hidratação, existe atividade pozolânica nas argamassas com incorporação de até 15% de ecat, e que esta atividade é também evidente nas argamassas com incorporação de 20% do resíduo ao fim de 28 dias de hidratação.

Pacewska et al. (2011) avaliaram a substituição de cimento Portland contendo altos percentuais de aluminato de cálcio, por ecat. Os resultados de resistência à compressão mostram que nas amostras com 5% de resíduo em substituição ao cimento portland, há um ganho de resistência após 24 horas enquanto que nas amostras contendo 25% ocorre perda de resistência em relação à amostra de controle.

Na literatura, observa-se o potencial de imobilização dos metais pesados originários do ecat, em argamassas e concretos. Relata-se que alguns metais pesados aceleraram a hidratação de C_3S . Estes metais podem, substituir Ca^{2+} na superfície C-S-H. O cromo pode ser quimicamente incorporado em todos os produtos de hidratação de cimento, substituindo principalmente o cálcio e o silício em C-S-H. Quando o pH se aproxima de 12,5 durante a hidratação C_3S na presença de metais pesados, a portlandita precipita a partir de soluções. Se a quantidade de metal pesado for suficiente, pode ocorrer precipitação e co-precipitação de metais pesados e cálcio, formando estruturas

amorfas de hidróxidos. Os hidróxidos de metais pesados poderiam substituir Ca(OH)_2 em gel C-S-H (CHEN et al. , 2009).

Os metais pesados muitas vezes alteram o curso das reações de hidratação do cimento. Hidrólise de metais pesados resultam na redução do pH e aceleram a hidratação do cimento. A tecnologia de estabilização / solidificação à base de cimento é uma opção atraente para a gestão de resíduos de metais pesados para facilitar a manipulação antes da eliminação final e reduz a libertação de contaminantes para o ambiente. A eficácia da solidificação / estabilização à base de cimento pode ser melhorada modificando as composições da fase de cimento e controlando a temperatura, as proporções água / sólido, o tamanho de partícula e outros fatores que afetam o desenvolvimento da configuração e da resistência e a durabilidade a longo prazo das formas de resíduos solidificados (Chen et al , 2009)..

Conforme visto na revisão de literatura, o ecat com origem nas unidades de craqueamento catalítico, cuja composição e características dependem das cargas que são processadas em cada refinaria, podem apresentar propriedades finais diferentes após seu processamento e regeneração, incluídas as de caráter pozolânico. Desta forma seu potencial de uso como substitutivo parcial do cimento Portland deve ser pesquisado e avaliado.

Segundo Marafi e Stanislau (2003), a eliminação dos ecat's do processo de craqueamento fluidizado em aterros sanitários, recuperação dos metais pesados, regeneração/rejuvenescimento e reutilização são os métodos alternativos para minimizar o problema com estes resíduos perigosos. Mas outras diversas aplicações vêm sendo estudadas para o seu reaproveitamento, além do uso destes como materiais pozolânicos:

- Preparação de cerâmica: Escandino, et al. (2008), estudaram a aplicação do ecat da indústria petroquímica em substituição parcial ao caulim no preparo de fritas para aplicação em cerâmica. Mei-In Chou, et al. (2009) apresentaram um estudo em que substituem até 30% em peso de ecat em argila e xisto, na produção de tijolos cerâmicos convencionais para construção civil. Pedroso (2012) utilizou o ecat como matéria-prima principal em composições com caulim, cinza e vidro para produção de cerâmicas de assentamento. As cerâmicas com 30% e 40% em peso do resíduo, apresentaram resistências mecânica de 10,8 – 12,9 MPa, superando a resistência de blocos cerâmicos para aplicação em alvenaria.

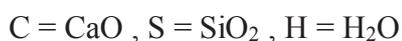
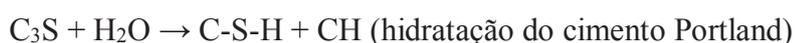
- Recuperação de metais pesados: Valt (2012) tratou o ecat através de remediação eletrocínica com diferentes eletrodos e eletrólitos, testando como adsorvente de

dióxido de carbono e como catalisador de craqueamento de petróleo. As análises indicaram que a remediação eletrocínética recuperou cerca de 50% da área superficial do material, através da remoção de metais pesados presentes inicialmente no catalisador, sem afetar sua estrutura. Deniz (2015) avaliou a remoção de vanádio do ecat. As variáveis foram concentração do eletrólito e potencial aplicado. A variação de alguns parâmetros na eletrorremediação, como tipo e concentração da solução, pH, vazão do eletrólito e corrente, permite otimizar a retirada dos metais, contudo os mecanismos pelos quais a zeólita recupera sua atividade catalítica são incertos, assim como a presença de metais como níquel, vanádio e lantânio e suas interações com a estrutura da zeólita.

3.3.3 Hidratação do cimento Portland parcialmente substituído por ecat

De acordo com MEHTA (1994), a reação pozolânica ocorre devido à reação entre o hidróxido de cálcio (básica) e os óxidos (ácidos) da pozolana, que são os maiores responsáveis pela melhora das características técnicas no concreto. Durante a hidratação dos compostos de silicatos e aluminatos do cimento (C_3S e C_2S) ocorre a liberação do hidróxido de cálcio na forma cristalina de $Ca(OH)_2$ – portlandita. Os materiais pozolânicos consomem $Ca(OH)_2$ da reação de hidratação, resultando na formação de C-S-H SECUNDÁRIO (HOPPE FILHO ET AL., 2015).

As reações podem ser descritas como:



O hidróxido de cálcio, CH, necessário à reação pozolânica, é gerado juntamente com o silicato de cálcio hidratado, C-S-H, através das reações de hidratação do silicato tricálcico (C_3S), e silicato dicálcico (C_2S), presentes no cimento Portland.

A reação entre o material pozolânico e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) é chamada de reação pozolânica. Três são os aspectos de maior importância quanto a utilização de cimento Portland adicionado com material pozolânico (MEHTA, 1994):

1º - a reação é lenta, portanto, lenta é a liberação de calor e o desenvolvimento da resistência a compressão.

2º - a reação consome hidróxido de cálcio ao invés de produzi-lo, sendo este aspecto importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a meios ácidos.

3º - a distribuição do tamanho dos poros do cimento hidratado mostra que os produtos da reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e impermeabilidade do sistema.

Os resultados da pesquisa de Cherem da Cunha et al. (2012) mostram que a ação pozolânica é favorecida quando a amostra apresenta maior superfície específica, assim como quando o resíduo tem faixa de tamanhos de partículas mais próxima à do cimento, o que permite uma melhor mistura e maior contato com as partículas de cimento e seus produtos de hidratação. Comprovaram que menores tamanhos de partículas provocam aumento da pozolanicidade do material com maior consumo de hidróxido de cálcio nessas amostras.

A atividade pozolânica do ecat é acompanhada por média mais baixa no diâmetro dos poros e resistência a compressão superior na matriz cimentícia. Porém estas vantagens são alcançadas com até 20% de substituição. Segundo Pacewskab et al. (2002) o diâmetro médio dos poros vai de 0,0123 mm no corpo de prova padrão para a 0,0101 mm na amostra com 20% de ecat e fator a/c 0,50. Pesquisas anteriores apontam que para porcentagens de substituição maiores de pasta de cimento e pozolana, entre 25% e 30% e fator a/c 0,50 são inviáveis pois apresentam morfologia porosa e friável (COSTA E GEADA, 2012). Porém, quando a análise diz respeito a resistência à penetração de cloreto, pode-se reduzir a quantidade de cimento, em quantidades até 45% por material pozolânico, segundo Zornoza, paya e Garcés (2008).

Apesar das diversas vantagens associadas à incorporação do ecat de FCC nos materiais à base de cimento Portland, o processo de interação do ecat com os produtos de hidratação do cimento ainda não é bem compreendido. Quando o ecat é utilizado em substituição parcial ao cimento o processo de hidratação torna-se mais complexo com variações nas reações e nos produtos formados.

Evidencia-se essa situação com a taxa de decomposição dos minerais, os metais pesados, aceleram a hidratação do silicato tricálcico (C_3S) do cimento portland, porém retardam a precipitação da portlandita devido à redução do pH resultante da hidrólise de íons de metais pesados. Os compostos de metais pesados tendem a formar estruturas amorfas ou estruturas mal ordenadas em pastas de cimento. Na terminologia, a estabilização é um processo de conversão de um resíduo tóxico em uma forma física e quimicamente mais estável, isto é, altera quimicamente resíduos perigosos para produzir

uma forma menos tóxica ou menos móvel. Envolve interações químicas entre resíduos e o agente de ligação. Na literatura, os metais pesados são em grande parte considerados como inibidores de C₃S ou hidratação de cimento com base na observação do estabelecimento, desenvolvimento de força, precipitação da portlandita ou liberação de calor (PEYSSON, PÉRA, CHABANNET, 2005).

Conseqüentemente, há muitas especulações contraditórias sobre o mecanismo que domina a fixação de metais pesados em cimento hidratado. Peysson, Péra, Chabannet (2005), evidenciam várias áreas propícias a futuras investigações, como o desenvolvimento de fases de pastas de cimento na presença de metais pesados, a dissolução e precipitação de fases estequiométricas e de soluções sólidas e fenômenos de superfície controlando a imobilização de metais pesados.

Outro ponto observado, é o comportamento do concreto no estado fresco. Observa-se que a pasta de cimento e ecat, possui consistência mais seca quanto maior for a porcentagem de substituição. Este comportamento é atribuído à elevada área superficial específica do ecat ($>100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (CUNHA, 2012; SU, 2000; PACHEWSKA et al., 2002). Costa e Geada (2009) orientam que substituição de 25 e 30% não são viáveis, pois originam pastas que se revelam pouco homogêneas.

Durante a hidratação, o maior grau de substituição, forma mais etringita e aumenta nessa fase o nível de temperatura do meio reacional o que acelera as reações. Porém, considerando amostras em que a água total disponível é a mesma, alternado o percentual de substituição, cada mol de etringita consome 32 mols de água para sua formação. Portanto fica bem menos água disponível para as seguintes reações de hidratação dos silicatos de cálcio mencionados (CUNHA, 2012). Isso justifica o que Su et al. (2000) e Conceição (2011) observaram quanto ao tempo de pega. Tipicamente o aumento da utilização do resíduo faz com que o tempo de pega diminua. Mas há pesquisas que apontam que os tempos de pega são os mesmo que pastas convencionais (PERRAKI, et al, 2010).

No estado endurecido, esta mesma pasta se apresenta porosa e friável, o que reflete na dispersão dos valores de resistência a compressão.

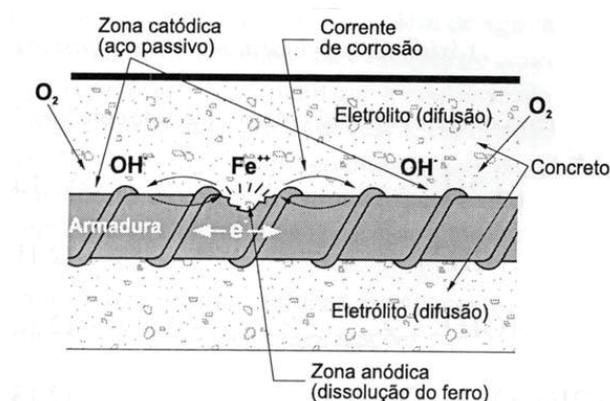
A utilização de adições minerais na composição do material ligante, em substituição parcial ao cimento, provoca alterações microestruturais que interferem na porosidade da matriz hidratada e, principalmente, na distribuição do tamanho dos poros e na interconectividade dos mesmos, influenciando no ingresso de água para o interior da estrutura (HOPPE FILHO et al., 2015).

3.4 CORROSÃO

A tradicional concepção do concreto armado como um material de grande durabilidade e resistência tem sido invariavelmente questionada devido ao surgimento de um número cada vez maior de manifestações patológicas, destacando-se a corrosão das armaduras de concreto. Esta deterioração eleva o custo de manutenção das estruturas e reduz a sua vida útil. Sendo assim, o estudo sistemático do problema a partir de suas manifestações características, permite o conhecimento de suas causas, e subsidia com informações os trabalhos de reparo e manutenção das estruturas de modo a minimizar a incidência total de problemas.

Segundo HELENE (1986) a corrosão pode ser definida como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente, seja por ação física, química, eletroquímica, ou por combinação destas. Como ações físicas características podem-se citar os fenômenos de cavitação e erosão; como ações químicas as reações de expansão e de lixiviação dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland em argamassa e concretos e; como ação eletroquímica os processos corrosivo de metais em meios aquosos (FIGURA 03).

FIGURA 3: PILHA ELETROQUIMICA DE CORROSÃO NO CONCRETO ARMADO



FONTE: CASCUDO (1997).

Segundo Gentil (2003), por ação química a deterioração no concreto pode ocorrer na pasta de cimento e no agregado, e por ação eletroquímica pode ocorrer na armadura.

O processo de corrosão é espontâneo, onde o metal retorna ao seu estado natural, formando compostos estáveis na forma de óxidos, pois corresponde a uma

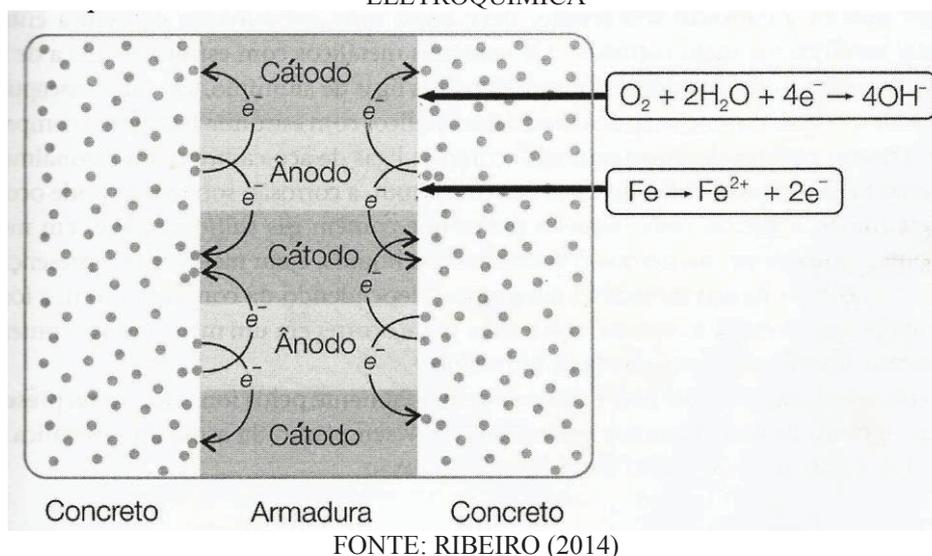
redução da energia livre de Gibbs. Quando esses metais são processados, passam a reagir espontaneamente, se transformando em composto como óxidos e hidróxidos. O ferro, por exemplo, que é o principal componente da armadura de aço utilizada na estrutura de concreto, reage com o meio ambiente que pode conter cloreto e o produto final do processo são a goetita (αFeOOH), a lepidocrocita (γ ($8\text{FeOOH},\text{FeOCl}$)) e a magnetita Fe_3O_4 (RIBEIRO, 2014 ; CASCUDO, 1997)

Ribeiro e Cunha (2014) descrevem algumas condições para que os produtos de corrosão ocorram. São eles:

- Eletrólito: O eletrólito é o meio que permite a dissolução e a movimentação dos íons ao longo das regiões anódicas e catódicas na interface entre a superfície do aço e a matriz porosa do concreto, papel que é desempenhado no concreto pela solução salina contida nos seus poros. A água presente no concreto atua como um eletrólito. Também constitui um eletrólito certos produtos de hidratação do cimento, como por exemplo a portlandita, que formam nos poros e capilares uma solução saturada.
- Diferença de potencial: quando o aço está em contato com um eletrólito, parte dos átomos do ferro tende a se transformar em cátions ferro (Fe^{++}). E se além desta condição ainda houver a presença de reagentes capazes de combinar com o elétron liberado na aeração de formação do íon ferroso, pode formar-se uma célula de corrosão eletroquímica.
- Oxigênio: é necessário que haja a presença do oxigênio para a formação da ferrugem (óxido/hidróxido de ferro).
- Agentes agressivos: são fatores químicos que contribuem para a deterioração do concreto, podendo ser devido aos íons sulfeto, cloreto, dióxido de carbono, os nitritos, o gás sulfídrico, o cátion amônio, óxidos de enxofre entre outros. Os agentes agressivos não permitem a formação ou quebram a película existente de passivação do aço, acelerando a corrosão e atuando como catalisadores.

Resumindo, a corrosão eletroquímica que ocorre na armadura de aço, é caracterizada pela transferência de elétrons e íons, entre a região catódica e anódica. É causada pela ação de um agente oxidante que ao entrar em contato com a superfície do metal, passa a receber elétrons, ocorrendo a reação de redução. Os elétrons consumidos na reação de redução são fornecidos pela reação de oxidação do metal que ocorre no ânodo (FIGURA 04).

FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA



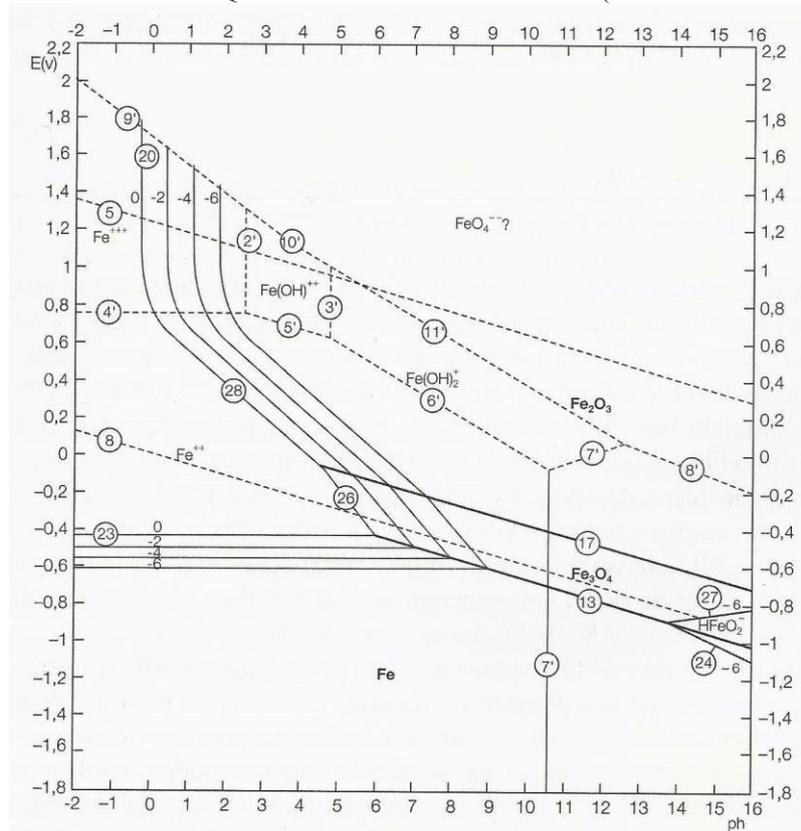
Na armadura de aço de uma estrutura de concreto armado, a reação anódica geralmente envolve a oxidação do Fe, e a reação catódica envolve a redução do oxigênio em meio alcalino, já que o pH do concreto é alcalino na ordem de 12 a 13.

