

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE GRADUAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

JÚLIO CÉSAR MAIA DAUDT

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO E DO
TEOR DE ÁLCALIS DA SOLUÇÃO DOS POROS DE CONCRETO NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS ARMADURAS**

**SÃO LEOPOLDO
2018**

Júlio César Maia Daudt

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO E DO TEOR
DE ÁLCALIS DA SOLUÇÃO DOS POROS DE CONCRETO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DAS ARMADURAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Civil, pelo Curso de
Engenharia Civil da Universidade do Vale
do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Ph.D. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2018

Dedico este trabalho à toda minha família e a todos que fazem do conhecimento um instrumento de evolução livre de barreiras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, às circunstâncias da vida que oportunizaram-me praticar os estudos em nível de graduação, o que, mesmo neste mundo de constante evolução, ainda é exceção no nosso país. Agradeço a tudo e a todos que contribuíram para o meu desenvolvimento humano neste curso de viés técnico, visto que meu entendimento de mundo e de todos os aspectos de vida em sociedade, hoje, é expressivamente mais diversificado culturalmente.

Dedico meus mais sinceros e especiais agradecimentos aos meus pais, Edson Daudt e Carina Daudt, por terem dedicado suas vidas ao meu progresso pessoal e profissional, além de terem me fornecido todo o apoio social e financeiro demandados para o exercício de minha vida acadêmica, ainda que existissem momentos difíceis. Amo-os tão fortemente que não é possível registrar fielmente em palavras o meu sentimento.

Não diferente, agradeço meu irmão Gustavo Daudt por proporcionar momentos compartilhados de alegria diária, mesmo que em diversas situações tenham existido divergências de pensamento. Tudo isso colaborou com minha evolução de pensamento crítico sobre o universo de ideias existentes neste mundo. Crescemos juntos até aqui, viveremos juntos daqui para frente.

Agradeço verdadeiramente à minha companheira Taynara Arceno, pelos mais de 9 anos de parceria, convívio e desenvolvimento mútuo. É inexistente qualquer objeção sobre o tamanho do meu amor e meu orgulho pela pessoa que ela foi, que é e que se tornará. Sou intensamente grato pelos momentos de vida que compartilhamos, todos me fazem melhor, todos configuram a minha alma para um estado de paz, e todos são indispensáveis para o meu sucesso. Sempre te amarei!

Registro ainda meus agradecimentos aos meus sogros, Carlos Arceno e Susana Arceno por toda troca de experiências vividas nos últimos anos. Ajudaram-me a moldar minha personalidade. Neste contexto, agradeço também aos meus avós Otto Daudt, Lurdes Daudt, Valdir Maia e Marly Maia (*in memoriam*) por terem contribuído na formação do meu caráter e na concretização dos meus valores éticos.

Meus irmãos por escolha Máico Pereira e Vinícius Lima por estarem sempre ao meu lado, exercendo uma amizade verdadeira de sensações extremas de riso e felicidade, também fazem parte da minha história. Aos mais que amigos Mateus Martins, Ian Mendel, Brahian Guedes e meu primo Diego Maia, por compartilharem

momentos e emoções no meu desenvolvimento pessoal; especialmente ao Mateus Martins pela imensurável representatividade na formação da minha carreira profissional, inclusive na opção de estudar engenharia. Sou grato ainda às amigas Jéssica Mendes e Bruna Wilborn pelas alegrias vividas.

Sou grato aos amigos e colegas de trabalho David Camacho, Ingrid Schorr, Tiago Schuck, André Stein, Maurício Schafer e Igor Wiskow pelo apoio sem restrições no período em que trabalhamos juntos. Vocês contribuíram significativamente no meu desenvolvimento pessoal e acadêmico, esclarecendo a importância da visão crítica e sistêmica que todos devem ter a respeito da evolução, seja técnica ou social.

Destaco ainda a importância de Cristhiana Albert, bolsista de iniciação científica da pesquisa do professor Maurício Mancio. Ambos foram essenciais para a conclusão deste trabalho, bem como ao pesquisador do itt Chip Guilherme Batista, que colaborou irrestritamente com o entendimento dos fenômenos eletroquímicos no programa experimental e na revisão técnica do texto. Agradeço também à colega Alini Diehl pela colaboração e parceria formada nestes últimos 2 anos.

Meus sinceros agradecimentos são, também, para os amigos mestrandos Patrícia Guillante e Cristyan Rissardi pela revisão integral deste documento, tenham certeza de que vocês foram essenciais para a conclusão deste trabalho. Muito obrigado pela amizade formada.

Agradeço aos amigos encontrados na engenharia, Samuel Giovanella, Jordan Kaspar, Pedro Leuck, Hinoel Zamis, Augusto Gil, Kelvin Tobolski, Pedro Marmentini, Felipe Zanatta, Alexandre Viggo, Mateus Barth, Alexandre Adamatti, Fernando Bugs, Marcelo Krumenauer, Alexandre Matté, Rodrigo Périco, Rafael Trevisan, Júlio Ardenghi, Jéssica Froelich, Vanessa Orle, Sabrina Hansen, Gabriela Mônaco, Louise Carpaneda, Nataly Ayumi, Bianca Cadore e Camila Souza, pela parceria formada.

A todos professores que fizeram parte da minha formação, em especial, Jefferson Vieira, Letícia Daudt, Arcilo Gastão, Cristina Sperotto, Lara Albuquerque, Adriana Marcolan, Uziel Quinino, Maurício Mancio, Felipe Gobbi, Volnei Pereira, Fabrício Bolina, Cláudio Kazmierczak, Diego Schneider, Fernanda Pacheco, Bernardo Tutikian, Daniel Medeiros, Marcelo Caetano, Marlova Kulakowski, Jeferson Patzlaf e Daniel Pagnussat. Sem vocês, professores, o mundo fica sem propósito.

Lembre-se de olhar para as estrelas lá em cima e não para seus pés aqui embaixo. Tente entender o que vê e reflita sobre por que o universo existe. Seja curioso. E, por mais que a vida pareça difícil, há sempre algo que você pode fazer e em que pode ter sucesso. O importante é simplesmente não desistir. (HAWKING, 2018).

RESUMO

A corrosão nas armaduras é uma das principais formas de deterioração das estruturas de concreto armado, esse fato faz com que grandes investimentos sejam despendidos anualmente no mundo inteiro para o controle, investigação e reparação dessas estruturas. Neste contexto, o entendimento do fenômeno de corrosão torna-se extremamente importante. Sabe-se que a formação dos filmes de passivação no aço, que são mecanismos de proteção à corrosão, se dá sob condições específicas de exposição. Estudos mostram que em ambientes alcalinos a corrosão é significativamente reduzida em virtude do desenvolvimento desse filme passivo, sendo o concreto um desses ambientes. A solução dos poros de uma pasta hidratada de cimento Portland é composta por hidróxidos alcalinos que mantêm o pH do meio entre 12,5 e 14,0. Com a redução do pH, os compostos formadores do filme se desestabilizam e passa a ocorrer um processo eletroquímico que caracteriza a corrosão. Além disso, em ambientes de elevada agressividade ambiental, principalmente aqueles com alta concentração de íons cloreto, a corrosão inicia-se pela difusão desses elementos no concreto, que atingem pontualmente a armadura. Este trabalho tem como objetivo principal avaliar de forma quantitativa e qualitativa a corrosão das armaduras, sob a perspectiva do processo eletrodinâmico do fenômeno. Identificou-se a integridade do filme de proteção do aço submetido a dois diferentes teores de álcalis e variação de concentração de cloretos. Para isso, foram inseridas amostras de aço em soluções de poros de concreto simuladas em laboratório e, empregando técnicas eletroquímicas avaliou-se o comportamento em relação à corrosão dessas amostras. Os resultados indicam que as soluções aquosas com teor de álcalis mais baixo caracterizam-se como um ambiente potencialmente mais propenso à formação de um filme de passivação mais íntegro e resistente. Além disso, percebe-se a existência de um limite para a concentração de cloretos necessária para rompimento da passivação (relação $[Cl^-]/[OH^-]$), que é diferente para as soluções com alto ou baixo teor de álcalis.