Como observado no Diagrama de Pourbaix (FIGURA 5) (diagrama potencial x Ph do sistema ferro-água a 25°C), para a ordem de grandeza do pH no concreto e faixa usual de potencial de corrosão (+0,1 a -0,4 V) as reações são de passivação. Segundo Cascudo (1997) o diagrama indica em que condições o processo de corrosão é termodinamicamente favorável.

A alta alcalinidade favorece a formação de um filme de óxidos submicroscópico, cuja espessura varia de 10^{-3} a 10^{-1} μm . Este filme passivo é compacto, resistente e aderente sobre a superfície da armadura. É composto a partir das reações de oxidação do ferro e de redução do oxigênio, apresentando uma variação de composição que vai do Fe_3O_4 ao $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que, inviabiliza o desenvolvimento da corrosão das armaduras no concreto armado (RIBEIRO, 2014; ALLAHRARA, KHODAYARI, 2008; ELSENER, 2002; HELENE, 2001; CASCUDO, 1997).

Além da proteção química (reserva alcalina) existe o aspecto físico de proteção contra a corrosão, que é o cobrimento da armadura. Esta proteção é exercida pelo concreto interpondo-se entre o meio corrosivo e a armadura, principalmente em se tratando de um concreto bem dosado, pouco permeável, compacto e apresentando uma espessura adequada de cobrimento para cada grau de agressividade ambiental (NBR 6118; HELENE, 2001).

FIGURA 5: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO (DIAGRAMA DE POURBAIX)



FONTE: RIBEIRO (2014)

No entanto, cloretos e/ou dióxido de carbono podem ser transportados através do sistema de poros do concreto, atingindo as barras de aço e induzindo a corrosão.

O dióxido de carbono (CO_2) pode-se combinar com a Ca(OH)_2 , formando Carbonato de cálcio, CaCO_3 insolúvel, provocando à diminuição do pH para valores abaixo de 9. Nesta condição, ocorre a despativação do aço e as barras de aço entram num processo de corrosão uniforme. Se houver excesso de CO_2 , como no caso de águas agressivas, ocorre a formação de bicarbonato de cálcio, $\text{Ca(HCO}_3)_2$ solúvel.

Cloreto solúveis podem ser introduzidos no concreto durante a preparação do concreto, como o cloreto de cálcio usado como agente acelerador de pega, ou a água de amassamento e/ou agregados contaminados. Ou podem vir de ambiente externo, como por exemplo salmouras industriais, maresia e sais de descongelamento (RIBEIRO, 2014; CASCUDO, 1997).

Mesmo que a presença de cloreto promova o processo de corrosão, observa-se que o mesmo é diminuído pela formação de cloroaluminato de cálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), que é insolúvel, resultado da reação entre o cloreto e os aluminatos do concreto.

A relação entre concentração de cloreto, Cl^- , e de hidroxila, OH^- também tem sido utilizada como parâmetro de desp passivação da armadura. Valores acima de 0,6 tem-se a desp passivação (GENTIL, 2003).

Os mecanismos de transporte que levam ao movimento e concentração iônica dos cloretos no concreto são os seguintes: absorção capilar, difusão iônica, permeabilidade sob pressão e migração iônica. Este transporte é influenciado pelo sistema poroso da pasta de cimento (CASCUDO, 1997).

Sobre estes mecanismos, Cascudo (1997) considera que a absorção representa o primeiro passo para a contaminação. É definida como o fluxo de um fluido devido a um gradiente de umidade. É motivado por tensões capilares e ocorre logo após o contato do líquido com o substrato. Depende da porosidade aberta (poros conectados) e do tamanho dos poros (a sucção capilar é tão intensa quanto menores forem os diâmetros dos poros). Pelo processo de absorção, a solução salina pode penetrar vários milímetro em poucas horas.

O movimento dos cloretos no interior do concreto também pode ocorrer por difusão em meio aquoso. A difusibilidade iônica é decorrente da diferença de gradiente de concentração iônica, entre o meio externo/interno e mesmo dentro do próprio concreto, que busca equilíbrio de concentração. Portanto a difusão iônica é um processo espontâneo de transporte de massa.

O transporte iônico através da permeabilidade de líquidos ocasionada por pressão hidráulica, ocorre na prática de uma maneira mais restrita ao se comparar com a absorção capilar. São casos de contato direto com a ação da água.

Sendo os cloretos íons de carga elétrica negativa, é de se esperar que a ação de campos elétricos promovam uma migração iônica. Migração iônica é o transporte que ocorre quando existe um potencial elétrico que possibilita o deslocamento até que se neutralize a diferença de potencial. No concreto a migração pode se dar pelo próprio campo gerado pelo processo de corrosão eletroquímica, o qual tende a concentrar os cloretos nas regiões anódicas intensificando a corrosão (CASCUDO, 1997). Como este processo é resultante da própria ação das pilhas de corrosão, é portanto um fenômeno de baixa intensidade e muito mais lento (HELENE, 1986).

A difusão é, então, tida como o principal processo de transporte de íons cloreto para o interior do concreto. Porém, sua descrição baseada estritamente nas leis de Fick consiste em uma simplificação, já que o mecanismo real é muito mais complexo. Como discutido por Tallero et al. (2011) a presença de outros íons na solução dos poros (íons

de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , etc.) interferem na velocidade de ingresso do Cl^- , acelerando ou retardando sua penetração (por mecanismos de repulsão ou atração entre cargas elétricas), o que altera as previsões baseadas em difusão pura, conforme as leis de Fick. Além disso, se o revestimento for pouco espesso ou caso ele se apresente com elevada porosidade, permitindo com isso a ocorrência de processos de molhagem e secagem no concreto, a absorção capilar pode ser o mecanismo dominante, o que torna a modelagem do processo como um todo algo muito complexo.

Quanto ao cloreto, ele se apresenta de três formas no concreto: quimicamente ligado ao C_3A , formando cloroaluminato de cálcio ou sal de Friedel ($\text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); adsorvido na superfície dos poros e sob a forma de íons livres. Esses cloretos livres são os que, efetivamente potencializam o processo corrosivo (ALLAHRARA, KHODAYARI, 2008; MOROZOV, 2013; RIBEIRO, 2014).

De acordo com o American Concrete Institute (1990 citado por CASCUDO, 1997, p.46) existem três teorias que explicam os efeitos dos íons cloretos na corrosão do aço:

- teoria da adsorção: os íons penetram no filme de óxido passivante sobre o aço, através de poros ou defeitos, mais facilmente do que penetram outros íons. Os cloretos podem dispersar-se coloidalmente no filme de óxidos, tornando mais fácil a sua penetração.
- teoria do filme óxido: os íons Cl^- são adsorvidos na superfície metálica em competição com o oxigênio dissolvido ou com íons OH^- . O cloreto promove a hidratação dos íons metálicos, facilitando sua dissolução.
- teoria de complexo transitório: os íons Cl^- competem com os íons hidroxila para a produção de íons ferrosos pela corrosão. Forma-se então um complexo solúvel de cloreto de ferro. Este pode difundir-se a partir das áreas anódicas destruindo a camada protetora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e permitindo a continuação de processo corrosivo. A certa distância do eletrodo o complexo é rompido, precipita o hidróxido de ferro e o íon cloreto fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica (CASCUDO, 1997, P.46)

A presença do íon cloreto em estrutura de concreto é uma das principais causas de corrosão e envolve uma série de fatores que fazem com que, para teores iguais de cloreto, ora ocorra corrosão e ora não ocorra. Agem de forma localizada, provocam uma degradação local do filme passivo, portanto do tipo corrosão por pite (ALLAHRARA, KHODAYARI, 2008; MOROZOV, 2013; RIBEIRO, 2014).

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada, ocasiona a formação de cavidades que podem atingir profundidades razoáveis, podendo agir como regiões de concentrações de tensão. A perda de massa é inferior a corrosão uniforme, mas a corrosão por pite causa efeitos prejudiciais ao material metálico. O íon cloreto é o agente agressivo mais importante devido à sua ampla presença na natureza. O pequeno

diâmetro do cloreto torna esse capaz de penetrar com relativa facilidade através do filme de óxidos, o que o torna mais agressivos que outros íons (RIBEIRO, 2014).

Como a corrosão por pite é um processo localizado, a dissolução do metal se dá em um sítio ativo. Os sítios ativos podem ser contornos de grão, inclusões e segunda fases. As inclusões são os sítios mais importantes, pois a inclusão de sulfeto na liga do metal age como sítios preferenciais para nucleação do pite (RIBEIRO, 2014).

Independentemente da sua origem, o processo de corrosão resulta na formação de produtos de corrosão expansiva, que se acumulam na interface do concreto de aço, promovendo a fissuração prematura e, em última análise, o fenômeno contribui para a redução da resistência de aderência e então ocorre o desprendimento da cobertura de concreto.

Existem várias estratégias para estender a vida útil do aço de reforço. A nível do aço, a proteção pode ser conseguida através da aplicação de revestimentos (por exemplo, aço galvanizado, revestimentos orgânicos), utilização de aços inoxidáveis ou proteção catódica. O uso de inibidores de corrosão de aço é também uma abordagem comum. A nível do concreto, a estratégia consiste normalmente na modificação da sua composição com aditivos que aumentam a resistividade da massa. Adições minerais como cinzas volantes, escórias e microssílica são amplamente utilizados. Estas adições tem efeitos benéficos nas propriedades mecânicas, reduzindo a porosidade da massa, retardando a entrada de agente agressivos. Outra adição que pode ser utilizada para a modificação da matriz do concreto, segundo Morozov et al. (2013) é o ecat.

Durante muito tempo pesquisadores de todo o mundo vem desenvolvendo métodos para avaliação do processo corrosivo. No entanto, não existe ainda um consenso sobre quais são os melhores e mais confiáveis métodos de estudo da corrosão no concreto armado. Para avaliação do processo existem técnicas como leitura de potencial de corrosão, resistência de polarização, migração e teor de cloreto, porém estas técnicas indicam somente o avanço do processo, não permitindo ainda em fase de concepção mitigar o ataque.

3.4.1 Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão em concreto armado

Os métodos eletroquímicos são os mais interessantes para avaliação da corrosão, por sua sensibilidade, rapidez e caráter não destrutivo. Dentre o leque das

técnicas eletroquímicas Cascudo (1997) destaca-se: potenciais de corrosão; a resistência elétrica; as curvas de polarização; resistência de polarização; impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico.

A técnica de resistência elétrica é largamente utilizada no monitoramento da corrosão industrial e indica a resistência ao fluxo de corrente elétrica de natureza iônica na solução aquosa. Está baseada no princípio de que a área da seção transversal de um condutor elétrico é inversamente proporcional a sua resistência elétrica e esta é diretamente proporcional a temperatura. Considerando que a corrosão da armadura é certa quando a resistividade elétrica do concreto é baixa, a presente técnica indica *se e quando* um problema de corrosão se estabelece, porém, apresenta o inconveniente de apenas atuar como um indicativo do que está ocorrendo na armadura. Neste sentido, a taxa de corrosão efetivamente medida pela sonda pode diferir em muito da taxa de corrosão do aço no concreto em determinadas condições. Esta técnica não é válida para corrosão localizada como pite, por exemplo, sua aplicação se restringe a corrosão generalizada.

A técnica do potencial de corrosão é muito utilizada para monitorar o comportamento do aço no concreto. Os potenciais de corrosão dos metais no concreto são parâmetros termodinâmicos que dependem de inúmeras variáveis; umidade, tipo de cimento, aditivos, idade. A avaliação é feita através de mapas de potencial que revelam as áreas prováveis de corrosão. Seus valores numéricos indicam o balanço entre a reação anódica e a catódica, entretanto não fornecem informações quantitativas, isto é, não é possível extrair informações sobre a velocidade de corrosão real da armadura.

Curvas de polarização podem ser entendidas como o meio pelo qual, sob condições controladas, registram-se as relações corrente-potencial de um sistema de corrosão. Essas relações podem produzir informações sobre taxas de corrosão, películas, passividade, tendências à corrosão por pite e outros dados importantes. É um método acelerado e artificial de induzir a corrosão, portanto tem seus inconvenientes de não reproduzir as mesmas condições de uso da estrutura, impondo condições bem diferentes ao processo de corrosão.

A resistência de polarização representa a inércia que um sistema possui em desenvolver um processo eletroquímico de corrosão, isto é, um processo de transferência de carga elétrica no metal, ante uma polarização imposta. Assim ao se monitorar uma peça, tem-se condição de, sem destruí-la, observar não apenas a presença da corrosão, mas também deduzir e que intensidade de processa o fenômeno. Porém não

é sensível para análise de tipos de corrosão localizada e apresenta dificuldades para sistemas passivos.

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. 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. A presente técnica não tem aplicabilidade “in situ” nas estruturas de concreto armado. Isto se deve a dificuldade relativa a distribuição não uniforme da corrente ao longo das barras, principalmente quando o sinal enviado for de alta frequência.

Estas técnicas eletroquímicas tem sido empregadas em recentes pesquisas. Shi, Wei e Ming (2011) analisaram o comportamento da corrosão do aço embebido em concreto de cimento portland comum e concreto com cimento de alto desempenho. Amostras, antes e depois da exposição a uma solução de NaCl por 360 dias, foram investigados por meio de três tipos de tempo ou domínio da frequência: resistência de polarização, impedância eletroquímica e método de pulso galvanostático. Três parâmetros eletroquímicos foram extensivamente comparados: resistividade do concreto, resistência de polarização e a capacitância de dupla camada, que estão relacionados com a corrosão do aço. Os resultados indicaram que o comportamento da corrosão do aço em amostras de cimento portland comum e cimento de alto desempenho antes e depois da exposição eram diferentes devido as diferentes taxas de corrosão determinandos pelo valor do pH do concreto, solução dos poros, resistividade e permeabilidade da camada de concreto. Estes três métodos eletroquímicos são todos capazes de avaliar o estado corrosão do aço com boa correlação.

Uma análise da corrosão em concreto feitos com o resíduo em estudo foi feita por Pacewskab, Bulowska e Wilin'skab (2004). Eles estudaram em que concentração o resíduo deve substituir o cimento e areia na massa, de modo a garantir a resistência à corrosão por sulfatos nas argamassas expostas à ambientes agressivos. Uma análise dos resultados da observação visuais mostra que a adição de ecat na argamassa de cimento pode reduzir resistência à ação agressiva da solução de sulfato de sódio. As extensões dos danos da corrosão não dependiam, dentro do período do estudo, da duração da exposição, mas da concentração do meio agressivo.

3.5 RUÍDO ELETROQUÍMICO

Em geral, para análises dos mecanismos que desencadeiam a corrosão em barras de aço em concreto armado, empregam-se métodos de aplicação de uma corrente anódica ao aço embutido a partir de uma fonte de energia externa para induzir a corrosão. O grau de corrosão pode ser controlado variando a densidade de corrente e/ou o intervalo de tempo da corrente impressa. As vantagens conseguidas com o uso desta técnica estão no alto grau de corrosão dentro de um curto período de tempo e o fácil controle do grau de corrosão desejado. Do ponto de vista eletroquímico, este processo de corrosão acelerado é muito diferente do que ocorre naturalmente

Para análise dos processos espontâneos de corrosão tem-se técnica de ruído eletroquímico. A medição de ruído eletroquímico (RE) foi introduzida pela primeira vez por Iverson, em 1968. Nesta etapa, o ruído eletroquímico foi realizado pela medição da variação de potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência. Posteriormente, este método e sua análise se expandiram em uso e atraíram o interesse de muitos outros pesquisadores (ALLAHRARA, KHODAYARI, 2008).

O método convencional de medição PT utiliza três eléctrodos. Dois destes são eléctrodos, entre os quais a corrente de ruído electroquímico (ECN) é medida utilizando um amperímetro de resistência zero (ARZ) a trabalhar, de modo que os dois eléctrodos de trabalho estão ao mesmo potencial. Ao mesmo tempo, o ruído de potencial electroquímico, EPN, é medida como a fluctuation no potencial do par de eléctrodos de trabalho em relação a um eléctrodo de referência.

A técnica utiliza 3 eletrodos. Com dois eletrodos pode-se registrar as flutuações de corrente (a nível de nanoamperes e microamperes) ao redor da corrente de corrosão. Ao mesmo tempo, com um eletrodo de trabalho e um de referência, pode-se registrar e analisar pequenas flutuações de potencial (a nível de microvolts e milivolts) em torno do potencial de corrosão. Com esses procedimentos obtém-se importantes dados a respeito da morfologia do ataque, o que permite identificar o tipo de corrosão, se generalizada ou localizada (DU et al., 2011; LEGAT et al., 2004; COTTIS, 2001; CASCUDO, 1997).

3.5.1 Abordagem do método de ruído eletroquímico

Domingues (2010) explica que uma peça metálica imersa em um meio corrosivo, apresenta diferenças estruturais como mais de uma fase metalúrgica, contornos de grãos, tensões internas. Estas diferenças propiciam a existência de pilhas eletroquímicas microscópicas distribuídas ao longo de toda a superfície imersa do metal. Essas pilhas são formadas por regiões anódicas e catódicas que, com o passar de pequenos intervalos de tempo, aparecem, desaparecem, invertem seu potencial ou formam novas combinações de pilhas, espontaneamente. Quando se coloca uma peça metálica ligada eletricamente à outra peça de forma idêntica a sua, ambos imersos no mesmo eletrólito, os sítios eletroquímicos dos dois metais, mesmo eles sendo idênticos, nunca serão iguais. Numa dada fração de tempo, o somatório relativo dos sítios anódicos em um dos metais pode ser maior do que o somatório dos sítios anódicos no outro, o que gera a possibilidade da passagem de elétrons de um metal para o outro nesse mesmo instante (FOFANO, JAMBO, 2007).

Quando há corrosão uniforme, os dois metais flutuam em uma mesma média de corrente, não existindo salto significativo de corrente. Para o caso da corrosão localizada, pode haver eventos com correntes elevadas e com duração bem definida. Estas flutuações temporais são chamadas de ruído de corrente e ruído de potencial. O ruído eletroquímico é definido como a flutuação aleatória e espontânea do potencial ou da corrente oriunda dos processos corrosivos (KLOCK, 2013; FÓFANO, JAMBO, 2007; AL-MAZEEDI, COTTIS, 2004; COTTIS, 2001).

Quando as quantidades instantâneas dos pontos de corrosão das espécies forem diferentes, tem-se alto fluxo de corrente. Como é mínima a probabilidade de o número de pontos serem idêntica aos dois espécimes no mesmo instante, o que levaria a um fluxo nulo de corrente, o ruído eletroquímico da corrente entre os espécimes pode ser detectado. O ruído eletroquímico de potencial é a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo relativo a um eletrodo de referência, devido aos vários processos superficiais como a formação de filmes e sua quebra, no decorrer do tempo (FÓFANO, JAMBO, 2007, COTTIS, 2001).

Como vantagem da técnica em relação a outros métodos, o mais importante deles, é que ela é conduzida em condições de circuito aberto, portanto não precisa de uma perturbação externa no potencial ou corrente que possa causar alterações nas características do sistema. Isto é, as medições podem ser realizadas num sistema livre,

reproduzindo condições de corrosão realistas, permitindo a sua utilização na monitorização de corrosão em tempo real, assegurando a evolução espontânea dos processos corrosivos (CESEN, 2013; ALLAHRARA, KHODAYARI, 2008 ; LEBAN et al., 2004).

O método convencional de medição de ruído utiliza três eletrodos e um voltímetro de alta impedância (maior que 10GOhms), que registra a flutuação do potencial no eletrodo de trabalho (barras de aço-armadura) em relação a um eletrodo de referência. O terminal positivo do voltímetro é conectado à armadura e o terminal negativo liga-se a um eletrodo de referência. Como as flutuações de potencial são de baixa amplitude (menos de 1mV) e de baixa frequência (menos de 1Hz), o voltímetro deve apresentar resolução a nível de microvolts. Ao mesmo tempo, dois destes eletrodos (duas barras de aço idênticas) são para a corrente de ruído eletroquímico que é medida utilizando um amperímetro de resistência zero e de alta resolução, estando estes no mesmo potencial. Cada barra é conectada a um terminal do amperímetro e neste caso uma das barras atuará como eletrodo de trabalho e a outra como contra – eletrodo (CASCUDO, 1997).

Na interface aço-concreto, o ruído gerado está relacionado com a atividade do filme óxido passivador na superfície das armaduras. Este filme, estando em equilíbrio dinâmico, produz correntes e potenciais transitórios associados com sua quebra (formação de pite) e com o seu restabelecimento.

No decorrer do tempo, existe uma quantidade limitada de informações sobre o sistema. Portanto, faz-se necessário o tratamento destes dados para obtenção de relações indiretas que fornecerão melhor compreensão dos processos corrosivos.

3.5.2 Avaliação dos sinais

O Ruído Eletroquímico oferece a possibilidade da detecção precoce da corrosão localizada através dos parâmetros de ruído tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência. Esta técnica tem sido proposta para identificar proativamente os períodos em que o processo corrosivo se torna instável e reconhecer o aumento da probabilidade de corrosão localizada (ABRANTES, 2015).

Baseando-se no método de desvio padrão, é possível obter a Resistência de Ruído (R_n) a partir das flutuações de potencial e corrente, sendo definida como a razão

dos desvios padrões das flutuações de potencial (σ_E) e de corrente (σ_I) (DIOGENES, 2014; ABRANTES, 2015)

$$R_n = \sigma_I / \sigma_E \quad (1)$$

Segundo Al-Mazeedi e Cottis (2004), o ruído de disparo é produzido quando a corrente tem a forma de uma série de pacotes estatisticamente independentes de carga, com cada pacote tendo curta duração. A carga total que passa num determinado intervalo de amostragem é, em seguida, uma amostra de uma distribuição binomial, que, se o número médio de impulsos do intervalo de amostragem é razoavelmente grande, se aproxima de uma distribuição normal com propriedades conhecidas. Se essa teoria for aplicada ao ruído, três parâmetros podem ser obtidos:

- I_{corr} : corrente média de corrosão
- q : carga média em cada evento
- f_n : frequência de eventos

Apenas dois desses parâmetros são independentes, uma vez que $I_{corr} = Q_{méd} * f_n$. Estes parâmetros não podem ser medidos diretamente, mas estimados a partir dos ruídos de corrente e potencial eletroquímicos através das equações que seguem:

$$I_{corr} = B/R_n = B * \sigma_I / \sigma_E \quad (2)$$

$$Q_{méd} = \sigma_I * \sigma_E / B * b \quad (3)$$

$$f_n = I_{corr} / Q_{méd} = B^2 * b / \sigma_E \quad (4)$$

Onde B é o coeficiente de Stern-Geary, em V/dec, e b a frequência de operação do equipamento em Hz.

Em geral, espera-se que os eventos de alta frequência tendem a ocorrer em toda a superfície, e a corrosão então será razoavelmente uniforme. Em contraste, eventos de baixa frequência indicam a remoção de quantidades relativamente grandes de material em locais individuais, e a corrosão será tipicamente localizada. Assim f_n fornece um indicador da localização de corrosão, com um pequeno f_n indicando corrosão localizada, e um grande f_n indicando corrosão uniforme (COTTIS, 2004).

O método do cálculo da Resistência de Ruído sugerido por Al-Mazeedi e Cottis (2004) pode também resultar em um gráfico (FIGURA 06), onde:

- elevada frequência e alta resistência indicam corrosão generalizada com formação de filme protetor, resultando em passivação e proteção;
- elevada frequência e baixa resistência indicam corrosão generalizada sem formação de filme protetor;
- baixa frequência indica corrosão localizada.

FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA METODOLOGIA DE AL-MAZEEDI E COTTI (2014)



FONTE: ABRANTES (2015).

Diversos estudos indicam que com base nas medições de ruídos eletroquímicos é possível detectar e distinguir diferentes tipos de corrosão (DU et al., 2011; KOVAC et al., 2010). Legat, Bajt e Leban (2004) afirmam que ao longo das últimas três décadas a técnica de ruído eletroquímico provou ser uma das técnicas mais promissoras para detecção de corrosão localizada e uniforme, podendo ser usada com segurança para controlar a dinâmica do processo corrosivo no concreto. Por exemplo, DU et al., (2011) analisou aço inox 304 em solução de NaCl. A técnica de ruído eletroquímico mostrou amplitude do potencial de ruído e densidade de corrente de ruído muito maiores, confirmando corrosão localidade (propagação por pitting), após 1 h de aquisição da amostra sob tensão. Após 2 h da aquisição, a amplitude de potencial de ruído e densidade de corrente diminuiu profundamente, indicando período de corrosão generalizada.

Nas pesquisas de Leban, Bajt e Legat (2004) são empregados dois métodos diferentes de avaliação da corrosão em estruturas de concreto armado: ruído eletroquímico e medições com sondas de resistência elétrica. Os métodos avaliam a influência dos parâmetros específicos dos processos na corrosão. Ambas as técnicas

foram utilizadas em corpos de prova de concreto durante o umedecimento sucessivo e ciclos de secagem. Os resultados das medições foram comparados com os resultados das avaliações de corrosão do aço após os corpos de prova serem desintegrados. Foi estabelecido que, ambas as técnicas são eficazes para medir a corrosão do aço embebidos em concreto, e até certo grau compatível. A resistência elétrica por sondas mede a corrosão acumulada, enquanto que a técnica de ruído eletroquímico pode acompanhar a dinâmica da corrosão no concreto.

O método de ruído eletroquímico tem sido utilizado ainda no monitoramento do comportamento corrosivo do aço em concreto sob tensão de tração. Kovac (2007) afirma que o método apresenta uma análise confiável da evolução da corrosão do aço sob tensão, mas a detecção dos diferentes tipos de corrosão é uma tarefa difícil.

Muito embora haja um consenso entre as pesquisas no que diz respeito a melhoria da resistência a compressão de concreto de cimentos incorporados com o catalisador desativado, devido a suas propriedades pozolânicas, não se sabe ao certo como se dá a interação do aço da armadura e a massa de concreto incorporada com o catalisador desativado. As pesquisas apontam a necessidade da reutilização deste catalisador desativado visto que é um contaminante ambiental, por conter metais pesados. Mas não se tem informação sobre a interação dos íons de metais pesados na formação do filme protetor da armadura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos no capítulo 2, desenvolveu-se um programa experimental com variações na porcentagem de mistura do ecat na argamassa armada e com o método do ruído eletroquímico para avaliar as respostas quanto ao processo de corrosão. O programa experimental, a descrição dos materiais e métodos e a forma de análise dos resultados estão apresentados neste capítulo.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Catalisador de equilíbrio (ecat)

O ecat tem sido alvo de pesquisas do grupo de eletroquímica aplicada (GEA) da UFPR, sendo cedido pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas. Quando virgem, o catalisador apresenta composição à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), constituído basicamente de um componente ativo (zeólita), uma matriz ativa (alumina), uma matriz inerte (caulim), uma matriz sintética (sílica) e ingredientes funcionais (PEDROSO, 2012)). Como resultado da caracterização físico-química do ecat, foram usadas as pesquisas de Leonel (2016) e Valt (2011).

a) Área superficial

Para a caracterização de área superficial, foi utilizada a técnica de Brunauer, Emmett, Teller (BET) no LACTEC, apresentando área superficial $1,413 \cdot 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ (LEONEL, 2016).

b) Granulometria

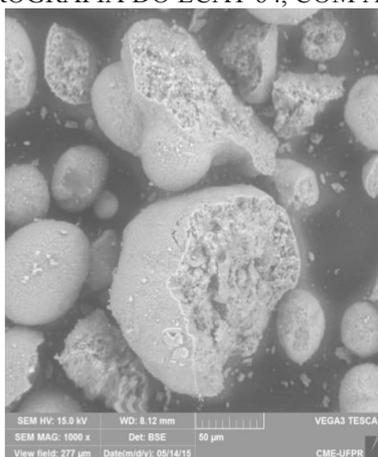
O LAMIR da UFPR realizou o ensaio de granulometria, num Granulômetro CILAS 1064, com tempo de ultrassom de 30 segundos para a desagregação do material, faixa analítica de 0,04 a 500 micron e emissores de laser secundários. Segundo Valt (2012) o diâmetro médio ponderado das partículas (DMP) foi de 65,94 μm .

c) Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica dos grãos do ecat foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) TESCAN no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Observa-se que as partículas do resíduo são esféricas, porém com pequenas irregularidades na superfície

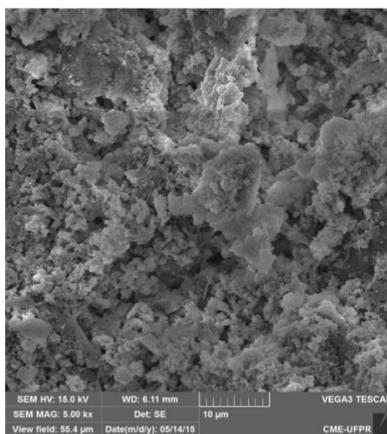
A (FIGURA 07) ilustra as diferenças granulométricas e forma das partículas de ecat, reflexo da distribuição da idade das partículas de um mesmo lote, desde partículas pequenas e arredondadas até partículas maiores e de formato irregular. Leonel (2016) sugere esta aparência seria devido aos processos de sinterização durante as altas temperaturas da regeneração. Na superfície interna do ecat, (FIGURA 08) observam-se aglomerados que poderiam indicar argilominerais, alumina ou zeólitas (cristalinos) e também de material amorfo.

FIGURA 7: MICROGRAFIA DO ECAT 64, COM AUMENTO 1000X



FONTE: LEONEL (2016)

FIGURA 8: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE INTERNA DO ECAT, COM AUMENTO 5000 X



FONTE: LEONEL (2016)

d) Fluorescência de raios X

A composição química do ecat é apresentada na (TABELA 04).

TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CATALISADOR DESATIVADO

Componentes em (%)			
Al ₂ O ₃	46,618	NiO	0,508
SiO ₂	43,891	TiO ₂	0,350
CO ₂	3,910	K ₂ O	0,083
La ₂ O ₃	1,836	SO ₃	0,067
V ₂ O ₅	0,761	CaO	0,058
Fe ₂ O ₃	0,730	Sb ₂ O ₃	0,037
Na ₂ O	0,590	ZrO ₂	0,014
P ₂ O ₅	0,535		

FONTE: LEONEL (2016)

Observa-se que a maior parte da composição do ecat é de óxidos de sílica e óxido de alumina, totalizando 90,50% em massa. O ecat é uma zeólita dispersa numa matriz de sílica e alumina contendo aluminossilicatos.

Segundo Luz (1995), as zeólitas compõem-se de minerais naturais e sintéticos, dentre eles os aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio). Além destes, os óxidos de terras raras, como o óxido de lantânio que incorporados à estrutura da zeólita na etapa de síntese, faz parte da estrutura da zeólita. Os contaminantes presentes como metais pesados do petróleo são parte do ferro e do sódio, níquel e vanádio (LEONEL, 2016).

e) Solubilidade e lixiviação

A solubilidade e lixiviação de metais a partir de extratos líquidos foram calculadas utilizando espectrometria de absorção atômica (AAS) com um espectrômetro Perkin Elmer 4100.

Os resultados dos testes de lixiviação e solubilidade do ecat (TABELA 05) mostram que todos os teores de metais pesados ultrapassam as normas ambientais brasileiras (NBR 10.004). Tais valores de conteúdo de metais pesados revela a classificação como resíduos perigosos de classe I.

TABELA 5: VALORES PARA LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIDADE DO ECAT 64

Elemento	Lixiviação mg/l	NBR	Solubilidade mg/l	NBR
As	4.62	1.0	7.31	0.01
Ba	125.72	70.0	65.19	0.7
Cd	5.29	0.5	8.29	0.005
Pb	7.34	1.0	6.36	0.01
Cr	20.19	5.0	14.57	0.05
Hg	3.26	0.1	5.18	0.001
Se	3.15	1.0	2.73	0.01
Al	18.43	a	19.25	0.2
Cu	20.12	a	27.194	2.0
Fe	31.68	a	33.15	0.3
Mn	74.53	a	68.14	0.1
Zn	68.89	a	75.13	5.0

FONTE: MYMRIN ET AL. (2017)

4.1.2 Agregado miúdo

A areia do tipo normal brasileira foi adquirida no IPT e caracterizada segundo a NBR 7214:2015. A NBR 7215:1996 - Versão Corrigida:1997 indica esta areia para testes com cimento Portland. Quanto a fração granulométrica a areia utilizada neste experimento foi identificada como média - fina (#50), com teor de sílica de 97,1% .

4.1.3 Cimento Portland

Como material cimentício, foi escolhido o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV ARI), por sua composição ser clínquer e gipsita (95% no mínimo), e no máximo 5% de filer calcário. Assim pode-se avaliar a contribuição direta do ecat na argamassa. Os resultados de sua caracterização físico-química foram fornecidos pelo fabricante, conforme (TABELA 06).

TABELA 6: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CP V ARI

Características químicas (%)									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO livre	Perda ao fogo	Resíduo Insolúvel	Equivalente alcalino
61,19	18,94	4,24	2,69	4,24	2,99	0,76	3,29	0,72	0,67

Características físicas											
Expansão quente (mm)	Início pega (h)	Fim pega (h)	Consistência normal (%)	Área específica		Resíduo ¹		Resistência à compressão			
				Blaine (m ² /kg)	BET (m ² /g)	#200 (%)	#325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
0,50	03:28	04:07	29,7	428,0	1,07	0,04	0,62	22,9	36,7	44,3	51,9

¹Resíduo nas peneiras: #200 (75 µm) e #325 (45 µm).

FONTE: RELATÓRIO DE ENSAIO CP V ARI-ITAMBÉ (SET/2016).

4.1.4 Água de amassamento

A água utilizada para as concretagens foi proveniente da rede pública de abastecimento, fornecida pela empresa Sanepar. A água potável que atende a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde é considerada dentro dos padrões exigidos pela norma do ABNT/CB-18 e pode ser utilizada sem restrição para a preparação do concreto.

4.1.5 Barras de aço

As barras de aço utilizadas são de composição similar as típicas de construção civil, classificadas como CA-50. A liga de ferro-carbono é definida com o teor de carbono variando entre 0,25-0,50% e outras impurezas em percentuais de: Si (máx. 0,40); Mn (0,50-1,20); P (máx. 0,050); S (máx. 0,050).

4.1.6 Eletrodo de referência

Foi utilizado o fio de inconel 625 (UNS N06625) que dentre as superligas é a que melhor suporta meios ácidos, alcalinos e salinos em uma ampla faixa de temperaturas (AKCA e GURSEL, 2015). A (TABELA 7) apresenta a composição química da liga, evidenciando a ausência de elementos como níquel e vanádio.

TABELA 7: COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DA LIGA UNS N06625

Elementos	Cr	Mo	Fe	Nb	Al	Ti	Mn	Si	C
%	20,0 a 23,0	8,0 a 10,0	5,0 máx	3,15 a 4,15	0,4 máx	0,4 máx	0,5 máx	0,5 máx	0,1 máx

FONTE: SPECIAL METALS (2008)

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O mecanismo de interação dos íons cloretos de origem externa em argamassa armada incorporada com ecat é ainda pouco conhecido pelo meio técnico. Sendo assim, este planejamento experimental foi dividido em três etapas: (i) caracterização da pozolanicidade do ecat; (ii) análise eletroquímica de corpos de provas de argamassa armada incorporada com ecat, quanto a corrosão do aço pela técnica de ruído eletroquímico e; (iii) investigação do comportamento dos íons cloreto na formação do filme passivo.

4.2.1 Pozolanicidade do ecat

4.2.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

Afim de caracterizar a existência de estrutura amorfa no ecat, o que indica a possível atividade pozolanica, o material foi encaminhado para o Lamir (Laboratório de Minerais e Rochas) para análise de difração de raios X. As análises foram realizadas na amostra em pó em difratômetro Shimadzu operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação utilizada foi proveniente de lâmpada de CuKa ($\lambda = 1,5418$ Angstrom), o passo foi de 0,02 graus e a velocidade de escaneamento de 2°/min.

4.2.1.2 Método de Chapelle Modificado

Afim de verificar a pozolanicidade do material, o IPT fez a determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado –Método Chapelle modificado, segundo a NBR 15.895:2010.

A atividade pozolânica foi determinada através do Método de Chapelle modificado por Raverdy et al (1980), seguindo a NBR 15895:2010 (Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado), pelo Laboratório de Materiais de Construção do IPT-SP. Este método possui uma formulação teórica consistente e de execução rápida. Basicamente o ensaio consiste em colocar 2 g de CaO, 1 g do material supostamente pozolânico e 250 ml de água isenta de CO₂ dentro de um frasco e agitá-lo em banho-maria por aproximadamente 16 horas. A quantidade em mg de CaO reagida com 1 g do material corresponde ao valor de atividade pozolânica, sendo o consumo de Ca(OH)₂ igual a 436mg/g considerado pela bibliografia como mínimo necessário para o material apresentar atividade pozolânica (GOBBI, 2014, RAVERDY ET AL., 1980)

4.2.1.3 Índice de Desempenho com Cimento Portland

O índice de desempenho do ecat foi realizada conforme a NBR 5752:2014 – Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. A norma estabelece que devem ser moldadas duas argamassas, uma argamassa A com cimento CP II-F-32, areia normal e água; e a argamassa B com 25% em massa de material pozolânico, em substituição à igual porcentagem de cimento CP II-F-32, areia normal e água. As quantidades de materiais utilizados para a moldagem dos seis corpos de prova para as argamassas A e B constam na (TABELA 8). Para cada dosagem foram moldados seis corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm.

Para o ecat a relação água/aglomerante necessária para se atingir o índice de consistência recomendado foi de 0,56, totalizando a quantidade de água em 350 g.

TABELA 8: QUANTIDADE DE MATERIAL, EM MASSA, PARA MOLDAGEM DE SEIS CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS

MATERIAL	MASSA (g)	
	ARGAMASSA A	ARGAMASSA B ^a
CP II F – 32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Ecat	-	156 ± 0,2
Areia normal ^b	1872,0	1872,0
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	c

^a O material pozolânico e o cimento CP II-F-32 devem ser previamente misturados e homogeneizados em recipiente fechado, durante 2 min, aproximadamente.
^b Quatro frações de (468,0 ± 0,3) g.
^c Quantidade de aditivo superplastificante necessário para manter o índice de consistência normal da Argamassa B em ±10 mm do obtido com a argamassa A, determinado conforme ABNT NBR 7215:1997, Anexo B. O aditivo deve ser adicionado na água de amassamento diretamente na cuba. O uso de aditivo é dispensável quando o índice de consistência da argamassa B for igual (±10 mm) ou maior que o da argamassa A.