Palavras-chave: Corrosão. Cloretos. Concreto Armado. Eletroquímica. Solução dos Poros.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desempenho ao longo do tempo (durabilidade)	23
Figura 2 - Regra de Sitter, correlacionando a complexidade e os custos de intervenção com a fase de ocorrência.....	24
Figura 3 - Processo de ganho e perda de energia do aço	27
Figura 4 - Ação fundamental na eletroquímica.....	28
Figura 5 - Representação de uma pilha eletroquímica.....	29
Figura 6 - Potencial de passivação e de oxidação a partir de E_p	31
Figura 7 - Diagrama de Pourbaix (Fe-H ₂ O)	35
Figura 8 - Curvas de polarização simplificadas e potencial de equilíbrio.	37
Figura 9 - Volume relativo do ferro e de seus óxidos formados durante a corrosão .	41
Figura 10 - Evolução esquemática da deterioração de estruturas por corrosão de armaduras	42
Figura 11 - Evolução dos tipos e das concentrações dos íons da solução dos poros	43
Figura 12 - Progressão da frente de carbonatação até a armadura.....	48
Figura 13 - Rompimento do filme de passivação e geração de um novo ciclo a partir de 2Cl ⁻	50
Figura 14 - Representação esquemática do efeito da concentração de cloretos em função do pH das soluções dos poros de concretos na corrosão	51
Figura 15 - Esquema da medição do potencial de eletrodo.	53
Figura 16 - Representação genérica das curvas de Tafel.....	54
Figura 17 - Configuração de instrumentação para o ensaio de polarização eletroquímica.....	56
Figura 18 - Representação gráfica da polarização linear.	57
Figura 19 - Voltamograma cíclico de um sistema de reações de transferência reversível.....	59
Figura 20 - Voltamograma cíclico genérico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina. Espectro de potencial: -1,4 V a 0,5 V (vs. Hg/HgO). $dE/dt = 1 \text{ mV.s}^{-1}$	60
Figura 21 - Estrutura do programa experimental.....	62
Figura 22 - Eletrodo de trabalho com conexão elétrica e isolamento	64
Figura 23 - Célula eletroquímica em operação.....	67

Figura 24 - Representação esquemática dos passos de montagem da vedação da extremidade do capilar de Luggin	68
Figura 25 - Diagrama esquemático da configuração dos experimentos.....	70
Figura 26 - Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com alto teor de álcalis	74
Figura 27 - Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com baixo teor de álcalis	76
Figura 28 - Comparação da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para as soluções simuladas dos poros de concretos	77
Figura 29 - Variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com alto teor de álcalis	80
Figura 30 - Variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com baixo teor de álcalis	82
Figura 31 - Comparação da variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para as soluções simuladas dos poros de concretos	85
Figura 32 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis com diferentes teores de cloretos.....	88
Figura 33 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos.....	89
Figura 34 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com alto e com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos.....	91
Figura 35 - Taxa de corrosão para soluções simuladas de poros de concretos com alto e baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos	92
Figura 36 - Resistência de polarização para soluções simuladas de poros de concretos com alto e baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos	93
Figura 37 - Influência do teor de cloretos nas curvas de polarização cíclica das soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis	96
Figura 38 - Ampliação das curvas cíclicas de polarização das soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis	97
Figura 39 - Influência do teor de cloretos nas curvas de polarização cíclica das soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis	99

Figura 40 - Ampliação das curvas cíclicas de polarização das soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis..... 100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado	25
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores máximos na composição química do aço CA-50	63
Tabela 2 - Soluções simuladas dos poros de concretos com cloretos	66
Tabela 3 - Avaliação da probabilidade de corrosão	71
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com alto teor de álcalis com diferentes teores de cloretos.....	81
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos.....	84
Tabela 6 - Comparação dos parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com alto e com baixo teor de álcalis sob diferentes teores de cloretos	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo Geral	18
1.2.2 Objetivos Específicos	18
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA	19
1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO	21
2.1.1 Visão Sistêmica de Durabilidade e Vida Útil	22
2.1.2 Envelhecimento e Deterioração	24
2.2 CORROSÃO	26
2.2.1 Conceitos Eletroquímicos Básicos	28
2.2.1.1 Termodinâmica Eletroquímica.....	32
2.2.1.2 Cinética da Corrosão Eletroquímica.....	36
2.2.2 Corrosão do Aço em Estruturas de Concreto Armado	40
2.2.2.1 Solução dos Poros de Concreto.....	43
2.2.2.2 Passivação	45
2.2.2.3 Carbonatação.....	47
2.2.2.4 Ataque por Íons Cloreto.....	49
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE MONITORAMENTO	52
2.3.1 Potencial de Corrosão	52
2.3.2 Curvas de Tafel	54
2.3.3 Resistência de Polarização Linear	55
2.3.4 Curvas Cíclicas de Polarização Potenciodinâmica	58
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	62
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
3.1.1 Eletrodo de Trabalho	63
3.1.2 Soluções Simuladas dos Poros de Concretos	65
3.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	67
3.2.1 Eletrodo de Referência	69
3.2.2 Contra Eletrodo	69

	13
3.3 MÉTODOS DE ENSAIO.....	69
3.3.1 Potencial de Corrosão e Resistência de Polarização Linear	70
3.3.2 Curvas Cíclicas de Polarização Potenciodinâmica	71
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	73
4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO	73
4.1.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis	73
4.1.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis.....	75
4.1.3 Comparação entre as diferentes soluções	76
4.2 CURVAS DE TAFEL	78
4.2.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis	79
4.2.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis.....	82
4.2.3 Comparação entre as diferentes soluções	84
4.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR E TAXA DE CORROSÃO.....	86
4.3.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis	87
4.3.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis.....	88
4.3.3 Comparação entre as diferentes soluções	90
4.4 CURVAS CÍCLICAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	94
4.4.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis	95
4.4.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis.....	98
4.4.3 Comparação entre as diferentes soluções	101
5 CONCLUSÃO	102
REFERÊNCIAS.....	104
APÊNDICE A – ANOVA (ANÁLISE DE VARIÂNCIA)	117

1 INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto armado são fundamentais para o desenvolvimento da infraestrutura urbana. As propriedades mecânicas e a versatilidade de aplicação desse material caracterizam, quase que integralmente, os aspectos positivos de sua utilização; além de ser economicamente viável na maioria dos casos. (BERTOLINI et al., 2004; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE; BROOKS, 2010). Em contrapartida, Aïtcin e Mindess (2011) destacam que existe uma susceptibilidade dessas estruturas à ação de agentes agressivos, que existem naturalmente no ambiente. Essa característica é intrínseca para todos os materiais que são aplicados na prática de engenharia, mas nas estruturas de concreto armado esse é um aspecto que pode ser negativamente potencializado com a incorreta seleção e combinação dos seus materiais constituintes. (MEHTA; MONTEIRO, 2014; PAGE, C.; PAGE, M., 2007).