FONTE: NBR 5752:2014

4.2.1.4 Termogravimetria

A caracterização por termogravimetria avalia o comportamento da amostra durante elevação da temperatura. A amostra está ligada a uma balança de precisão, que registra as variações de massa em função da temperatura.

Foi realizada uma mistura de pasta de cimento na proporção de 10% de ecat para o total de cimento Portland, com água até que fosse possível obter uma mistura homogênea. Logo após a mistura, as pastas foram colocadas em sacos plásticos de 25 mL e acondicionadas em recipientes poliméricos de 50 mL, com tampa, a fim de minimizar a evaporação da água. Este sistema foi mantido em temperatura de 23 ± 2 °C por 28 dias. Na (FIGURA 9) está a preparação da pasta de cimento para posterior análise por termogravimetria (TG/DTG).

FIGURA 9: ETAPA DA PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E ECAT



FONTE: O autor (2016)

Após 28 dias de hidratação, as amostras foram fragmentadas e secas em micro-ondas por 20 minutos afim de eliminar a água livre. As amostras secas foram finamente moídas em almofariz cerâmico com pistilo, acondicionadas em eppendorf (2 mL) e estocadas em dessecador contendo sílica gel até a realização da termogravimetria (FIGURA 10).

FIGURA 10: MOAGEM DA AMOSTRA HIDRATADA E SECA



FONTE: O autor (2016)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada em equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (n^2) com fluxo de 100 ml/min., utilizando cadinho de alumina como porta-amostra. a taxa de aquecimento foi de 10 °c/min., aplicada até 1000 °C.

4.2.2 Moldagem dos corpos de prova

Para este experimento, foi montado um sistema de argamassa armada. Os materiais utilizados foram o cimento CP V ARI, areia normal, ecat, água, conforme (FIGURA 11) e barras de aço.

O ecat é um material em pó representado por partículas redondas e elípticas ou aglomerados com tamanhos variando de 10 a 200 μm , compatível com o tamanho de grãos de cimento (1-80 μm).

FIGURA 11: MATERIAIS PARA MISTURA DA ARGAMASSA



FONTE: O autor (2016).

As barras de aço com diâmetro de 0,575 cm e 8,5 cm de comprimento, foram lixadas com uma lixa d'água 600, limpas e enxaguados posteriormente com água e etanol. Todas as barras foram pesadas e tiveram suas medidas conferidas. Foi utilizado uma fita adesiva epóxi da marca Tesa, para delimitar a área de exposição, definida por 5,1 cm de comprimento, totalizando uma área de 9,73 cm^2 .

Para as misturas das argamassas a relação aglomerante/agregado foi 1:3 e a relação água/aglomerante 0,5, tendo como referencias outros trabalhos realizados (IZQUIERDO, et al., 2013, PAYA, 2013, 2009). A substituição do ecat foi orientada por outros estudos que recomendam 5 a 20% como sendo um percentual significativo para o ganho de resistência a compressão (PAYA, 2013; PACEWSKAB, BULOWSKAA E WILIN'SKAB, 2004), MOROZOV, 2013; SORIANO, 2016). A soma do cimento e ecat totaliza o percentual de aglomerante no traço.

As misturas utilizadas neste trabalho estão representadas na (TABELA 09) com as formulações de argamassas de cimento Portland incorporadas com ecat. Os materiais

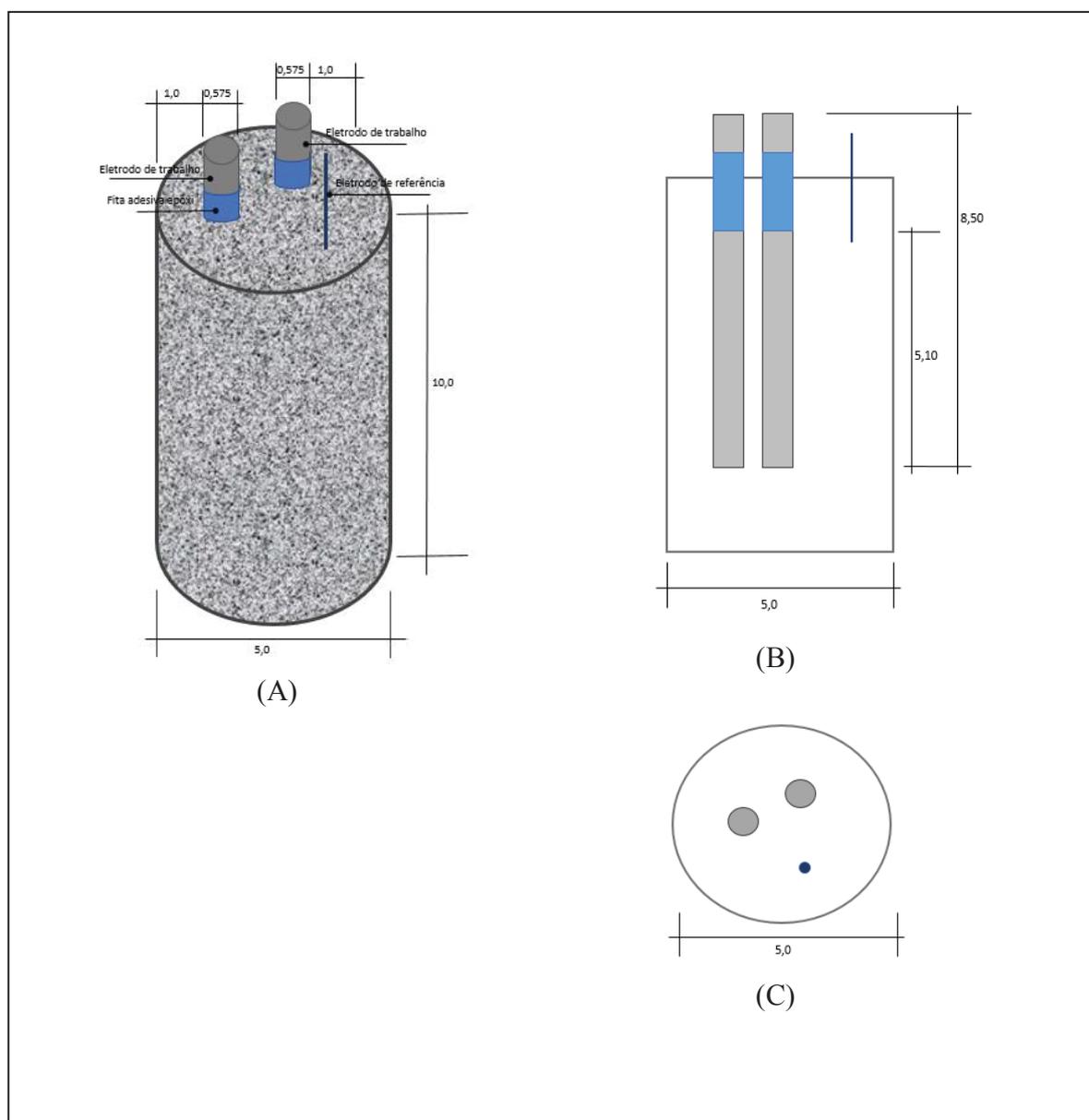
são apresentados em gramas. Foram preparadas amostras duplicadas para todas as condições de substituição.

TABELA 9: FORMULAÇÕES DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND INCORPORADAS COM ECAT

ID	ECAT		CIMENTO CPV ARI (g)	AREIA NORMAL (g)	ÁGUA (g)
	%	(g)			
H00A H00B	0	0	175,00	525,00	96,25
H01A H01B	5	8,75	166,25	525,00	96,25
H02A H02B	8,75	15,312	159,687	525,00	96,25
H03A H03B	12,5	21,875	153,125	525,00	96,25
H04A H04B	14,37	25,147	149,85	525,00	96,25
H05A H05B	16,25	28,437	146,56	525,00	96,25
H06A H06B	17,5	30,625	144,375	525,00	96,25
H07A H07B	18,75	32,812	142,187	525,00	96,25
H08A H08B	20	35,00	140,00	525,00	96,25

FONTE: O autor (2016).

FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO DO CORPO DE PROVA (cm): (A) ESQUEMA DE MONTAGEM; (B) VISTA EM CORTE; (C) VISTA EM PLANTA.



FONTE: O autor (2016).

A configuração das formas cilíndricas foi de 5 x 10 cm, mostrado na (FIGURA 12). Os corpos de prova foram revestidos com uma fina camada de óleo mineral, para posterior moldagem e adensamento (FIGURA 13). A moldagem foi realizada em quatro camadas, conforme recomendações da norma NBR 7215/1996. Após o adensamento, cada forma recebeu duas barras de aço idênticas (um eletrodo de trabalho e outro contra-eletrodo) que foram giradas no sentido horário e anti horário para melhorar a aderência da argamassa a barra. Também foi inserido um fio de incoel 625 (DU et

al., (2011) sugere fio de antimônio como eletrodo de referência), atuando como eletrodo de referência, respeitando o recobrimento de 1,0 cm, conforme (FIGURA 14).

Após a moldagem, os corpos de prova foram colocados sobre uma superfície horizontal rígida, livre de vibrações e de qualquer outra causa que possa perturbar a argamassa. Durante as primeiras 24 h, todos os corpos de prova foram armazenados em local protegido, sendo devidamente cobertos com material não reativo e não absorvente, com a finalidade de evitar perda de água da argamassa.

Após as 24h, os corpos de prova foram desmoldados e identificados, conforme mostra a (FIGURA 15). Todos os corpos de prova foram curados numa câmara de umidade 95% HR, 20 ° C durante 28 dias.

FIGURA 13: PREPARAÇÃO DOS MOLDES



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 14: MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 15: CORPOS DE PROVA APOS DESFORMA



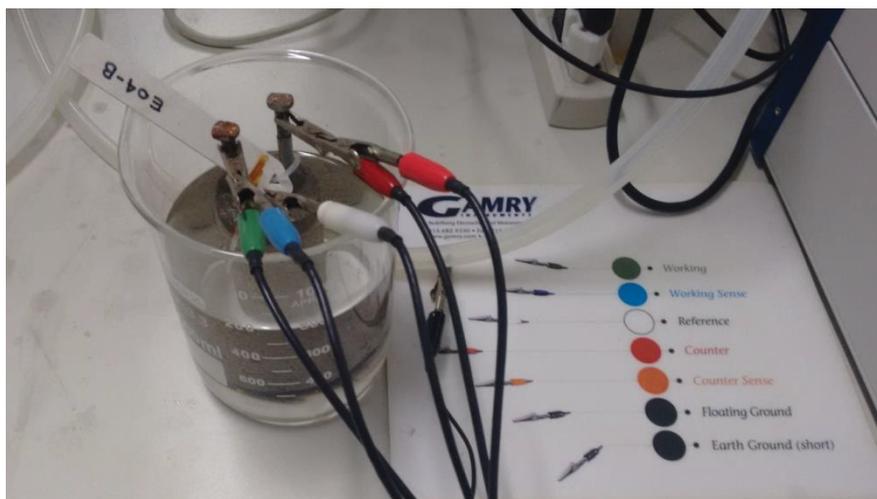
FONTE: O autor (2016).

4.2.3 Experimentos eletroquímicos

Após a cura de 28 dias, as amostras foram parcialmente imersas numa solução de NaCl a 3,5% , ficando meia altura dos corpos exposta a ambiente controlado, com temperatura de 25°C e UR 45% . O nível da solução foi mantido pela utilização de água deionizada (MOROZOV et al., 2013).

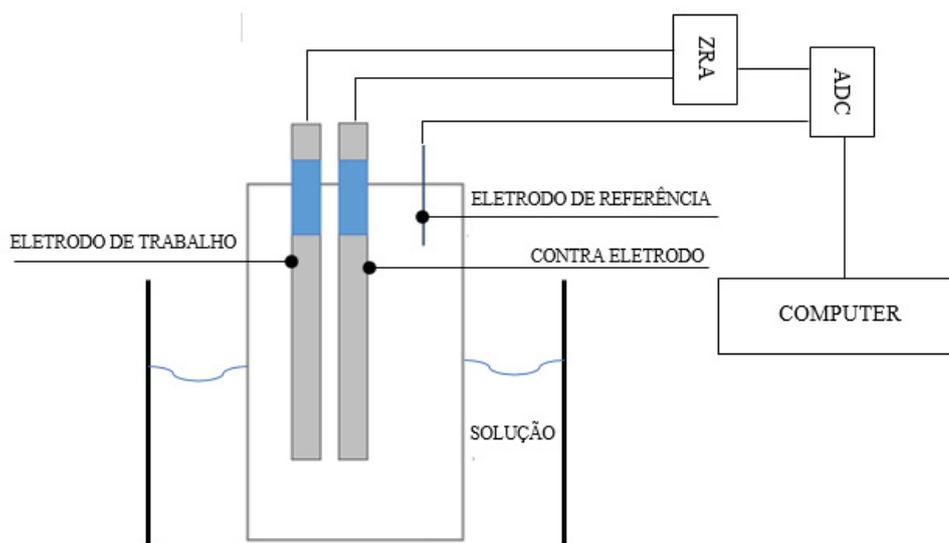
A medição do sistema de ruído eletroquímico consistiu de um sistema de três eletrodos. A resolução para a corrente foi de 600 nA, enquanto a tensão foi de 300 mV. A taxa de amostragem foi de 10 Hz, durante 10 minutos, gerando 6000 pontos. A aquisição dos ruídos foi programada para 9 semanas, em 112 dias de exposição ao cloreto de sódio (PACEWSKAB, BULOWSKAA E WILIN'SKAB, 2004). O ruído foi medido entre as barras de aço imersas na argamassa. As barras de aço passaram por desgaste mecânico leve, no trecho de contato, removendo qualquer produto de corrosão. Entre o par de barras de aço foi medido a tensão e entre o fio de inonel e uma barra de aço medido a corrente, conforme mostra a (FIGURA 16) e esquema da (FIGURA 17).

FIGURA 16: SISTEMA DE MEDIÇÃO DO RUIDO



FONTE O autor (2016).

FIGURA 17: ESQUEMA MEDIÇÃO DO RUIDO ELETOQUIMICO



FONTE: O autor (2016).

4.2.4 Caracterização da corrosão

Ao finalizar a etapa de aquisição de dados de corrosão eletroquímicos através da técnica de ruído eletroquímico, os corpos de prova foram levados a fratura com auxílio de uma serra diamantada, limpos e selecionados para caracterização físico-química.

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR, em equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU. Foram obtidas Micrografia Eletrônica de Varredura com análise da química elementar por EDS em amostras de argamassas e de aço dos corpos de prova representativos, H00, H03, H06 e H08.

b) Difratometria de raios X (DRX)

Amostras dos corpos de prova representativos, H03, H06 e H08 foram encaminhado para o Lamir (Laboratório de Minerais e Rochas) para análise de difração de raios X. As análises foram realizadas na amostra em pó em difratômetro Shimadzu operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação utilizada foi proveniente de lâmpada de CuK α ($\lambda = 1,5418$ Angstrom), o passo foi de 0,02 graus e a velocidade de escaneamento de 2°/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

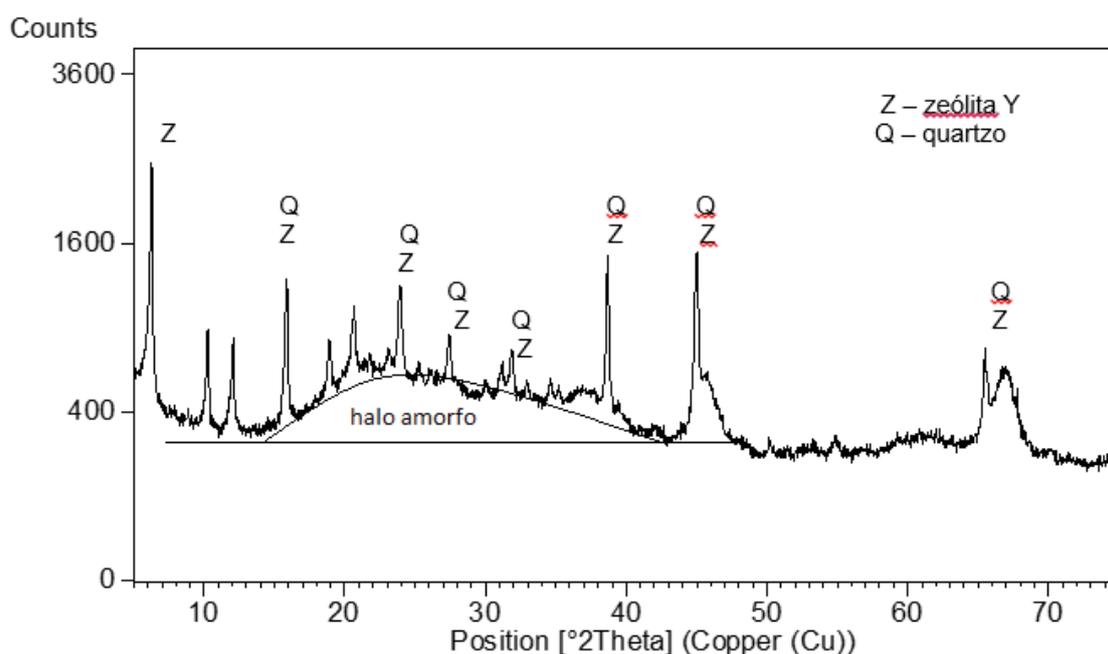
A análise do comportamento corrosivo das barras de aço em argamassas incorporadas com ecat expostas a solução agressiva contendo NaCl foi avaliada por ruído eletroquímico ao longo do tempo de exposição proposto. Em seguida, as amostras foram fatiadas e caracterizadas pelos métodos físico-químicos. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nos itens a seguir.

5.1 ATIVIDADE POZOLÂNICA DO ECAT

5.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

No difratograma (FIGURA 18) são observadas perda acentuada na cristalinidade, devido à amorfização da matriz argilosa.

FIGURA 18: DIFRATOGRAMA DO ECAT



FONTE: O autor (2016)

No difratograma identifica-se fase cristalina dos compostos do ecat com picos de zeólita/quartzo. Ainda presença de halo amorpho, característico de estrutura vítrea, indicando que existe potencial pozolânico no ecat. Foi identificado por Trochez, Janneth e Agredo (2010) o mesmo padrão cristalino similar de um aluminossilicato de caráter

zeolítico e ainda halo amorfo no ecat estudado para adição com cimento. Pacewska et al. (2002) identificaram presença de pico de fase zeolítica e ainda estrutura amorfa.

5.1.2 Chapelle Modificado

Nesta pesquisa foi incorporado ecat de FCC em argamassa de cimento Portland. A possibilidade desta incorporação se deve ao potencial pozolânico que o ecat possui. Portanto o primeiro passo desta pesquisa foi o de confirmar a atividade pozolânica do ecat.

O resultado da análise realizada no IPT através do ensaio recomendado pela NBR 15895:10 - Materiais pozolânicos: Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado, confirmou a quantidade de 725 mg de Ca(OH)/g de ecat. Diversos autores tem realizado pesquisas confirmando o potencial pozolânico deste tipo de resíduo (AGREDO, BAQUERO, SILVA, 2009; ANTIOHOS, CHOULIARA E TSIMA, 2006; PAYA ET AL., 2004; PAYA ET AL., 2003).

Quanto ao método Chapelle modificado, os resultados encontrados no ensaio de pozolanicidade não possuem um valor mínimo estabelecido em norma brasileira. A própria ABNT NBR 15895 (2010), que prescreve o método, não estipula limites para ensaio. Contudo, é admitido como material pozolânico se o consumo de óxido de cálcio for superior a 330 mg CaO/g pozolana, que por estequiometria, este valor corresponde a 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana (GOBBI, 2014).

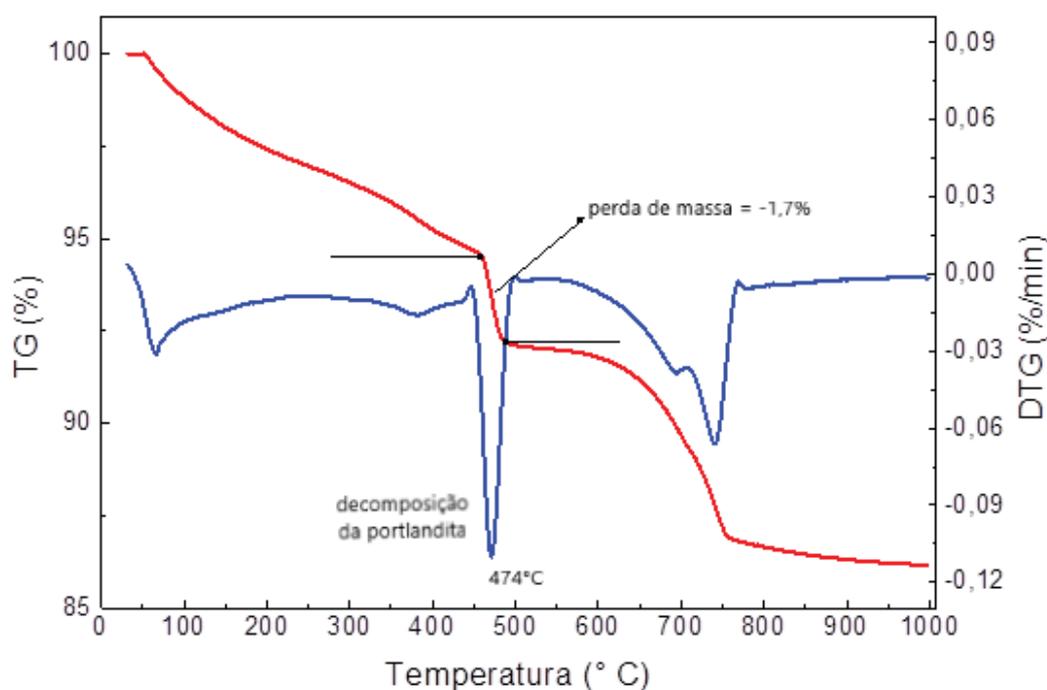
5.1.2 Termogravimetria (TG/DTG)

Através do monitoramento da variação da massa em função do aumento da temperatura, pode -se observar a parcela de perda de massa atribuída a desidratação do hidróxido de cálcio (portlandita). Nesta análise (FIGURA 19) destaca-se a faixa de perda de massa entre as temperaturas de 370°C e 525°C, correspondente a faixa de decomposição do hidróxido de cálcio, com pico em 474°C. O teor de hidróxido de cálcio calculado de acordo com a fórmula, conforme Hoppe et al., (2017), (perda de massa na TG x 4,11) resulta no teor de 6,98% (1,7 x 4,11). O teor de hidróxido de cálcio da pasta com ecat10% é inferior a quantidade de hidróxido de cálcio do CPV, conforme dados da bibliografia (HOPPE ET AL., 2017) que apresenta teor de 22,36% de

hidróxido de cálcio disponível na pasta. Isto indica atividade pozolânica do ecat, visto que materiais pozolânicos em geral tem capacidade de fixação de cal na formação de C-S-H. Esta evidência também é comprovada por Zorzona et al. (2007) e Pacewska et al. (2002) em análise por termogravimetria em pastas de ecat com cimento.

Em misturas de 10% ecat com cimento Portland sem adição, Trochez, Janneth e Agredo (2010) identificaram por termogravimetria consumo que variou de 4,5% a 17,1% de hidróxido de cálcio. Cunha (2012) apresenta valores próximo de 10% no consumo de hidróxido de cálcio por termogravimetria, quando o teor de substituição de ecat é de 10%. Ele conclui que quanto maior o teor de substituição de ecat no cimento (variações de 10 a 40%) maior é o teor de portlandita consumida, indicando a pozolanicidade do ecat.

FIGURA 19: CURVAS DE TG/DTG PARA 10% DE ECAT NA PASTA DE CIMENTO



5.1.3 Índice de desempenho com cimento Portland

O resultado obtido de resistência à compressão no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento para a argamassa de referência foi de 33,75 MPa, enquanto a argamassa com substituição de 25% do volume de cimento por ecat foi de 31,49 MPa.

A NBR 12.653 estabelece um percentual mínimo de 90% da resistência à compressão da argamassa de referência para atribuir potencial pozolânico ao material ensaiado. Desta forma o material atingiu o percentual mínimo para ser enquadrado como material pozolânico. Cunha (2012) também analisou a resistência a compressão de argamassas com ecat. As argamassas incorporadas com ecat apresentaram resistência a compressão menores que a argamassa referência, porém todas se mantiveram maiores que o limite mínimo da norma NBR 12.653, indicando potencial pozolânico.

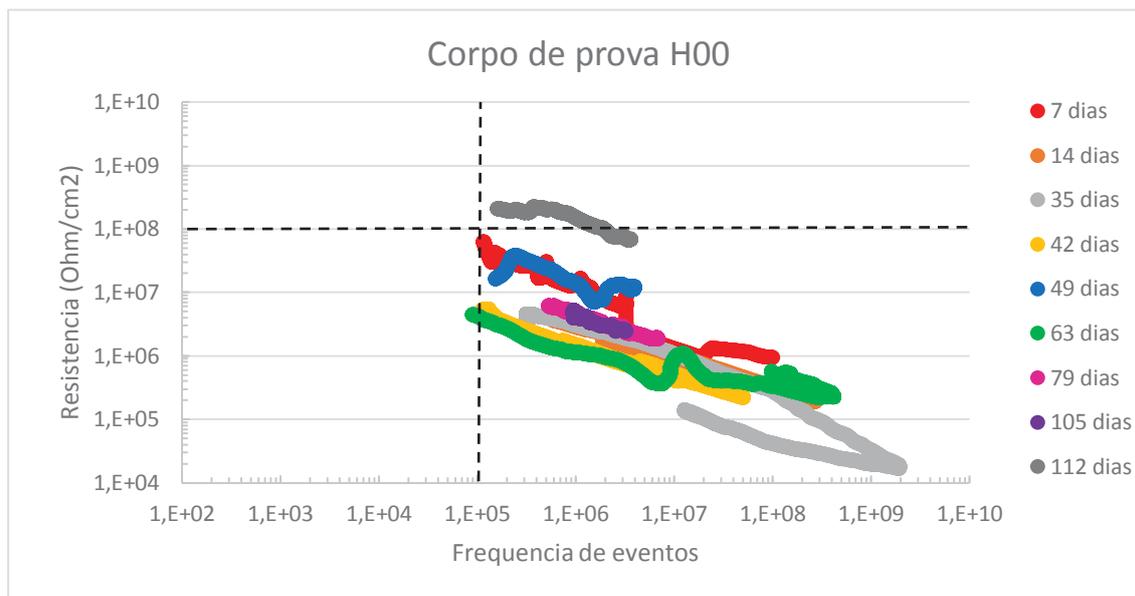
5.2 RUIDO ELETROQUIMICO

Para melhor interpretação dos dados adquiridos de corrente e potência através da técnica de ruído eletroquímico, calculou-se a Resistência de Ruído e a Frequência de Eventos de acordo com as equações 1, 2, 3 e 4 obtendo-se valores de resistência de ruído e frequência dos eventos para as 9 semanas dos 9 corpos de prova. Os valores estão apresentados em gráficos de Frequência x Resistência, apresentados como apêndice. Foram escolhidos 4 gráficos representativos para a discussão dos resultados, sendo eles H00, H03, H06 e H08, com porcentagens de substituição de ecat no total de cimento em 0%, 12,5%, 17,5% e 20% respectivamente.

Primeiro foi avaliado o comportamento da barra de aço imersa no corpo de prova de cimento e areia, sem ecat, chamado de corpo de prova de controle (H00). Para esta condição foram realizadas 9 aquisições de dados em semanas distintas, durante os 112 dias em que esteve sob solução de cloreto de sódio.

O (GRÁFICO 01) revela uma nuvem de aproximadamente 6000 pontos para cada nova aquisição. De acordo com a proposta de Al-Mazeedi e Cottis (2004), e interpretação apresentada por Abranches (2015) na (FIGURA 06), verifica-se que a nuvem de pontos revela um deslocamento discreto para valores de maior frequência de eventos nos primeiros 14 dias. Depois, aos 35 dias o deslocamento recebe um incremento de aproximadamente duas ordens de grandeza, sugerindo ocorrência de corrosão generalizada.

GRAFICO 1: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H00



FONTE: O autor (2017).

Após 35 dias há um deslocamento dos valores de frequência para eventos de menor frequência, bem como de resistência para valores discretamente menores. Isto indica uma tendência a processo de corrosão localizada do tipo pite. Nos experimentos de Du et al. (2011) o mesmo comportamento é relatado.

Como a técnica registra processos espontâneos de atividade eletroquímica, os primeiros sinais captados podem ser da formação do filme passivo. Deve ser esclarecido que a formação da camada de óxido passiva pode estar dividida em três passos, os quais são os seguintes: primeiro a formação de camada de óxido passivo nas superfícies do aço, que é acompanhada por variações de alta frequência. Na sequência ocorre o reforço da camada de óxido passivo e, ao se aumentar o tempo de exposição ao cloreto de sódio, indica a tendência à corrosão localizada.

E sobre a formação do filme passivo, Poursae e Hansson (2009), Allahkaram e Khodayari (2008) mostraram que a formação de camada de óxido passiva das barras de aço é um processo demorado. Os autores mostraram que em uma simulação, o aço carbono levou três dias para passivar. Então, durante os primeiros dias, não se pode esperar que o gráfico sinalize alguma alteração no equilíbrio eletroquímico da barra de aço. Posteriormente as flutuações de alta e média frequência ao longo do sinal de corrente são resultado de uma camada de óxido passivo defeituoso e relativamente instável sobre as superfícies do aço. Assim, pode concluir-se que durante os 10 minutos de aquisição das flutuações de corrente e potencial, aos 35 dias, algum evento rompeu a

camada de óxido passivo sobre o aço de carbono. Se houve algum mecanismo de corrosão após a decomposição da camada passiva, este pareceu ser de natureza geral, porque as variações predominantes de elevada frequências e resistência baixa, não são características de corrosão localizada.

A configuração do gráfico começa a sinalizar sensíveis alterações com as substituições por ecat. No (GRAFICO 02) tem-se as 09 aquisições de ruído eletroquímico do corpo de prova H03 com 12,5% de substituição. Ao comparar com o corpo de prova de controle, no (GRAFICO 01), observa-se que o maior deslocamento da nuvem de pontos em relação a frequência de eventos ocorreu aos 35 dias com menor frequência e aos 49 com registro de maior frequência.

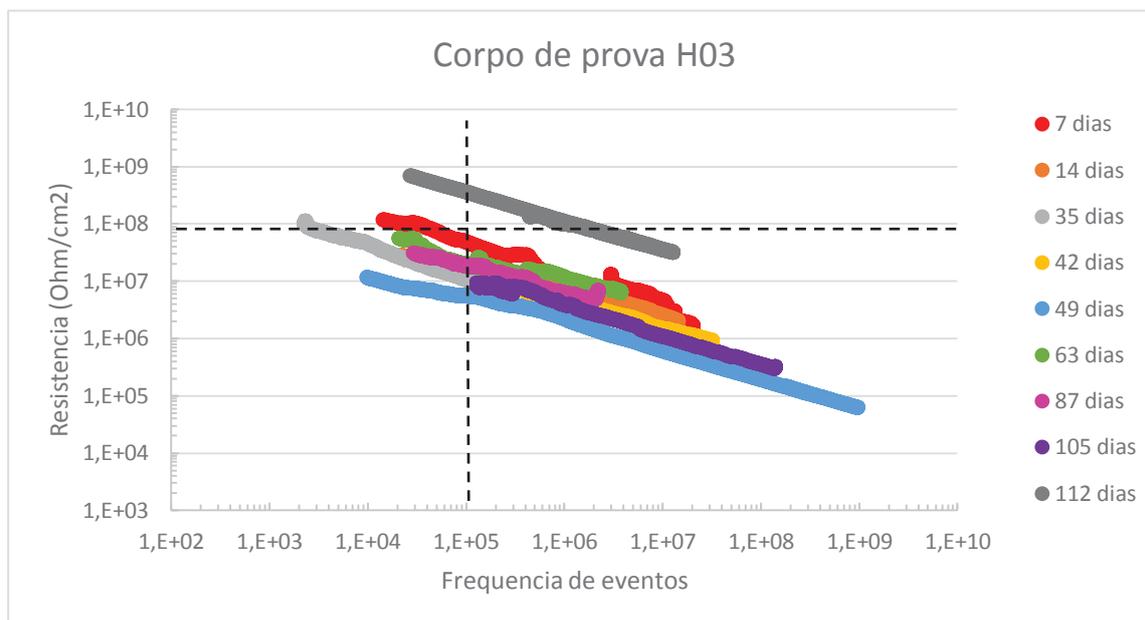
Para a região de baixa frequência, onde a taxa de corrosão possivelmente é menor, podem ocorrer processos de ruptura pontual do filme passivo que até então apresentava comportamento mais protetivo.

Observa-se que para o parâmetro de frequência de eventos, o corpo de prova H03 demora 15 dias a mais para alcançar o mesmo registro do corpo de prova H00 com 35 dias. Isso pode sinalizar a interferência do ecat na argamassa, promovendo dificuldade no acesso de agentes agressores que possam desencadear o processo de despassivação da barra de aço. Este comportamento também foi observado por Morozov et al., (2013) Zorzona et al. (2008) e Pacewska et al.(2004) ao relacionar o benefício do ecat na formação da película de óxidos.

Este comportamento corrobora com as observações de Castellanos et. al. (2014) acerca da maior resistência a penetração de cloreto em sistemas com adição pozolânica. Isto pode ser atribuído ao refinamento da rede de poros da matriz resultante da reação de hidratação do cimento com ecat. Em geral, a adição deste material pode reduzir a penetração de cloreto até 54% a 28 dias de cura.

Fica definido na interpretação do gráfico a tendência de processos de despassivação e posterior reestabilização do filme de óxido, quando na semana seguinte, aos 42 dias, observa-se um deslocamento contrário, no caso para valores de maior frequência. Este ciclo de reestabilização ocorre praticamente durante todo o tempo de exposição, que Ribeiro (2014) cita como sendo causado por agente agressivo, que neste caso é o cloreto. Com 63 dias o corpo de prova volta duas ordem de grandeza de frequência menor em relação à semana anterior, indicando a ocorrência de processos localizados.

GRAFICO 2: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H03



FONTE: O autor (2017).

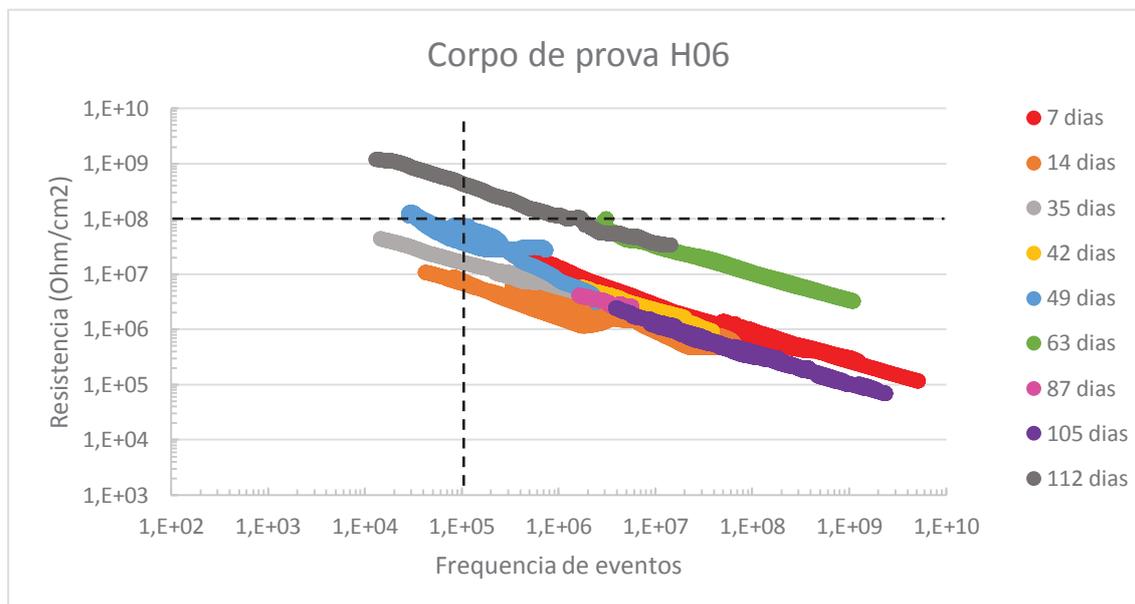
Para os fenômenos de corrosão localizada indicados pelo gráfico, numa região de menor frequência e maior resistência segundo (FIGURA 06), observa-se a formação de camada de filme mais resistente e protetor, por isso o parâmetro de frequência de eventos diminui. Quanto mais estável o filme de óxidos, menor a possibilidade de ocorrer corrosão generalizada.

Aos 112 dias, a aquisição dos dados de corrente e potencial, gerou uma nuvem de pontos que se destacou das anteriores. Observa-se maior resistência de ruído, e deslocamento horizontal que tende para região de corrosão localizada. Por alguma alteração química no sistema de hidratação da argamassa, possivelmente o filme de óxidos esteve mais protetor durante esta aquisição, estando sujeito a eventos de corrosão localizada.

Este comportamento sugere que a contribuição da pozolanicidade do ecat, conferiu a argamassa estrutura de poros mais densa que argamassa convencional, devido aos produtos de hidratação formados. Portanto uma argamassa menos permeável, definido como comportamento consistente, o fluxo de íons cloreto demora mais para alcançar determinada profundidade, conferindo maior vida útil ao sistema.

O (GRAFICO 03) apresenta o comportamento do corpo de prova com substituição de 17,5% de ecat. Novamente observa-se a repetição dos fenômenos anteriormente descritos.

GRAFICO 3: FREQUENCIA X RESISTENCIA PARA H06



FONTE: O autor (2017).

Pode-se observar que a barra de aço apresentou uma tendência de comportamento para corrosão generalizada. O deslocamento da nuvem de pontos para a região de maior frequência atingiu maior alcance em comparação com H03. Aos primeiros dias de exposição, o sistema apresentou indícios de processo de passivação da barra de aço, porém ainda com instabilidade do filme formado.