Nesse sentido, Aïtcin e Mindess (2011) e Richardson (2002) salientam a necessidade de se desenvolver estruturas de concreto armado mais duráveis, visto que a degradação deste material gera um impacto socialmente contraproducente, economicamente insustentável e ambientalmente negativo.

Esse fato pode ser contextualizado baseando-se no princípio de que um país, por mais desenvolvido que seja, não consegue manter-se em uma situação economicamente favorável com a demanda de renovação da sua infraestrutura a cada 30 anos. Diz-se ainda que, sob a perspectiva da sustentabilidade ambiental, uma estrutura mais durável demanda menos trabalho de reparação, reforço e/ou substituição parcial ou total de seus elementos; e conseqüentemente menor consumo energético correspondente ao seu ciclo de vida. (AÏTCIN, 2008; BASHEER; KROPP; CLELAND, 2001; RICHARDSON, 2002).

A durabilidade de uma estrutura de concreto armado é, portanto, um dos aspectos mais relevantes no estudo de seu comportamento frente à utilização e exposição ao meio. De acordo com Broomfield (2007), González, Miranda e Feliu (2004), Long, Henderson e Montgomery (2001) e Mays (2003) o fenômeno que mais influencia na deterioração de uma estrutura de concreto armado é a corrosão, que é um mecanismo eletroquímico espontâneo de degradação do metal que compõe a armadura. Kazmierczak e Helene (1995) já diziam que o concreto como um material de grande durabilidade e aplicações indiscutíveis tem sido questionado em função das

manifestações patológicas que vêm se mostrando constantes, principalmente a corrosão.

O impacto econômico que a corrosão caracteriza é significativo para o desenvolvimento da infraestrutura dos países. Segundo Koch et al. (2001) os custos diretos que os problemas gerais de corrosão inferiram nos Estados Unidos em 1998 foram aproximadamente US\$ 276 bilhões, o que representava, naquele ano, 3,1% do PIB americano. Em 2016, um estudo publicado pela *National Association of Corrosion Engineers (NACE International)* apresentou que os custos diretos gerados pela corrosão nos Estados Unidos já atingiram US\$ 451,3 bilhões em 2013; e a nível mundial podem ser estimados em US\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4% do PIB mundial. De acordo com Uhlig e Revie (2008), em países como Austrália, Japão e Reino Unido, os custos estabelecidos pela corrosão são semelhantes aos dos Estados Unidos, estando entre 3 e 4% do PIB nacional.

A sociedade americana de engenheiros civis – *American Society of Civil Engineers (ASCE)* – estima que 9,1% das 614.387 pontes do país estão obsoletas estruturalmente, demandando um investimento de US\$ 123 bilhões para a recuperação destas. (ASCE, 2017). Essa exigência é caracterizada principalmente pelas manifestações patológicas referentes à corrosão do aço constituinte das estruturas. (TREJO et al., 2000). No Brasil, a partir da aplicação do índice Hoar¹, verifica-se que o gasto anual com corrosão é de aproximadamente 3,5% do PIB. (DUTRA; NUNES, 2011).

Os efeitos deletérios do processo de corrosão do aço em estruturas de concreto armado podem comprometer a segurança estrutural de uma determinada edificação (HELENE, 1993), além dos elevados custos de reparos já mencionados. Esses efeitos se manifestam na forma de destacamento de partes do concreto de cobertura, fissuras, manchas superficiais, redução da capacidade resistente dos elementos estruturais e perda de aderência entre o aço e o concreto. (BROOMFIELD, 2007; MONTEIRO; MORRISON; FRANGOS, 1998).

Sabe-se que o concreto armado é um material compósito que, normalmente, apresenta boa proteção contra os mecanismos de corrosão do aço que o compõe. (GJØRV, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Verifica-se que essa combinação pode

¹ O índice Hoar é um levantamento estatístico utilizado para avaliar o custo que os problemas gerados pela corrosão inferem na economia, elaborado por Thomas Percy Hoar em 1969. (DUTRA; NUNES, 2011).

ser durável porque o concreto gera uma proteção química e física ao aço, podendo minorar significativamente os problemas de corrosão. (BENTUR; DIAMOND; BERKE, 1997).

Quando o concreto entra em contato com o aço, o processo de corrosão é interrompido e o material entra em um estado estacionário de energia, uma vez que um filme de proteção é formado na interface do concreto com o metal. (BROOMFIELD, 2007; DAVIS, 2000). Esse filme de passivação, como é conhecido, se forma naturalmente no concreto porque a solução dos poros da pasta de cimento é alcalina, com um pH entre 12 e 14; isso em virtude da alta concentração de hidroxilas provenientes dos compostos KOH, NaOH e Ca(OH)_2 formados no processo de hidratação do cimento. Assim, entende-se que a circunstância estabelecida favorece termodinamicamente a ocorrência da proteção passiva, mantendo o metal isolado do meio que desencadeia o fenômeno da corrosão. (JONES, 1996; MAYS, 2003; TUUTTI, 1982).

Para Bentur, Diamond e Berke (1997) e Broomfield (2007), a integridade da camada passiva (e a conseqüente resistência à corrosão) é dependente das variáveis existentes na formação da solução dos poros e é afetada ao longo do tempo pelas reações do concreto com os agentes agressivos do meio externo. Dentre as reações prejudiciais, duas se destacam: a redução do pH em função da carbonatação, que é uma reação química do CO_2 com os álcalis da solução dos poros; e a degradação do filme de passivação a partir da penetração de íons cloreto, que por difusão atravessam o revestimento de concreto e atacam localmente o aço, ou em função da incorporação destes íons cloreto já na produção do concreto. (CARINO, 1999; TUUTTI, 1982).

A avaliação da influência da redução de pH e da concentração de íons cloreto da solução dos poros de concretos torna-se, assim, fundamental para possíveis diagnósticos das estruturas já existentes e para que estruturas mais duráveis sejam projetadas. Nesse aspecto, destacam-se as técnicas eletroquímicas de monitoramento e avaliação que são empregadas tanto para estudo da resistência à corrosão das armaduras quanto para detecção do processo de corrosão antes de um estado crítico (MANCIO; ZHANG; MONTEIRO, 2004).

1.1 JUSTIFICATIVA

Existem muitos cientistas e engenheiros dedicando uma considerável parcela de seus estudos à tentativa de descobrir metodologias para cessar os problemas que a corrosão induz nas estruturas. (BROOMFIELD, 2007).