Posteriormente o comportamento acompanhado pelo gráfico, sugere processos de repassivação, pois os eventos de frequência oscilam. Assim como em H03, aos 35 dias de exposição, observa-se um registro de menor frequência, apontando para a região que Abranches (2015) diz ser de corrosão localizada. Porém na semana imediatamente a seguir, os registros tornam a ser de alta frequência. Processos de corrosão localizada podem estar sujeitos a repassivação, interrompendo o crescimento do pite.

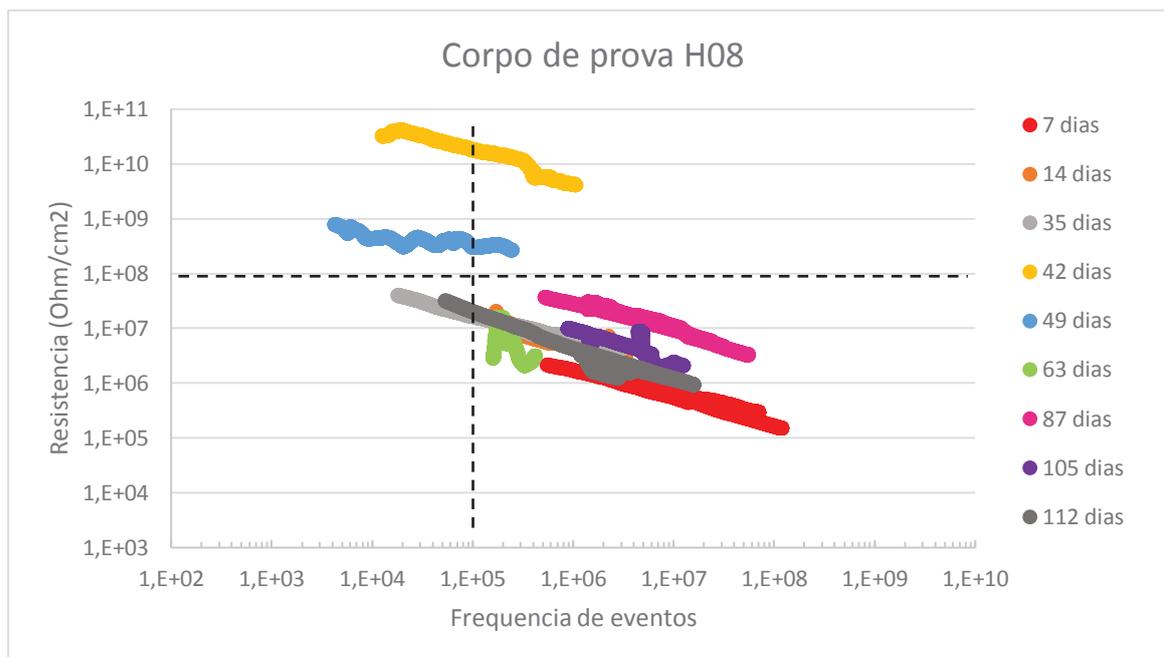
Aos 49 dias se repetem os mesmos eventos registrados aos 35 dias, com descolamento para região de corrosão localizada.

Ainda no (GRÁFICO 03), destacam-se as aquisições de ruído realizadas aos 63 dias e aos 112 dias. As nuvens de pontos destas semanas apresentam resistência de ruído maior que as demais. O aumento da resistência de ruído indica comportamento protetivo do filme de óxidos. Aos 112 dias, além da resistência de ruído indicar valores maiores, a frequência de eventos obteve os menores valores registrados. Assim como

em H03, H06 aos 112 dias apresentou passivação do filme protetor, na região de baixa frequência, indicando ocorrência de processos localizados.

O (GRAFICO 04) apresenta os deslocamentos das nuvens de pontos, para medições em corpos de prova com 20% de substituição de ecat.

GRAFICO 4: FREQUÊNCIA X RESISTÊNCIA PARA H08



FONTE: O autor (2017).

Observa-se que a tendência de deslocamento dos pontos durante as 2 primeiras semanas é semelhante ao gráfico anterior, com estabilização na região chamada generalizada. Porém o deslocamento é menor no parâmetro de frequência, os eventos são mais próximos, entre as nuvens de pontos aos 7 e 14 dias. Este comportamento indica que o fenômeno de passivação da barra de aço que ocorre nas primeiras semanas foi mais estável que nos corpos de prova H03 e H06, sugerindo taxa de corrosão baixa. Assim como nos gráficos anteriores, aos 35 dias existe a tendência de corrosão localizada, visto que o registro de corrente e potencial apresenta valores de baixa frequência, com maior resistência e ruído.

Na semana seguinte, aos 42 dias, a resistência de ruído aumenta, alcançando o maior valor do experimento, assim como valores de baixa frequência de eventos, indicando que o filme protetor esteve bastante resistivo durante o tempo de aquisição de dados. Com relação ao parâmetro de frequência, pode-se sugerir algum eventos de corrosão localizada.

Passados 7 dias, a resistência de ruído e frequência de eventos diminuem uma ordem de grandeza. Este deslocamento aos 49 dias de exposição ao cloreto, continua direcionando o comportamento mais protetivo do filme e ainda com possibilidade de corrosão localizada.

Nas próximas semanas, a barra de aço apresentou comportamento eletroquímico semelhante a das primeiras semanas, com pouco oscilação. Chama-se atenção para o resultados dos 112 dias de exposição, que nas duas amostras anteriores, H03 e H06 esteve em regiões de menor frequência e maior resistência, e que agora estabiliza na região de média frequência de eventos com baixa resistência. A baixa resistência do filme durante a aquisição de dados, indica a pouca influência do ecat em argamassa exposta ao cloreto, quando a substituição é de 20% na matriz cimentícia. Paya et. al., (2009) não recomenda adições com 20% de ecat. Já Castellanos et. al., (2014) indicam que substituição de 20%, oferece uma boa resistência à corrosão em concreto expostos a ambiente salino. Morozov et. al., (2013) confirmam que adição de ecat não apresentou diferenças nem positivas nem negativas em argamassas armada contaminadas com cloreto.

5.3 EFEITO DO CLORETO

Com o objetivo que verificar o mecanismos de transporte que levam ao movimento e concentração iônica dos cloretos, os corpos de prova foram cortados com auxílio de uma serra diamantada, limpos e selecionados para caracterização físico-química da matriz cimentícia e da barra de aço.

As informações sobre a composição química da amostra em um ponto foram realizadas com a utilização do espectrômetro de dispersão de energia (EDS), permitindo uma análise semiquantitativa da composição. Como a análise foi realizada em amostras fraturadas, os sinais utilizados foram os elétrons secundários, que oferecem melhor visão da topografia da amostra.

Foram obtidas Micrografia Eletrônica de Varredura com EDS em corpos de prova representativos, H00, H03, H06 e H08. A (FIGURA 20 e 21) representa o procedimento padrão da marcação dos pontos para EDS das distancias de 0 mm, 3 mm, 6 mm e 10 mm a partir da interface da argamassa com o aço. Foram retiradas 3 análises

pontuais para cada distância em relação a interface argamassa/aço nas 4 amostras selecionadas.

FIGURA 20: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA MARCAÇÃO DOS PONTOS PARA ANÁLISE EDS NOS CORPOS DE PROVA

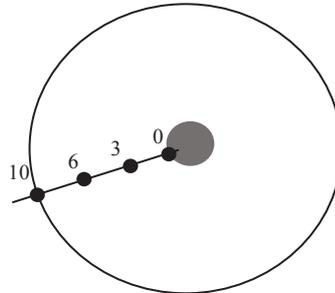
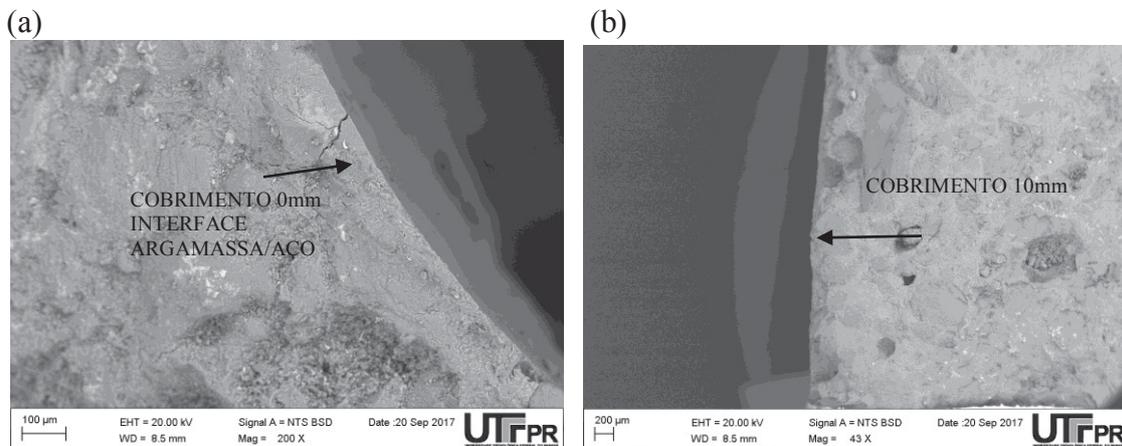


FIGURA 21: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA CAMADA DE COBRIMENTO EM CORTE TRANSVERSAL



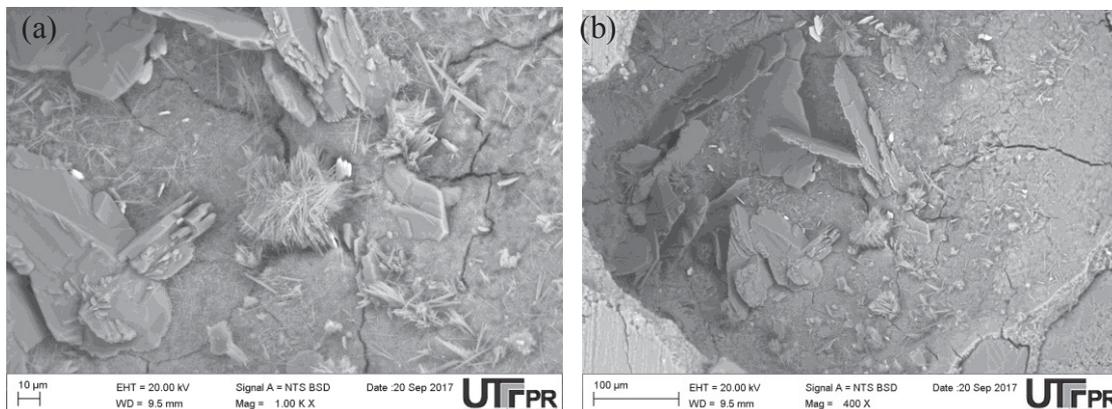
- (a) Micrografia Eletrônica de Varredura da região mais distante do aço com aproximação 45x
 (b) Micrografia Eletrônica de Varredura da região mais próxima do aço com aproximação 100x.

- Argamassa de referência

As (FIGURA 22 e 23) correspondem as micrografia na amostra do corpo de prova H00, sem adição de ecat, com a/c 0,50 e idade de 140 dias. Observa-se que na formação de um poro existe estrutura densa e compacta típica de cristais de hidróxido de cálcio (CH) e outra estrutura fibrosa, com longos bastões típica de cristais de

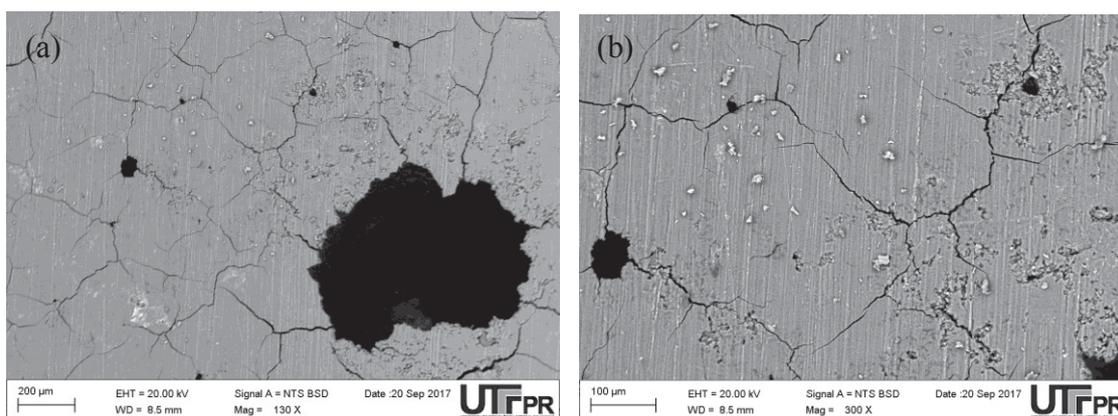
etringita, a qual tem preferência que ocorrer em regiões com mais espaço na microestrutura, sendo considerada porosa.

FIGURA 22: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA H00



(a) MEV com aproximação 1000x (b) MEV com aproximação 400x

FIGURA 23: MICROGRAFIA DA INTERFACE ARGAMASSA/AÇO DA AMOSTRA H00

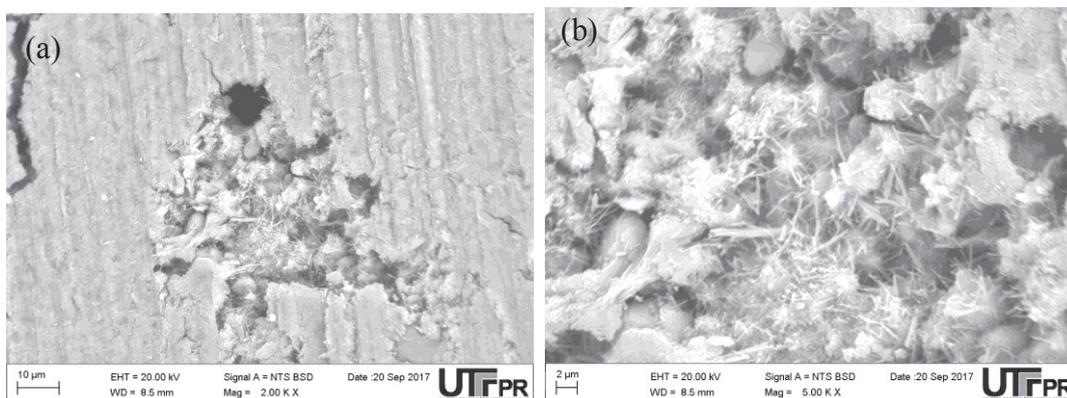


(a) MEV com aproximação 120x (b) MEV com aproximação 300x

- Argamassa incorporada com ecat

A substituição parcial de cimento por material pozolânico provoca na matriz cimentícia maior densificação da microestrutura pela formação de composto de C-S-H em maior quantidade se comparado com uma matriz sem adição. A interferência deste fator pode ser acompanhados por micrografia eletrônica de varredura. A (FIGURA 24) mostra a morfologia da interface aço/argamassa da amostra do corpo de prova H03 que tem 12,5% de ecat. Observa-se a formação de rede fibrosa de C-S-H acompanhados de cristais de etringita. (SORIANO, 2016; CASTELLANOS E AGREDO, 2010, PAYA ET AL., 2009).

FIGURA 24: MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA H03

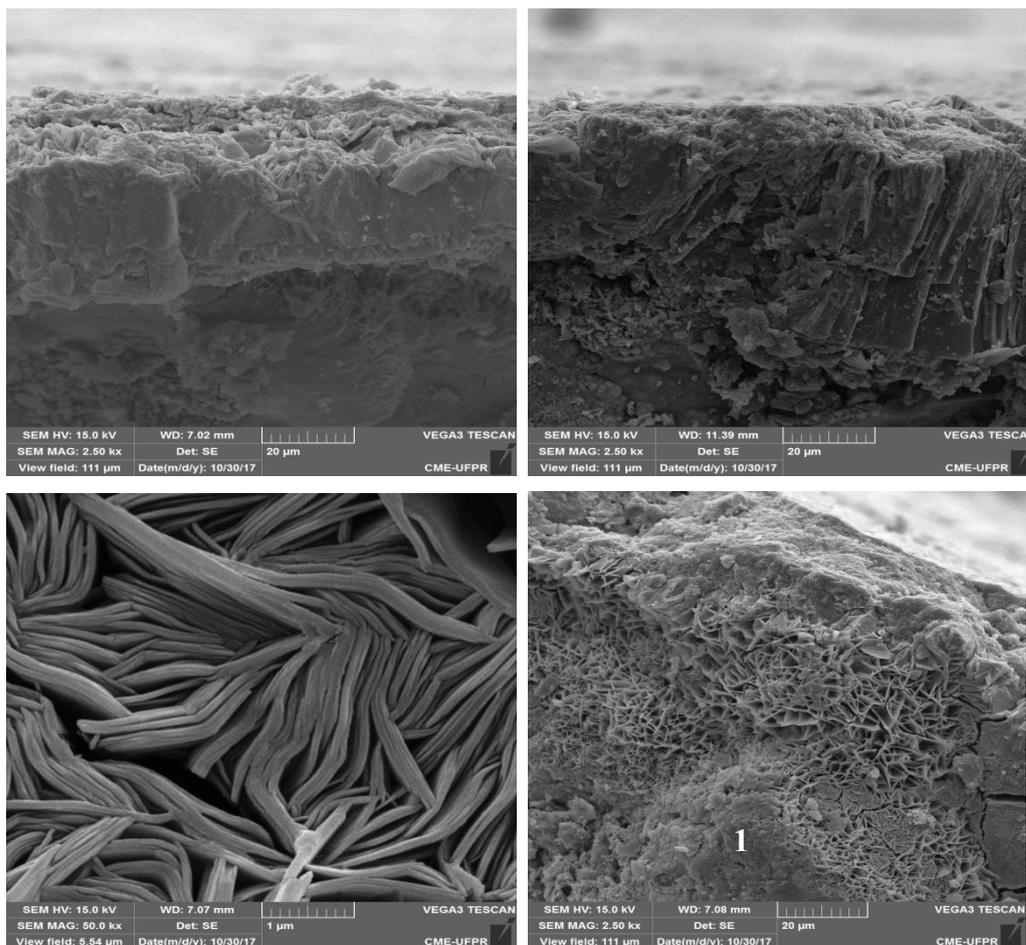


(a) MEV com aproximação 2000x (b) MEV com aproximação 5000x

Na (FIGURA 25) está a micrografia da amostra do corpo de prova H08, com 20% de ecat. Pode ser observado na (FIGURA 25) a formação de uma estrutura mais densa, sendo possivelmente devido a estruturas de C-S-H. Costa e Geada (2012), Zornoza, Payá e Garces (2008) e Pacewskab et al., (2002) também evidenciam as mesmas características de densificação em estruturas cimentícias com pozolanas. Porém a formação de C-S-H pode ser encontra com diversas morfologias, que neste caso, segundo Taylor (1997) é III, quando o material consiste em folhas finas interconectadas. Sobre a análise da morfologia das formações de CSH, Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) apresentam um esquema da possível hidratação do cimento, revelando um sistema de linhas que representam as estruturas de CSH e poros.

Em duas regiões distintas da amostra H08 foi detectado relação Ca/Si de 1,64 e um segundo tipo com relação Ca/Si 2,73. Em geral, argamassas com material pozolanico apresentam valores de Ca/Si menores que as argamassas sem ele. Segundo Metha e Monteiro (1994) as relações Ca/Si realmente diminuem em presença de pozolanas, uma vez que o C-S-H produzido na hidratação de cimento com a respectiva adição é diferenciado.