Especificamente nas estruturas de concreto armado, sabe-se que o ambiente alcalino existente na solução dos poros possibilita o estabelecimento de um estado passivo que leva à redução das taxas de corrosão das armaduras. (BROOMFIELD, 2007; GJØRV, 2014). Desde a década de 80, as diferentes técnicas eletroquímicas vêm evoluindo na aplicação em pesquisas sobre a durabilidade do concreto armado e já apresentam uma boa relação entre os resultados de distintos estudos comparativos, em que as medidas normalmente são efetuadas em laboratório. (ELSENER, 1995; NYGAARD, 2008; SEHGAL et al., 1992). Entretanto, como observa Mancio (2008), existem ainda lacunas sobre a investigação das características dos filmes passivos formados na superfície do aço em ambientes altamente alcalinos, como é o caso do concreto. Até muito recentemente, sabia-se basicamente que havia um filme de passivação presente devido a cálculos termodinâmicas e à observação da redução das taxas de corrosão medidas nestas condições. Porém, não haviam estudos de caracterização *in-situ* da composição ou da espessura dos filmes formados, principalmente devido à inexistência, até pouco tempo, de técnicas apropriadas para caracterização e estudo dos mecanismos de formação e rompimento dos filmes de passivação em função das características do meio, incluindo variações no pH e na concentração de cloretos (MANCIO, 2008; MANCIO et al., 2008; MANCIO et al., 2009).

Com a crescente necessidade de dados afirmativos sobre o comportamento do concreto em uma perspectiva de corrosão do aço que o constitui, especialmente no que diz respeito ao processo de redução do pH e da concentração de cloretos, este trabalho coloca-se como mais uma fonte de informação de dados quantitativos e qualitativos nesse contexto.

Autores como Figueira et al. (2017), Liu et al. (2016) e Xu, Jiang e Wang (2009) explicam que ainda não existe um consenso para a definição do limite de concentração de cloretos nas estruturas de concreto no qual os mecanismos corrosivos passam de um estado não agressivo para um estado de progressão cinética da corrosão. Existe uma complexidade inerente dada pela variação de

cobrimento do aço, umidade do concreto, temperatura de exposição, relação água/cimento, tipo de cimento e materiais constituintes que dificultam a definição de um limite.

Destaca-se ainda que existe uma discordância entre alguns autores sobre em que nível de pH a solução dos poros de concretos oportuniza a formação de um filme de passivação mais íntegro. Estudos como Ghods et al. (2009), Ghods et al. (2013) e Williamson e Isgor (2016) indicam que em soluções com pH mais elevado a camada de óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis é mais estável e mais resistente, inibindo a corrente iônica dos processos eletroquímicos de corrosão. Entretanto, autores como Freire et al. (2012), Liu et al. (2014), Mancio (2008) e Ortolan et al. (2016) mostram que uma redução do pH da solução dos poros até determinado limite pode ser benéfica, caracterizando uma camada passiva mais densa e mais homogênea na superfície do metal, reduzindo ainda mais o efeito da corrosão eletroquímica.

Portanto, com esse cenário, justifica-se o desenvolvimento de uma pesquisa realizada em laboratório, onde serão inseridas amostras de aço em soluções de poros de concretos simuladas com diferentes concentrações de álcalis (variando o pH e a concentração de íons cloreto) e, empregando técnicas eletroquímicas quantitativas, (tais como potencial de corrosão, resistência de polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmica), será avaliada a resistência à corrosão dessas amostras e um possível limiar da concentração de cloretos.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos estão segmentados entre o objetivo geral desta pesquisa e os objetivos específicos.

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a influência do teor de álcalis da solução dos poros de concretos e da variação da concentração de íons cloreto na resistência à corrosão das armaduras.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) avaliar eletroquimicamente a corrosão do aço frente a variação do teor de álcalis;
- b) verificar o limite para concentração de cloretos em concretos com soluções de baixo teor de álcalis com o emprego de técnicas eletroquímicas;
- c) determinar um limiar para concentração de cloretos em concretos com soluções de alto teor de álcalis utilizando técnicas eletroquímicas;
- d) avaliar termodinâmica e cineticamente os efeitos combinados do teor de álcalis das soluções dos poros de concretos com a variação da concentração de cloretos.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este é um trabalho estruturado em cinco capítulos:

O primeiro capítulo consiste em uma introdução ao tema abordado, justificando a pesquisa e estabelecendo objetivos e delimitações do trabalho.

No segundo capítulo o trabalho é contextualizado bibliograficamente a partir de publicações de outros autores que se inserem no âmbito deste estudo, destacando aspectos sobre a durabilidade em estruturas de concreto armado, os mecanismos gerais associados à corrosão, os processos relacionados à corrosão especificamente em concreto armado e uma apresentação das técnicas eletroquímicas utilizadas no desenvolvimento da pesquisa.

O programa experimental, os métodos e os materiais empregados são abordados no terceiro capítulo.

O quarto capítulo é composto pela análise e discussão dos resultados encontrados.

O fechamento do trabalho, em que são expostas as conclusões obtidas está representado no capítulo cinco.

1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

A pesquisa está limitada ao uso de soluções dos poros de concretos simuladas em laboratório. Estas soluções foram estudadas com dois níveis de teores de álcalis, fundamentadas em Taylor (1997). Para a verificação da influência das concentrações de íons cloreto foram utilizados cinco diferentes teores, além da solução sem cloretos.

Como eletrodo de trabalho estudou-se um tipo de aço e exposto a uma condição específica, caracterizando um tipo de eletrodo de trabalho.

Na configuração da célula eletroquímica empregou-se um eletrodo de referência convencional, além de que para o contraeletrodo aplicou-se uma tela de malha fina de aço inoxidável.

As técnicas eletroquímicas foram limitadas a quatro no desenvolvimento do trabalho, sendo estas: potencial de corrosão, curvas de Tafel, resistência de polarização linear e curvas cíclicas de polarização potenciodinâmica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é realizada a fundamentação teórica sobre o tema abordado no trabalho, trazendo os conceitos sobre a durabilidade das estruturas de concreto armado, a corrosão e as técnicas eletroquímicas de monitoramento dos fenômenos associados à corrosão.

2.1 DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO

Há décadas as estruturas de concreto armado vêm sendo tecnicamente projetadas, principalmente, em uma perspectiva de resistência mecânica do material que o compõe. (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Entretanto, atualmente percebe-se que estas estruturas podem ser significativamente duráveis em ambientes de agressividade desprezível, mas em ambientes industriais e/ou litorâneos o material sofre severos danos prematuros, indicando a necessidade de os projetistas atentarem-se ainda mais para questões de durabilidade sistêmica da edificação, principalmente de sua estrutura. (MAYS, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE; BROOKS, 2010).

Outro aspecto relevante a ser considerado no que tange a durabilidade das estruturas de concreto armado é que, segundo Aïtcin e Mindess (2011) e Pacheco (2016), dado o elevado consumo deste material², constata-se a necessidade da edificação de estruturas mais duráveis, tendo em vista que a vida útil do material interfere diretamente na geração de resíduos e conseqüentemente no consumo energético associado ao ciclo de vida das estruturas.

Aïtcin e Mindess (2011) e Basheer, Kropp e Cleland (2001) ainda afirmam que trabalhos de demolição, recuperação e/ou reconstrução de estruturas que não atingiram os mínimos parâmetros de durabilidade durante sua vida útil, também geram significativos custos sociais embutidos. A dizer os transtornos relacionados ao trânsito e acidentes de trabalho, que são mais propensos neste tipo de serviço em função de suas complexidades operacionais.

² Segundo Mehta e Monteiro (2014), a produção total de concreto no ano de 2014 foi de 33 bilhões de toneladas no mundo.

2.1.1 Visão Sistêmica de Durabilidade e Vida Útil

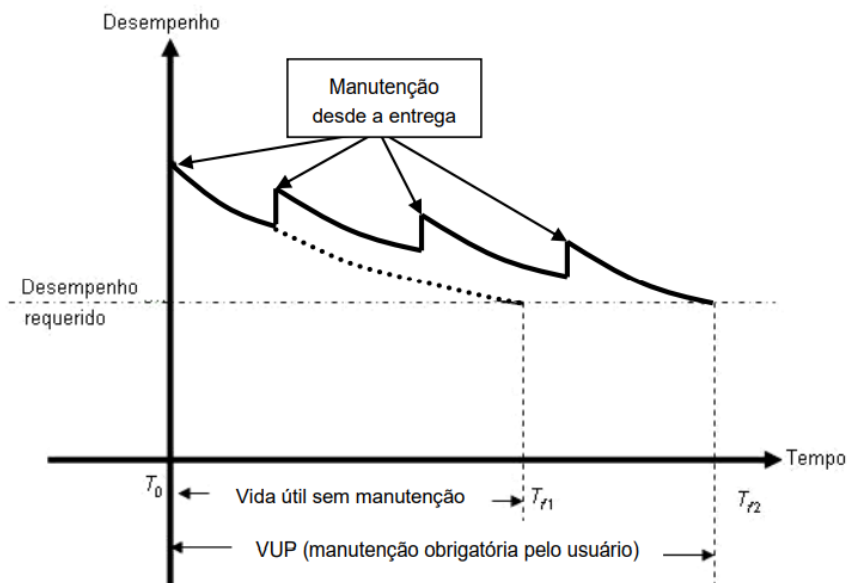
Segundo a NBR 6118 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2014) a durabilidade de uma estrutura de concreto “Consiste na capacidade de a estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e o contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto”. Já o Comitê 201 do *American Concrete Institute* (ACI) define durabilidade do concreto de cimento Portland como sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos ou qualquer outro processo de deterioração.

A durabilidade das estruturas de concreto depende de fatores extrínsecos e de fatores intrínsecos. Basicamente, a agressividade do meio em que determinada estrutura está exposta representa os fatores extrínsecos, como a presença de sais, névoas salinas, CO₂ e chuvas ácidas. Para os fatores intrínsecos identifica-se os parâmetros do concreto e de seus materiais constituintes, como o tipo de cimento, tipo de agregados, relação água/cimento, adições minerais e aditivos químicos. (TUTIKIAN; ISAIA; HELENE, 2011).

Diz-se, portanto, que o concreto é considerado durável quando atende as especificações predeterminadas durante um tempo de serviço previsto em projeto. (RIBEIRO, 2014). Mas salienta-se que tornando o material durável não há certeza de que a estrutura será durável, como dizem GjØrv (2014) e Richardson (2002), haja vista que o material constituinte da estrutura é apenas um dos parâmetros que influenciam sistematicamente na durabilidade de uma determinada edificação. Aspectos que podem reduzir a vida útil de uma edificação e não estão associados diretamente ao concreto podem estar relacionados a detalhes construtivos e arquitetônicos, deformabilidade da estrutura, projeto estrutural e materiais de revestimento, além de questões de uso do período de pós-ocupação.

A Figura 1 ilustra esquematicamente a relação entre o desempenho de uma determinada edificação com as manutenções do pós-ocupação, inseridas em um contexto de durabilidade. Percebe-se que a vida útil esperada em termos de um projeto deve ser atingida somente com as devidas intervenções de manutenção preventivas pré-definidas. Segundo Basheer, Kropp e Cleland (2001), estruturas que não careçam de manutenção durante sua operação podem indicar que o processo construtivo e os materiais utilizados podem ter atingido valores acima do convencionalmente aceito em obras civis.

Figura 1 - Desempenho ao longo do tempo (durabilidade)

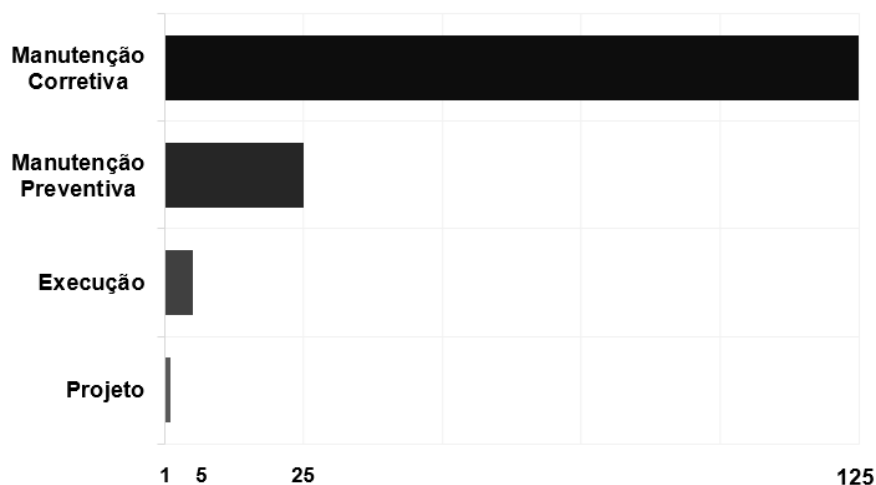


Fonte: ABNT (2013, p. 43).

Para uma estrutura que exige uma vida útil maior do que aquela para qual foi projetada, a perda de durabilidade está associada com um aumento dos custos operacionais desta edificação, visto que o investimento em reparo, renovação e manutenção é elevado, como já comentado. Segundo Medeiros, Andrade e Helene (2011), estes custos e os impactos ambientais associados podem ser atenuados se decisões que implicam em maior durabilidade da estrutura forem tomadas ainda na etapa de projeto.

As dificuldades técnicas e os custos operacionais de uma intervenção aumentam com o decorrer do uso da edificação. Deste modo, afirma-se que quanto mais cedo realizada a operação, idealmente na fase de projetos, menor os custos relacionados e a complexidade inferida. (SITTER, 1984). A regra de Sitter (ou “Lei dos 5”) sustenta que os custos de manutenção crescem na proporção geométrica de razão 5, em função da fase de intervenção, como pode ser observado na Figura 2. (RIBEIRO, 2014).

Figura 2 - Regra de Sitter, correlacionando a complexidade e os custos de intervenção com a fase de ocorrência



Fonte: Sitter (1984, p. 133). Adaptado pelo autor.

Estas complexidades colocadas para as intervenções em uma determinada estrutura estão diretamente associadas aos mecanismos sistêmicos existentes entre as partes da edificação. (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011). Cada material componente interage isolada e conjuntamente com o meio e entre si, criando cadeias de processos físico-químicos que afetam diretamente a durabilidade das estruturas de concreto armado. (BROOMFIELD, 2007).

Dentro deste contexto, Helene (1993) e Mehta (1994), além de Zhang (2018), citam que as análises da vida útil de uma estrutura tendem a ser complicadas em fase de projeto, visto que a formulação de modelos estatísticos de previsão dificilmente pode abranger as diversas formas de deterioração que atuam simultaneamente. Ainda segundo Mehta (1994), uma definição precisa do material, do meio ambiente e uma consistente análise de dados de resultados reais são indispensáveis para um entendimento holístico do processo de degradação das estruturas e as consequências disto frente à durabilidade.