FIGURA 25: EFEITO DA ADIÇÃO DE 20% DE ECAT NA MICROESTRUTURA DA ARGAMASSA



Foi verificado que além de C-S-H, a estrutura também contempla cloreto. Em análise por EDS do ponto 1, indicou a presença dos elementos Al, Si, Cl, Ca, O podendo sendo caracterizado como formação de sal de Friedel ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), segundo Paul et al.,(2015).

Zornoza, Paya e Garcés, (2008) notam que a formação de sal de Friedel consome um pouco da reserva alcalina. A formação de sal de Friedel age como uma barreira para a entrada de cloreto através da matriz de cimento e atrasa a ação de cloretos para o aço, de modo que a sua formação é benéfica porque aumenta o período de início do processo de corrosão induzida pelo cloreto na barra de aço. Eles observam que a quantidade de portlandita diminui em relação àquelas apresentadas em amostras padrão, devido à formação de sal de Friedel. Esta redução não pode ser atribuída somente a evolução da reação pozolânica com o ecat, porque o conteúdo de portlandita da amostra sem ecat também diminuiu.

Em estudos de dosagens de concreto com adições minerais, Figueiredo et al., (2014) demonstrou a eficiência da adição na redução da permeabilidade aos cloretos nos diferentes concretos analisados. Com já foi mencionado, a difusão de cloretos através do concreto depende, principalmente, da microestrutura do concreto ou argamassa e da capacidade de fixação desses íons, sendo este um fator que reduz substancialmente a taxa de transporte dos cloretos. Para misturas de cimento Portland comum, Zornoza, Paya e Garcés, (2008) também comprovam que o principal mecanismo de fixação de cloretos é a formação de sal de Friedel e de complexos relacionados aos aluminatos como o (C_3A). Assim, um corpo de prova com um maior teor de C_3A é recomendado para garantir a integridade do aço do concreto armado exposto a ambientes ricos em cloretos.

Nas misturas com materiais pozolânicos, como o ecat, acredita-se que a capacidade de fixação é função do conteúdo de aluminatos. A (TABELA01) apresentou a composição química deste ecat, afirmando a maior concentração de Al_2O_3 (46,62%) em relação ao total. Ao comparar com o cimento CP V ARI, a concentração do mesmo elemento é menor (4,24%), revelando a importância da suplementação com este tipo de material para diminuir a taxa de transporte dos íons cloretos na matriz cimentícia.

Ao comparar a quantidade de alumínio disponível nas argamassa após o período de exposição ao NaCl, por mapeamento de uma área de 2 mm², observou que para a amostra H00 a porcentagem encontrada foi de 0,57%, enquanto que para H08 foi de 3,42%. De forma que a quantidade de íons Cl⁻ livre na fase líquida da argamassa é menor.

Foi demonstrado por Talero et al., (2011) que a taxa de formação de sal de Friedel devida à alumina reativa é muito maior do que aquela referente ao C_3A , estabelecendo-se, assim, que sal de Friedel é de formação rápida no primeiro caso, sendo de formação lenta o sal de Friedel resultante do C_3A do cimento.

Paya et al. (2012) observou o mesmo comportamento de formação de sal de Friedel em estrutura de cimento e cinza de casca de arroz, onde o cloreto foi adicionado indiretamente a massa através de uso de aditivo. No estudo da micrografia das amostras, o MEV exibiu estrutura semelhante a (FIGURA 22).

Já Hoppe et al., (2013) não confirma a teoria da influência positiva da adição pozolânica na formação de sal de Friedel. O sistema executado por eles contava com 30 a 60% de substituição de cinzas volante no total de aglomerante. No estudo, o concreto de referência também apresentou a formação de Friedel sal com uma contagem de

intensidade similar à dos concretos contendo cinzas volantes. Portanto, a maior restrição à penetração de cloreto íons em concretos contendo cinzas volantes não podem ser atribuídos ao mecanismo de ligação química com os aluminatos, mas sim pela interação física dos íons cloreto com a pasta hidratada, que são imobilizados pela atração de superfície eletrostática de hidratação da microestrutura.

Ainda segundo Hoppe et al., (2013) a porosidade do concreto incorporado com cinzas volante aumentou, no entanto o tamanho dos poros reduziu, reduzindo também a capacidade de carga e coeficiente de difusão dos íons cloreto. Assim a resistividade do concreto aumenta.

Na micrografia (FIGURA 26) da superfície do aço, com respectivo EDS nos pontos 1, 2 e 3 foi encontrado cloreto confirmando que houve transporte dos íons até a barra de aço. A (TABELA 10) apresenta os elementos encontrados.

FIGURA 26: MICROGRAFIA DA SUPERFICIE DA BARRA DE AÇO DO CORPO DE PROVA H08, COM MAPEAMENTO DA ÁREA

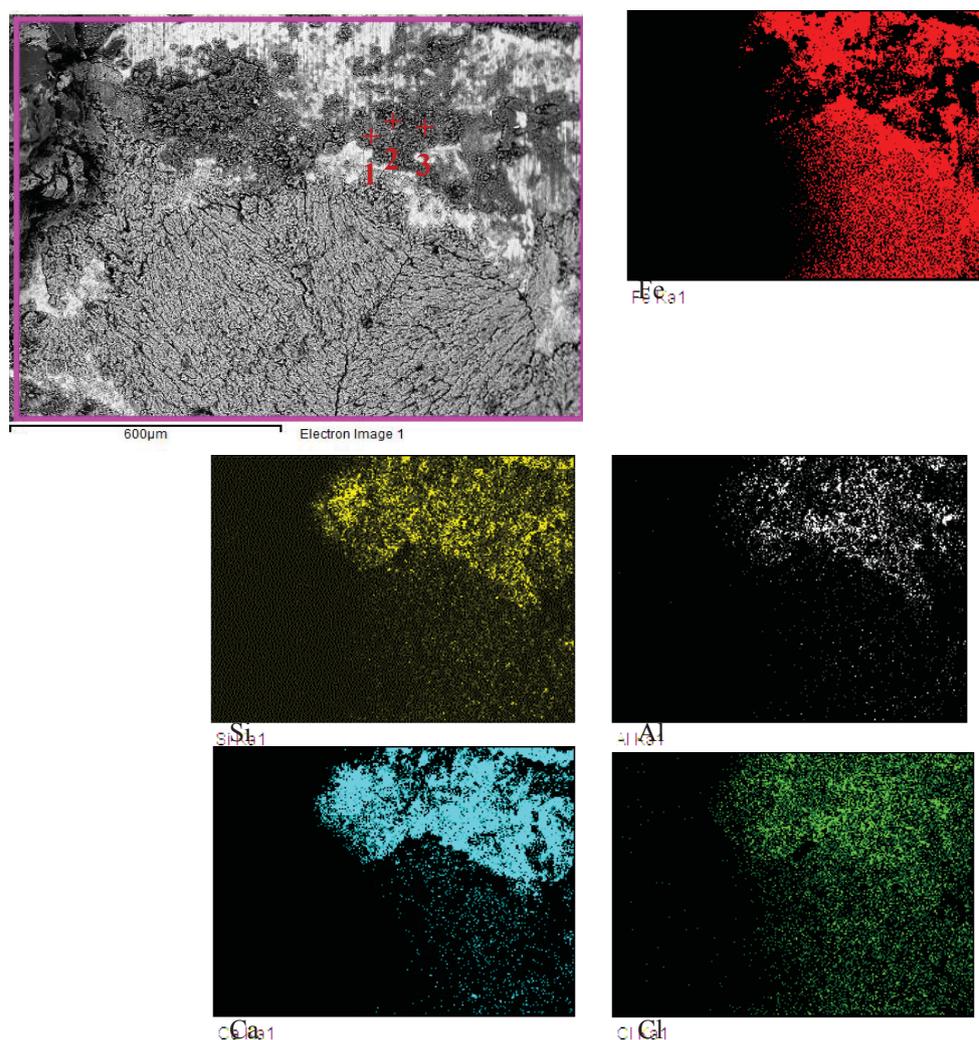


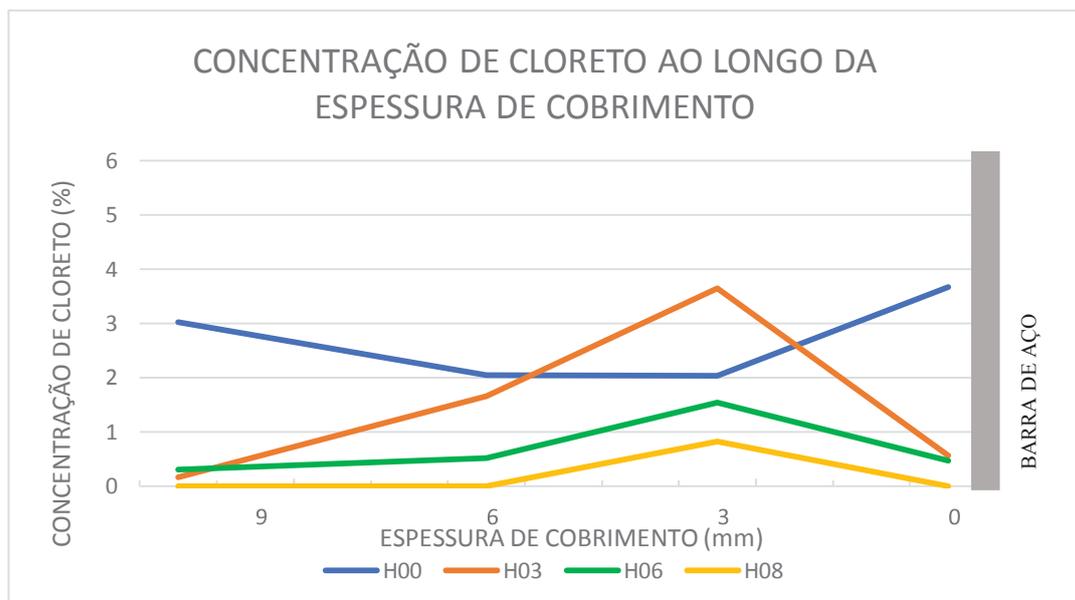
TABELA 10: ELEMENTOS ENCONTRADOS POR EDS EM AREA DE MAPEAMENTO POR MEV

PONTOS	Al	Si	Cl	Ca	Fe
1	1,81	2,12	1,55	21,67	70,90
2	2,03	0,52	7,10	59,05	29,26
3	3,01	3,71	2,04	25,65	59,12

Por EDS foi encontrado teores distintos de cloreto na interface argamassa/aço de todas as amostras. O acesso do cloreto na matriz cimentícia está representada no (GRÁFICO 05), que traz concentração de cloreto encontrado por EDS x profundidade de cobrimento.

O transporte dos cloretos presentes na maioria dos sistemas de argamassa ou concreto ocorre por difusão iônica e absorção capilar. Ribeiro et al., (2014) Helene (1986), Cascudo, (1997) destacam que para argamassa e concretos convencionais, a concentração do cloreto na camada superficial é maior. A concentração tende a diminuir com a profundidade, isto porque a contaminação por impregnação vem de fora pra dentro. Porém observa-se neste estudo, conforme (GRAFICO 05) que a concentração de íons cloreto apresentou uma tendência de comportamento diferente.

GRAFICO 5: CONCENTRAÇÃO DE CLORETO AO LONGO DA CAMADA DE COBRIMENTO



FONTE: O autor (2017).

Primeiramente observa-se no (GRAFICO 05) o efeito da incorporação do ecat produzindo um mecanismo físico de proteção contra o cloreto. Na faixa de cobrimento 10, as três amostras (H03, H06 e H08) não apresentaram a mesma concentração de íons cloreto que o corpo de prova de controle. Este apresentou valores maiores de concentração inicial que os demais. Figueiredo et al.,(2014), Paya et al. (2013) Morozov et al., (2013) Torres y Torres, (2010) e Zornoza, Paya e Garce, (2008) atribuem este fenômeno ao refinamento, os poros tornam-se menos interconectados e mais tortuosos, o que dificulta a penetração de cloretos. Portanto argamassa com ecat tem o início do processo de corrosão retardado.

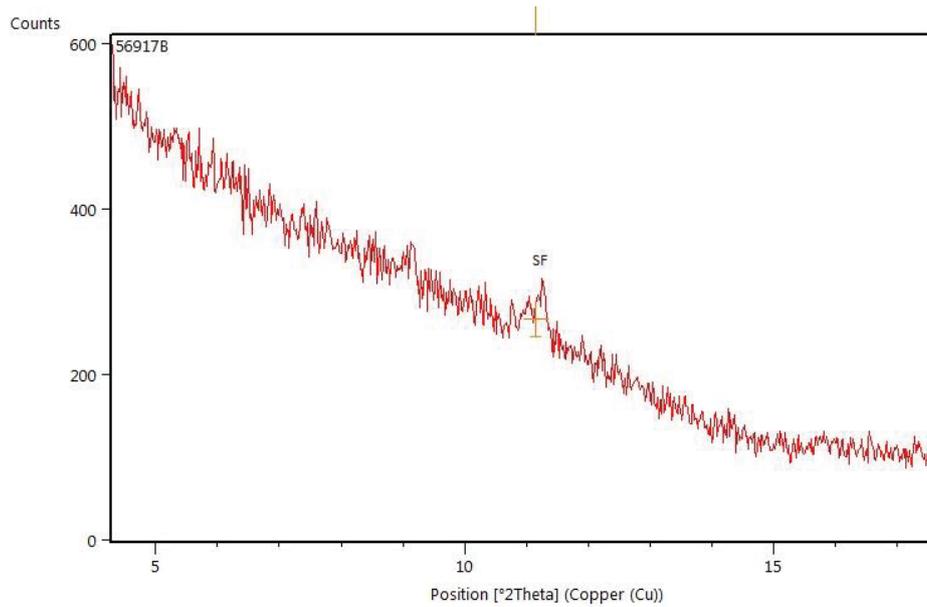
Porém para as camadas mais profundas, o sistema cimento+ecat apresentou maior concentração de cloreto. Observa-se comportamento semelhante nas 4 amostras, onde a tendência é dos íons cloretos se concentrarem em maior quantidade próximo da interface da argamassa com o aço.

Do total de cloretos disponíveis, somente os íons livres são relevantes para a corrosão do aço, estando os demais fixados aos produtos de hidratação. A fixação pode ser na forma de sal de Friedel (cloroaluminato de cálcio) ou adsorvido na superfície dos poros.

Para verificar a formação de sal de Friedel na estrutura das argamassas exposta ao cloreto, amostras representativas foram encaminhadas para análise por difratometria de raios-X. Segundo a bibliografia (FIGUEIREDO ET AL., 2014) o pico intenso do sal de Friedel apresenta-se em $2\theta = 11,39^\circ$.

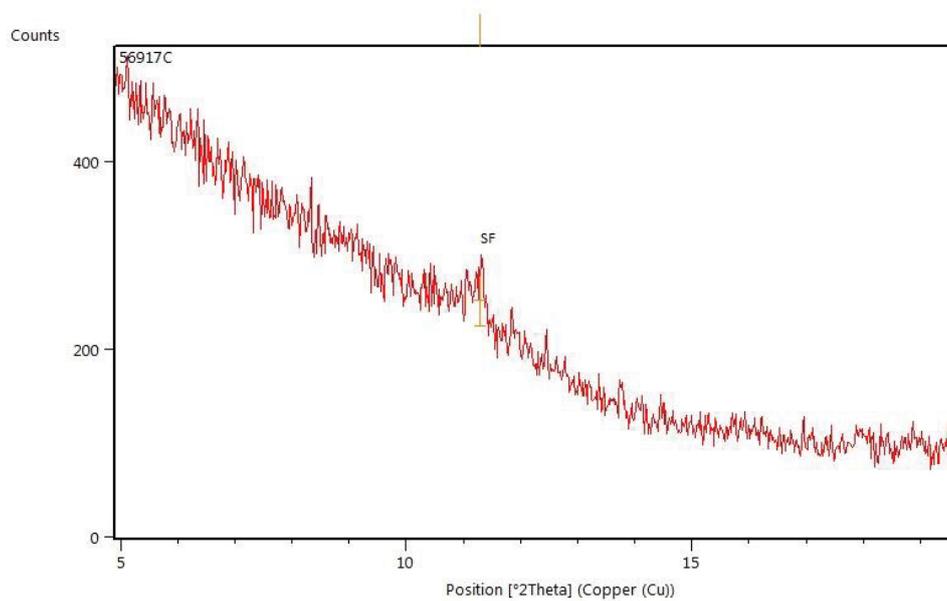
Os difratogramas (FIGURA 27, 28, 29) são referentes as amostras H03, H06 e H08. A análise revela na restrição da amplitude de variação de 2θ até um máximo de 20° , a presença do pico principal do sal de Friedel nas amostras.

FIGURA 27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H03



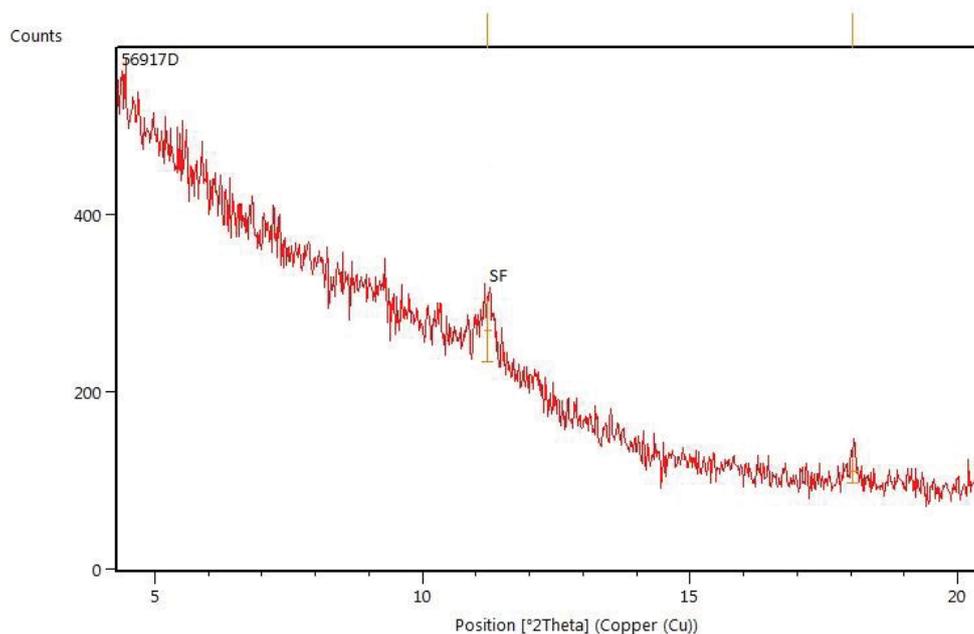
FONTE: O autor (2017)

Figura 28: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H06



FONTE: O autor (2017)

FIGURA 29: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DA ARGAMASSA H08



FONTE: O autor (2017)

O mecanismo de adsorção pode neutralizar parcialmente a migração de cloreto através da adsorção física de alguns íons à estrutura do C-S-H. Na adsorção do cloreto, ocorre a formação de um novo composto $\text{CaCl}_2\cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e que segundo Weerdt et al. (2015) depende fortemente do pH da solução de exposição. Na explicação deste processo de adsorção do cloreto, deve ficar claro que o cloreto penetra na argamassa na ausência do sódio (Na). O NaCl, dissociado na forma de Na^+ e Cl^- , reagem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que está em excesso no sistema e formam NaOH e CaCl_2 . O CaCl_2 formado deve então reagir com C_3A e formando o sal de Friedel (WEERDT ET AL.,2015).