2.1.2 Envelhecimento e Deterioração

O concreto permanece em estado íntegro tanto quanto a sua baixa permeabilidade for garantida. (GJØRV, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014; RICHARDSON, 2002). Entretanto, em função dos efeitos combinados das condições ambientais de exposição e de carregamento a permeabilidade do concreto aumenta

e os agentes agressivos penetram na estrutura, iniciando os processos de deterioração. (ANDRADE, 2001; LONG; HENDERSON; MONTGOMERY, 2001).

Entre os mecanismos de deterioração, o Quadro 1 indica os principais, destacando as consequências sobre a estrutura.

Quadro 1 - Principais mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado

Agressividade do Ambiente		Consequências Sobre a Estrutura	
Natureza do Processo	Condições Particulares	Alterações Iniciais na Superfície do Concreto	Efeitos a Longo Prazo
Carbonatação	U.R. 60% a 85%	Imperceptível	Redução do pH Corrosão de armaduras Fissuração superficial
Lixiviação	Atmosfera ácida e águas puras	Eflorescências e manchas brancas	Redução do pH Corrosão de armaduras Desagregação superficial
Retração	Umedecimento e secagem, ausência de cura e U.R. <50%	Fissuras	Fissuração Corrosão de armaduras
Fuligem	Partículas em suspensão na atmosfera urbana e industrial	Manchas escuras	Redução do pH Corrosão de armaduras
Fungos e mofo	Temperaturas altas (>20°C e <50°C) com U.R. >75%	Manchas escuras e esverdeadas	Redução do pH Desagregação superficial Corrosão de armaduras
Concentração salina, Cl ⁻	Atmosfera marinha e industrial	Imperceptível	Despassivação e corrosão de armaduras
Sulfatos	Esgoto e águas servidas	Fissuras	Expansão – Fissuras Desagregação do concreto Corrosão de armaduras
Álcali-agregado	Composição do concreto Umidade (U.R. >95%)	Fissuras Gel ao redor do agregado graúdo	Expansão – Fissuras Desagregação do concreto Corrosão de armaduras

Fonte: Medeiros, Andrade e Helene (2011, p. 784).

Nota-se que em todos os casos a corrosão das armaduras é um dos efeitos a longo prazo. Diversos estudos nacionais desde as décadas de 80 e 90, como Carmona e Marega (1988), Dal Molin (1988) e Nince (1996), indicam que a corrosão das armaduras é responsável entre 27% e 64% das ocorrências de manifestações patológicas em estruturas de concreto armado, percentual que varia em função da precisão metodológica empregada nos estudos.

Neste contexto, em que se constata que a corrosão é uma das consequências finais de praticamente todos os processos de deterioração das estruturas de concreto armado, a seguir serão discutidos alguns conceitos sobre o mecanismo geral de corrosão, destacando as propriedades termodinâmicas e cinéticas do fenômeno eletroquímico. Serão abordados também, conceitos sobre o concreto armado que estão relacionados com a corrosão, evidenciando alguns aspectos específicos do tema abordado neste trabalho.

2.2 CORROSÃO

A corrosão metálica é um processo de deterioração química ou eletroquímica do metal quando exposto ao meio ambiente. (UHLIG; REVIE, 2008). Whitney (1903) já dizia que a vida do ferro é limitada pela oxidação, sob a qual estão incluídos todos os processos químicos conhecidos por corrosão ou oxidação. Salienta-se que existe uma diferença entre corrosão e oxidação; diz-se que a corrosão é um processo natural que ocorre em meio aquoso, enquanto a oxidação é um mecanismo genérico que pode advir mesmo sem a presença de água. (HELENE, 1993).

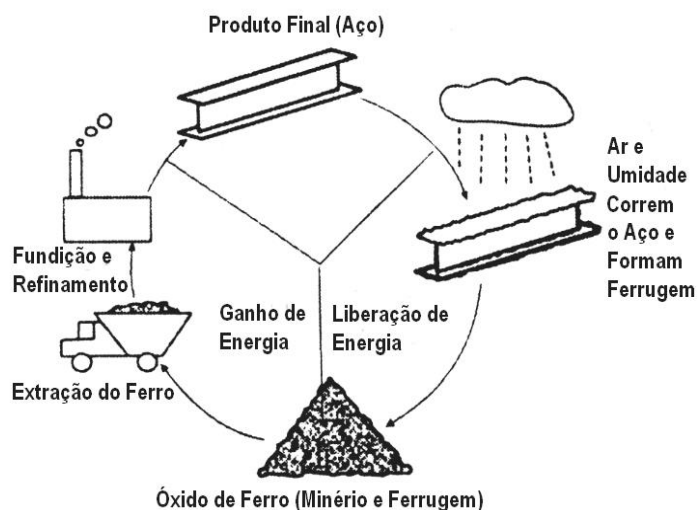
Para Gentil (2014) e Jones (1996), alguns autores também definem a deterioração de materiais não metálicos como corrosão. Estes materiais podem ser, por exemplo, cerâmicas, madeiras, borrachas ou polímeros que sofrem alterações químicas em função do contato com o meio em que estão inseridos. A degradação física desses materiais pode se dar em altas temperaturas, bem como por desgaste ou erosão mecânica.

Todo processo natural tende a atingir o menor estado de energia de um material. Na produção do aço, por exemplo, o minério de ferro é processado com um alto nível de energia incrementada, e, quando exposto ao meio ambiente, naturalmente tende a liberar essa energia³ na forma de hidróxido de ferro (ferrugem), tendo em vista que a combinação do ferro com oxigênio e água frequentemente ocorre na maioria dos ambientes naturais. (CARINO, 1999; DAVIS, 2000). A Figura 3 ilustra

³ Energia livre de Gibbs. Segundo Uhlig e Revie (2008), a energia livre de Gibbs (ΔG) configura qualitativamente a tendência de uma reação química acontecer. Sempre que $E > 0$ e $\Delta G < 0$ a reação química será espontânea. Helene (1993) afirma que a energia livre de Gibbs pode ser calculada por $\Delta G = -n.F.E$ onde: n = número de elétrons; F = constante de Faraday (96.493 °C) e E = potencial de eletrodo do metal, em Volts.

a etapa industrial de ganho de energia e o processo natural da perda dessa energia incorporada.

Figura 3 - Processo de ganho e perda de energia do aço



Fonte: Davis (2000, p.1). Traduzido pelo autor.

O processo corrosivo é, então, um fenômeno natural de liberação de energia que ocorre com uma relação essencial entre o material e o meio, além de que a corrosividade do meio também é dependente do material exposto. (MANCIO, 2008). Para Vernon (1949), a corrosão é um resultado imediato da liberação de energia correspondente à ação praticada para a redução dos minerais estáveis.

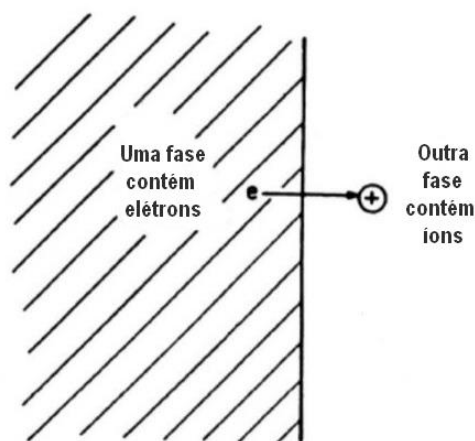
A corrosão metálica ocorre geralmente em meio aquoso e é um fenômeno eletroquímico. (MONTEIRO, 2002). Para se estabelecer a célula eletroquímica de corrosão, a existência de uma reação de oxidação e uma de redução, além da passagem de elétrons através do metal e uma circulação de íons no eletrólito, é fundamental; configurando os quatro elementos básicos de uma célula de corrosão.

A região anódica (onde ocorrem as reações de oxidação) e a região catódica (onde ocorrem as reações de redução) são ligadas a partir do contato com o eletrólito por um trajeto de corrente iônica e através do metal por um caminho diretamente elétrico. Assim, uma corrente elétrica contínua é dada pela transferência de elétrons entre as regiões. (DAVIS, 2000; MANCIO, 2008). Sob esta perspectiva, segue-se com o estudo de alguns conceitos eletroquímicos importantes.

2.2.1 Conceitos Eletroquímicos Básicos

Conforme Bard e Faulkner (2001) a eletroquímica é um campo de estudo interdisciplinar concentrado na relação dos efeitos químico e elétrico. As mudanças físico-químicas de um determinado material e a produção de energia elétrica a partir de reações químicas são os principais fenômenos que configuram essa área de conhecimento. Pourbaix (1973) define uma reação eletroquímica como aquela em que estão envolvidos elementos químicos e uma transferência de carga elétrica. As reações de redução absorvem a carga negativa e as de oxidação liberam a carga negativa. A ação fundamental na eletroquímica pode ser observada na Figura 4, em que existe uma interface entre uma fase que contém elétrons livres e outra que contém íons.

Figura 4 - Ação fundamental na eletroquímica



Fonte: Bockris e Reddy (1998, p. 5). Traduzido pelo autor.

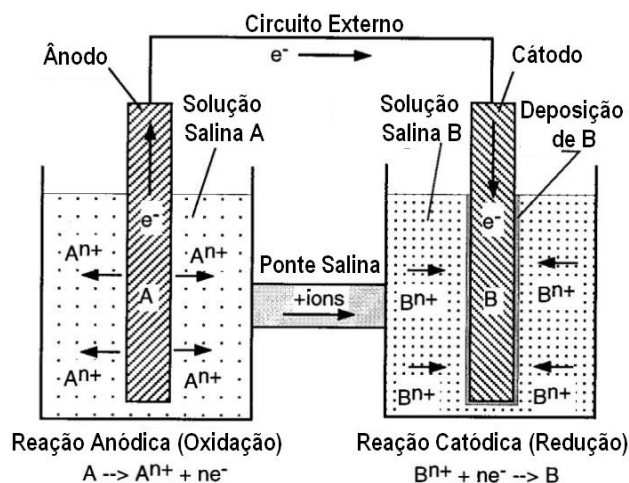
Na eletroquímica, principalmente nos processos corrosivos, dois conceitos são fundamentais: a oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo, conforme já visto. A região anódica é onde na superfície do metal os átomos se desprendem e se solubilizam na forma de íons de metais, gerando perda de massa do material. No cátodo não existe a perda de massa, mas as operações que envolvem essa região são essenciais para o processo corrosivo. Os elétrons são consumidos e a reação de redução acontece. (DAVIS, 2000).

Eventos eletroquímicos acontecem em uma interface isolada entre um eletrodo e um eletrólito, mas trabalhar experimentalmente com essas circunstâncias não é possível. Isso quer dizer que, mesmo com um único eletrodo, as reações podem acontecer em virtude das possíveis falhas microscópicas na superfície de um material

metálico, porém a instrumentação desse mecanismo não é prática. Uma sequência de interfaces independentes sim, que são sistemas definidos como células eletroquímicas. Estes sistemas são constituídos por dois eletrodos separados por pelo menos uma fase eletrolítica e interligados entre si por um condutor elétrico. (BARD; FAULKNER, 2001).

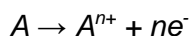
Uma pilha eletroquímica é composta por dois eletrodos de composições diferentes embebidos numa solução eletrolítica contendo uma ponte salina. Esse sistema gera dois tipos de reações químicas, uma que libera elétrons (ânodo) e outra que consome elétrons (cátodo). (CARINO, 1999). A Figura 5 é uma representação de uma célula eletroquímica.

Figura 5 - Representação de uma pilha eletroquímica



Fonte: Carino (1999, p. 97). Traduzido pelo autor.

A reação anódica pode ser escrita genericamente de acordo com a Equação 1. (CARINO, 1999):

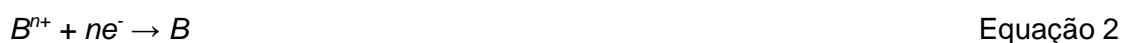


Equação 1

Nesta equação, A representa um átomo; A^{n+} um íon positivo; e e^- representa um elétron. Um átomo de um material A perde n elétrons quando imerso em uma solução carregada positivamente com íons. Esse processo é definido como o lado corrosivo da célula. (CARINO, 1999).

O outro eletrodo é o cátodo, onde ocorre a reação de redução. O processo funciona com base na interação entre elétrons e íons positivos da solução para a

produção de um átomo que se deposita no eletrodo. A Equação 2 pode representar esta reação como segue. (CARINO, 1999):



Fontana (1986) exemplifica a corrosão eletroquímica por um ataque de ácido clorídrico em zinco. Quando o zinco reage com os íons de hidrogênio da solução, são formados íons de zinco e gás hidrogênio (Equação 3).



Percebe-se que durante a reação o zinco é oxidado para íons de zinco e os íons de hidrogênio são reduzidos para hidrogênio. A Equação 3 pode ser dividida em duas reações, uma de oxidação (reação anódica, Equação 4) e uma de redução (reação catódica, Equação 5). (FONTANA, 1986):



Ainda segundo Bockris e Reddy (1998) e Fontana (1986) as reações devem acontecer simultaneamente e com a mesma velocidade na superfície do metal para que o processo seja efetivado, uma vez que todos os elétrons gerados no ânodo devem ser consumidos no cátodo. Essa necessidade eletroquímica configura um dos princípios mais importantes desse tipo de corrosão: a velocidade de oxidação deve ser a mesma da velocidade de redução.

Sabe-se ainda que durante a corrosão, além das reações já definidas, outras podem ocorrer. Quando uma liga metálica entra em processo corrosivo, seus diferentes componentes podem se solubilizar em seus respectivos íons. Como exemplo tem-se a corrosão do zinco em solução aerada de ácido clorídrico, em que duas reações de redução são possíveis: a evolução do hidrogênio presente no ácido e a redução do oxigênio da solução. (FONTANA, 1986; UHLIG; REVIE, 2008).

Desta forma, entende-se que o processo corrosivo é dependente dos quatro elementos da célula de corrosão, visto que o mecanismo é interrompido quando um destes não atua. A resistência que o meio impõe ao fluxo de íons carregados

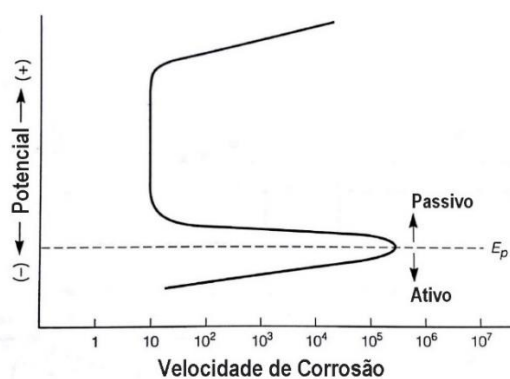
positivamente também interfere na corrosão, limitando a corrente da célula. Então pode-se dizer que a taxa de corrosão é dada quantitativamente pelo balanço líquido entre os quatro componentes que caracterizam a célula de corrosão: reações de oxidação e redução, passagem de elétrons através do metal e circulação de íons no eletrólito. (CARINO, 1999; MANCIO, 2008).