Para manter o equilíbrio de carga, uma troca de íons entre Cl^- e OH^- ocorre após a entrada de cloreto, levando a variações no pH da superfície do concreto exposto. Esta variação é causada pela sorção de íons Ca^{2+} na superfície do C-S-H, tornando a superfície carregada positivamente conduzindo assim à adsorção de ânions tais como OH^- e Cl^- .

Para o caso de argamassa incorporada com ecat, ocorre um consumo maior de hidróxido de cálcio (portlandita) durante as reações de hidratação, para a formação de C-S-H. A portlandita é responsável por conferir alcalinidade ao material, mantendo o pH próximo de 12. Em geral considera-se que quanto maior for a quantidade de C-S-H contida no concreto, quer seja pela reação de hidratação do cimento Portland ou pela

incorporação de adições pozolânicas, maior a probabilidade de combinação dos íons cloreto. Assim segundo a teoria do complexo transitório, os íons cloreto que estão em maior quantidade na argamassa, formam um complexo solúvel de cloreto de ferro.

Uma vez que toda a capacidade de ligação do cloreto aos produtos de hidratação foram esgotados, leva-se em conta a possibilidade de migração. Visto que a maior concentração foi registrada próximo a interface da argamassa com a barra de aço.

Além da vantagem oferecida pela alteração da microestrutura, no refinamento dos poros, existe a vantagem na quantidade de Al_2O_3 no ecat. Payá et al. (2012) observou o mesmo comportamento de formação de sal de Friedel em estrutura de cimento e material pozolânico em exposição ao cloreto.

Figueiredo et al. (2004) comprovaram o mesmo efeito da alteração da microestrutura e formação de Sal de Friedel em sistemas de cimento e pozolana frente a ação externa de cloreto. Com 90 dias de exposição da argamassa cimento e pozolana em solução de cloreto de sódio a 10%, obtiveram a redução em 20% da penetração de cloreto da amostra com material pozolânico em relação a amostra referência.

Estes dois fatores, alteração da microestrutura e formação do sal de Friedel, permitem evitar ou atrasar a propagação de íons cloreto e, assim, impedir que estes cheguem à armadura no interior do concreto, causando a sua despassivação. Isto se reflete em ganhos consideráveis em relação ao desempenho do sistema frente à corrosão das armaduras.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são para o sistema de argamassa armada, com variações de substituição do cimento portland por ecat, em condição de exposição a solução de NaCl a 3,5%. Foi realizada uma análise qualitativa da possibilidade de corrosão das barras de aço através da técnica de ruído eletroquímico durante 3 meses de exposição. Desta são feitas algumas considerações:

- A técnica de ruído eletroquímico forneceu dados importantes sobre o comportamento de estabilização do filme de óxidos na barra de aço, ao sinalizar graficamente a tendência de alterações dos processos de corrosão generalizada e localizada.
- A técnica de ruído eletroquímico sinalizou atraso no início da corrosão nas misturas de argamassa com ecat, expostas a ambientes com cloreto. Na análise gráfica da técnica, observou-se a oscilação de atividade eletroquímica no processo de passivação e despassivação das barras de aço através dos deslocamentos das nuvens de pontos.
- Nas argamassas com ecat observaram-se fenômenos de maior resistência de ruído e baixa frequência de eventos, sugerindo formação de filme mais protetivo, porém sujeitos a processos instáveis de repassivação, pois o crescimento do pite não foi identificado até o final do tempo de avaliação.
- A técnica de ruído eletroquímico identificou que a porcentagem de ecat influencia nos processos de início de corrosão. A melhor condição de substituição está próximo 15% de ecat no total de cimento Portland.
- Foi observado uma microestrutura de argamassa mais densa e menos permeável, originada pela maior quantidade de estruturas de C-S-H formado devido à reação pozolânica envolvendo ecat. A condição de menor permeabilidade das argamassas com adição de ecat foi confirmado pelo MEV, quando as micrografias apresentaram estruturas visualmente mais densas. Também foi possível verificar a formação de estruturas de C-S-H com morfologia do tipo III cujo material consiste de finas folhas.
- A adição de ecat disponibilizou maior quantidade de aluminatos no sistema de hidratação, possibilitando a fixação dos íons cloreto sob a forma de Sal de Friedel. Esta formação foi identificada através de DRX e MEV com EDS em amostras dos corpos de prova. A análise por DRX revelou a formação de picos intensos sal de Friedel em $2\theta = 11,39^\circ$. A micrografia eletrônica de varredura com EDS revelou elementos como Al, Cl,

Ca e O. Este mecanismo pode conseguir retardar o início da corrosão das armaduras, aumentando assim a vida útil das estruturas.

- O processo de transporte dos íons cloreto para o interior da argamassa foi orientada por desequilíbrio de carga. Possivelmente o ecat consumiu parte da reserva alcalina durante o processo de hidratação para a formação de C-S-H. Deste modo, ion Cl^- compete com radical OH^- que se ligaria ao cátion Fe^{++} , formando cloreto de ferro (FeCl_2). Este processo alterou a estabilidade de formação da camada passivadora do aço, processo que foi identificado durante as aquisições de ruído eletroquímico. Isso também reforça a idéia de que a concentração de íons cloreto por si só, não pode ser o único indicativo da ocorrência de corrosão.

Desta forma conclui-se que a incorporação de ecat demonstra potencial de proteção das argamassas contra a ação dos cloretos, possivelmente pelo refinamento da estrutura da matriz cimentícia e formação de Sal de Friedel. Porém deve ser usado com ressalvas. A técnica de ruído eletroquímico se mostrou suficiente no monitoramento do processo corrosivo. Desta forma, pode ser perfeitamente utilizada para o controle de estruturas de concreto armado que estejam em ambiente agressivo por cloreto, diferenciando-se das demais técnicas eletroquímicas, por revelar as alterações de comportamento do filme de óxidos.

Sugere-se que em trabalhos futuros seja realizada uma análise cristaloquímica ao longo do tempo, nos corpos de prova expostos a ambiente com cloreto. Esta análise possibilitaria maior compreensão dos fenômenos de formação de novas estruturas durante a hidratação do cimento Portland incorporado com ecat, sob a interferência do cloreto.

REFERENCIAS

- ABRANTES, A.C G. **Reavaliação de parâmetros de controle da corrosão por ácidos naftênicos através de ruído eletroquímico**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, 2015.
- AFONSO, J.C.; AGUIAR, R.M.; SILVA, G.C. **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrocarbonetos**. Boletim Técnico Petrobras, 46, ³/₄, p. 325-333, 2003.
- AGREDO, J. T.; BAQUERO, E. A.; SILVA, A. R. **Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue.**, v.158, p. 49-53, 2009.
- AL-DHAMRI H.; MELGHIT, K .**Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker**. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p.852-859, 2010.
- ALLAHKARAM, S.R.; KHODAYARI, M. **Electrochemical noise analysis of carbon steel in simulated concrete pore solution affected by CO₂ and SO₂ using wavelet transform**. Anti-Corrosion Methods and Material, v. 55/5, p.250–256, 2008.
- AKCA, E.; GURSEL, A. **A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy**. Periodicals of engineering and natural sciences, v.3, 2015.
- AL-MAZEEDI, H.A.A.; COTTIS, R.A. **A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type**. Electrochimica Acta, v. 49, p. 2787–2793, 2004.
- ANP. **Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Disponível em<<http://www.anp.gov.br> > Acesso em 04/02/2013.
- ANTIOHOS, S. K.; CHOULIARA ,E. ; TSIMAS, S. **Re-use of spent catalyst from oil cracking refineries as supplementary cementing material**. Construction and Building Materials, v. 106, p. 228–235, 2016.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM e Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento. **Perfil do calcário**, 2009.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. **A contribuição do setor brasileiro de petróleo, gás e biocombustíveis para o desenvolvimento sustentável no país.** Brasília : CNI, 2012.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto – Inspeção e técnicas eletroquímicas.** São Paulo: PINI, 1997.

CASTELLANOS, N.T.; IZQUIERDO, G.S.; TORRES, A.J.; GUTIERREZ, R.M. **Resistance of blended concrete containing an industrial petrochemical residue to chloride ion penetration and carbonation.** Ingeniería e investigación, v. 34, p. 11-16, 2014.

CASTELLANOS, N.T.; AGREDO, J.T. **Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica – revisión.** Ingeniería e Investigación , v. 30, n. 2, p. 35-42, 2010.

CESEN, A.; KOSEC, T.; LEGAT, A. **Characterization of steel corrosion in mortar by various electrochemical and physical techniques.** Corrosion Science, v. 75, p. 47-57, 2013.

CHEN ET AL. **Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review.** Waste Management, v. 29, p. 390–403, 2009.

CONCEIÇÃO, M. I. **Reutilização de catalisador exausto da indústria petroquímica em materiais à base de cimento.** Dissertação - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa- Portugal, 2011.

COSTA, C.; GEADA, R. **Efeito da Incorporação de Resíduo da Indústria Petrolífera nas Propriedades Mecânicas de Argamassas.** 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS , 2012.

COTTIS, R.A. **Corrosion.** v 57, n. 3 p. 265-285, 2001.

CUNHA, A. L. C. **Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade fcc como material pozolânico.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

DIOGENES, A., PONTE, H., PONTE, M.J.J.S., KLOK, S.M. **A técnica de ruído eletroquímico aplicada no estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono AISI 1020 em meio de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) saturado com dióxido de carbono (CO₂).** Corrosão, Proteção e Materiais, v. 33, p. 12-17 , 2014.

DOMINGUES, H. C. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, 2010.

DU, G.; LI, J.; WANG, W. K.; JIANG, C.; SONG, S. Z.. **Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques.** Corrosion Science, v 53, p.2918–2926, 2011.

FIGUEIREDO, C.P.; SANTOS, F.B.; CASCUADO, O; CARASEK, H; CACHIM, A; VELOSA, A. **O PAPEL DO METACAULIM NA PROTEÇÃO DOS CONCRETOS CONTRA A AÇÃO DELETÉRIA DE CLORETOS.** REV. IBRACON ESTRUTURA E MATERIAIS, VOL.7 NO.4, 2014.

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle.** Petrobras. Editora: Ciência Moderna, 2007.

GARCIA, L.P; CRUZ, R.T. DA; BRAGANÇA, S. R. **Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos.** Cerâmica 55, p.145-150, 2009.

GARCÍA-ALONSO, M.C. *et al.* **Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete.** Cement and Concrete Research, v 37, p. 1463–1471, 2007.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares.** Curitiba, 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil)-Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2014.

GUSMÃO, A.C.; CANDIAN, A.L.; PEDROTI, L.G.; CARVALHO, J.M.F. **Ensaio de migração de íons cloreto: concreto convencional x concreto de pós reativos.** 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado.** 3º ed. São Paulo: PINI, IPT, 1986.

HELENE, P. L.; e CUNHA, A. C. **Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação.** Boletim Técnico USP, São Paulo, 2001.

HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. F. de; PEREIRA, E.; HELENE, P. ; ISAIA, G. C.. **Highvolume fly ash concrete with and without hydrated lime: chloride diffusion coefficient from accelerated test.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 25, p. 411-418, 2013.

HOPPE, J. F.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. F. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG) .** Revista Materia, v. 22,2017.

ISQUIERDO, S.; DIAS, J.; MEJIA. R.; TORRES, J. **Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura.** Revista Ingeniería de Construcción, v 28, nº 2, p.141-157, 2013.

KOVAC, J.; LEBAN, M.; LEGAT, A. **Detection of SCC on prestressing steel wire by the simultaneous use of electrochemical noise and acoustic emission measurements.** Electrochimica Acta, v 52, p. 7607–7616, 2007.

KOVAC, J.; ALAUX, C.; MARROW, T. J.; GOVEKAR, E.; LEGAT, A. **Correlations of electrochemical noise, acoustic emission, and complementary monitoring techniques during intergranular stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel.** Corrosion Science, v 52, p.2015–2025, 2010.

KLOCK, M. S. **Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão do aço carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, 2013.

KROL' GIERGICZNY. **Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites.** Journal of Hazardous Materials, v.160, p. 247–255, 2008.

LEBAN, M.; BAJT, Z.; LEGAT, A. **Detection and differentiation between cracking processes based on electrochemical and mechanical measurements.** Electrochimica Acta, v 49 , p.2795–2801, 2004

LEGAT, A; BAJT, Z.; LEBAN, M. **Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of electrochemical noise.** Electrochimica Acta, v.49, p.2741–2751, 2004.

LEONEL, R. F. **Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados**. Tese (doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

LUZ, A.B. **Zeolitas: Propriedades e Usos Industriais**. n.68, Serie Tecnológica Mineral. CETEM. Rio de Janeiro, 1995.

MARAFI, M.; STANILAU, A. **Options and processes for spent catalyst handling and utilization**. Journal of Hazardous Materials B101, p.123-132, 2003.

MARAFI, M.; STANILAU, A. **Studies on recycling and utilization of spent catalyst: preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental 71, p.199-206, 2007.

MEDEIROS, M.H.; BORBA, A.Y.; FILHO, J.H.; HELENE, P.R. **Ensaio de migração de cloretos para concreto: influência do número de fatias extraída**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v.65, n.4, p.475-481, 2012.

MEDEIROS, M. H. F.; GOBBI, A.; HOPPE FILHO, J.; PEREIRA, E. . **Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de índice de atividade pozolânica (IAP) com cal usando difração de raios X**. Ambiente Construído (Online), 2015.

MEI-IN CHOU, LU-MING CHEN, YI-CHIEH LAI, SHENG-FU CHOU. **Making fired bricks with spent equilibrium catalyst - A technical feasibility study**. Journal of solid waste technology and management. v35, nº04, p. 200-208, nov/2009.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. Ed. Pini, São Paulo, 1994.

MYMRIN, V.; PEDROSO, A. M.; PONTE, H. A.; PONTE, M. J. J.; ALEKSEEV, K.; EVANIKI, D.; PAN, R. C. Y. **Thermal engineering method application for hazardous spent petrochemical catalyst neutralization**. Applied Thermal Engineering, .110, p. 1428-1436, 2017.

MOROZOV, Y.; CASTELA, A.; DIAS, A.P.S.; MONTEMOR, M.F. **Chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in spent fluid cracking catalyst modified mortars**. Cement and Concrete Research 47, p. 1-7, 2013.

NBR 5736/1991: Cimento Portland Pozolânico

NBR 7215/1996: Cimento Portland: resistência a Compressão

NBR 5752/2014 – Materiais pozolânicos – Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.

NBR 12653/2014 – Materiais pozolânicos – Requisitos

NBR 11578/1991 - Cimento Portland composto – Especificação

NBR 15895/2010 - Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 2ª Ed. São Paulo: PINI, 1997.

PACEWSKAB, B.; BULOWSKAA, M.; WILIN'SKAB, I. **Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na₂SO₄ medium**. Cement and Concrete Research 34, p. 759–767, 2004.

PACEWSKAB, B.; WILIN'SKAB, I.; BULOWSKAA, M.; W. NOCUN-WCZELIKB. **Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars**. Cement and Concrete Research, v. 32, p. 1823–1832, 2002.

PAUL ,G.; BOCCALERI, E.; BUZZI, L.; CANONICO, F.; GASTALDI, D. **Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and study**. Cement and Concrete Research, v. 67, p. 93–102, 2015.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; VELAZQUEZ, S. **Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes**. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 603 – 609, 2003.

PAYÁ ,J. *et al.* **Reusing of spent FCC catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes**. Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA).Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil. Universidad Politécnica de Valencia.2004.

PAYÁ , J. *et al.* **Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)**. Cement & Concrete Composites, Vol. 31, p. 134-138, 2009.

PAYÁ , J. *et al.* **Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland**. Materiales de Construcción, Vol. 59, 296, p. 39-54, 2009.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; VELAZQUEZ, S. **Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue.** Cement & Concrete Composites, v. 39, P. 12-17, 2013.

PEYSSON, S.; PÉRA, J. CHABANNET, M. **Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review.** Cement and Concrete Research, v.35, p. 2261 – 2270, 2005.

PERRAKI, T. et al. **The effect of zeolite on the proprieties and hydration of blended ciments.** Cement & Concrete Composites, v.32, p. 128-133, 2010.

PINTO, C.A.; GONÇALVES, J. P.; BUCHLER, P.M. **The Use of Catalytic Cracking Spent Catalysts as a Substitute for Cement to Reduce Carbon Dioxide Emissions.** Hydrocarbon World Volume 4 Issue 2: 84-85, 2008.

QUARCIONI, V.A.; CHOTOLI, F.F.; COELHO, A. C.; CINCOTTO, M. A. **Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials.** Ibracon Structures and Materials Journal, v. 8, p. 1-7, 2015.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F., PAILLERE A. M.; DRON, R. **Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires.** Congr. Chem. Cem. Paris, 1980.

RIBEIRO, D. V. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado - Teoria, Controle e Métodos de Análise.** Editora Campos, 2014

SCRIVENER, K. JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Advances in understanding hydration of Portland cement.** Cement and Concrete Research, v 78, p 38-56, 2015.

SHI, J.; WEI S.; MING, J. **Characterization of corrosion behaviors of steel in concrete by time and frequency domain electrochemical methods.** Chinese Materials Conference, v. 27, p. 412-422, 2011.

SPECIAL METALS. **Product handbook of high-performance alloys.** Special metals Corporation, USA, 2008.

SORIANO, L.; PAYA, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M.V.; TASHIMA, M.M. **High strength mortars using ordinary Portland cement – fly ash – fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system.** Construction and Building Materials, v. 106, p. 228-235, 2016.

SU, NAN; FANG, HUNG-YUAN; CHEN, ZONG-HUEI; FU-SHUNG, LIU. **Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution.** Cement and Concret Research, v. 30, p.1773-1783, 2000.

TALERO ET AL . **Comparative and semi-quantitative xrd analysis of friedel's salt originating from pozzolan and portland cement.** Construction and Building Materials, v.25, p. 2370-2380, 2011.

TENÓRIO J. A. S.; ARAÚJO F. G.; PEREIRA, S. S.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, D. R.; BARROS, A. **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura.** Revista Metalurgia e Materiais, v.56, n.2, 2003.

TROCHEZ, J. J.; AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R.. **Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana .** Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, v.55, p. 26-34, 2010.

WEERDT ET AL. **Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste.** Cement and Concrete Research, v. 68, p. 196–202, 2015.

WU, J.H.; WU, L. **The effect of oil-cracking on catalyst on the compressive strength of cement past and mortars.** Cement and Concret Recherche, v 30, p. 245-253, 2003.

ZORZONA, E.; GARCES, P.; MONZO, J.; PAYA, J.; BORRACHERO, M. **Compatibility of fluid catalytic craking catalyst residue with variuos type of cement.** Advances in Cement Research, v 19, p. 117-124, 2007.

ZORNOZAA, E.; PAYA, J.; GARCE, P. **Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst.** Corrosion Science, v.50, p. 1567–1575, 2008.

ZHANG ET AL. **Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization.** Journal of Hazardous Materials v.165, p. 1179–1185, 2009.

APENDICES – GRAFICOS DE FREQUENCIA E RESISTENCIA, DOS CORPOS DE PROVA H01, H02, H04, H05 E H07