Mancio (2008) explica que a determinação da taxa global de reação pode ser obtida a partir da quantificação da movimentação de íons na solução, mas esta é uma situação simplificada. No cátodo a reação de redução real varia suas características físico-químicas em função do valor de pH e da presença de oxigênio na solução, enquanto no ânodo os átomos metálicos se dissolvem como cátions na solução, mas os mecanismos de transporte envolvidos podem ser muito mais complexos do que isso conforme as características da interface metal-solução, interferindo significativamente no processo.

No que diz respeito à transferência de carga elétrica, o gradiente de concentração iônica na interface entre eletrodo e eletrólito é o aspecto mais importante em circunstâncias reais de corrosão, porque é esse gradiente que controla a difusão, sendo regida pelas leis de Fick⁴. (BOCKRIS; REDDY, 1998).

O filme de passivação incorpora outras complexidades ao sistema, segundo Mancio (2008). Jones (1996) descreve a passivação que ocorre em muitos metais como a redução da velocidade de corrosão a partir de um valor crítico de potencial de equilíbrio, como mostra a Figura 6. Assim, a passivação representa uma resistência à corrosão naturalmente exibida pelo metal.

Figura 6 - Potencial de passivação e de oxidação a partir de E_p



Fonte: Jones (1996, p. 9). Traduzido pelo autor.

⁴ As Leis de Fick são equações diferenciais que referem o fluxo de um elemento e sua concentração em função do tempo e de sua posição. (BARD; FAULKNER, 2001).

A curva representa a transição do estado ativo (corrosão) para o estado passivo (passivação). À medida em que o potencial cresce, a corrosão aumenta até que se atinja o valor crítico de potencial, quando o filme de passivação se forma. Com o filme formado, o metal encontra-se protegido e há redução na velocidade de corrosão. Quando o potencial ultrapassa determinado nível, o filme de passivação rompe e a corrosão volta a ocorrer, o que pode ser percebido pelo aumento na velocidade de corrosão. (GENTIL, 2014; JONES, 1996; UHLIG; REVIE, 2008).

O filme passivo é formado por uma fina camada de óxidos hidratados, produtos da corrosão que se depositam na superfície do metal e que geram uma barreira à dissolução anódica. (JONES, 1996). O item 2.2.2.2 traz mais conceitos sobre o filme de passivação do aço que se forma no concreto.

2.2.1.1 Termodinâmica Eletroquímica

A termodinâmica eletroquímica é entendida como base para o estudo do fenômeno da corrosão, que, diferentemente da termodinâmica química, também considera um potencial de eletrodo, além da pressão e concentração do meio (POURBAIX, 1973).

Bard e Faulkner (2001) afirmam que uma diferença de potencial elétrico pode ser mensurada entre os eletrodos de uma célula eletroquímica. Este potencial de célula quantifica a energia disponível para o deslocamento de carga elétrica entre os eletrodos. A magnitude da diferença de potencial numa célula eletroquímica está relacionada com a mudança do estado de energia dos elementos que compõe as duas fases dessa célula, controlando a polaridade do sistema e a velocidade da transferência de carga. A medição e o controle do potencial, conhecido também como potencial de equilíbrio, são dois dos aspectos mais importantes da eletroquímica.

No que diz respeito ao processo eletroquímico da corrosão, o potencial de eletrodo é a medida numérica da tendência de um metal corroer. Essa quantificação é dada a partir da energia liberada na mudança do estado metálico para um estado natural de menor energia do material. (VERNON, 1949).

Bard e Faulkner (2001), Souza (2014) e Uhlig e Revie (2008) afirmam que um potencial de equilíbrio só pode ser mensurado quando tomado como referência outro eletrodo, este chamado de eletrodo de referência. Para a determinação experimental

de um potencial de eletrodo padrão⁵, geralmente se utiliza um eletrodo de hidrogênio como referência. Este eletrodo de hidrogênio é considerado complexo, e em virtude disso, na obtenção do potencial de corrosão⁶ não é empregado esse tipo de eletrodo. Os eletrodos de calomelano ou de sulfato de cobre comumente são usados para determinação do potencial de corrosão.

Os resultados de potencial de equilíbrio devem vir acompanhados da indicação do tipo de eletrodo referência utilizado, visto que há uma diferença de resultados quando comparadas as medidas realizadas com dois elementos diferentes para um mesmo fim. (BARD; FAULKNER, 2001; GENTIL, 2014; KAESCHE, 2003).

Conforme mencionado anteriormente, a tendência de qualquer reação acontecer pode ser medida a partir da energia livre de Gibbs (ΔG). (UHLIG; REVIE, 2008). Jones (1996) expõe que essa energia está associada eletroquimicamente com o potencial de equilíbrio a partir da relação exposta na Equação 6, onde n é o número de elétrons liberados na reação e F é a constante de Faraday.

$$\Delta G = -nFE$$

Equação 6

Nesse contexto, Stansbury e Buchanan (2000) mostram que, sob a perspectiva da corrosão, a energia de Gibbs sempre será liberada devido ao contato do aço com uma solução, considerando as leis da termodinâmica em sua totalidade. Entende-se, portanto, que sempre haverá um potencial de célula no estágio inicial do contato. Pourbaix (1973) salienta que, de modo geral, os metais com potencial de eletrodo inferior ao hidrogênio são corroídos a partir da evolução do hidrogênio em meio aquoso e que a corrosão é inversamente proporcional ao valor desse potencial de dissolução.

No estudo da corrosão é necessário utilizar não somente a termodinâmica química como preceito para seu entendimento, mas a termodinâmica eletroquímica para a consideração de suas reações (VERINK JR, 2011). Uhlig e Revie (2008) afirmam que a termodinâmica é um excelente início para a maioria dos estudos de corrosão, e que os diagramas de potencial-pH são instrumentos essenciais.

⁵ É o potencial de equilíbrio reversível. Corresponde ao potencial de um eletrodo sem heterogeneidades significantes imerso em uma solução sem agentes oxidantes. (SOUZA, 2014).

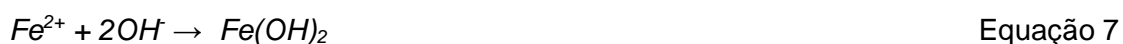
⁶ De acordo com Souza (2014) significa potencial de equilíbrio irreversível, que é o potencial de célula medido em condições de exposição mais realistas, sendo que a solução empregada contém íons que atuam como formadores de mecanismos de corrosão.

Corroborando com os autores supracitados, Helene (1993) destaca como parâmetros principais da termodinâmica do processo corrosivo, o pH da solução aquosa e o potencial eletroquímico do aço.

Para Thompson et al. (2011) os diagramas de potencial-pH são convenientemente práticos para a simplificação da termodinâmica da corrosão eletroquímica, porém são limitados pela formação química do metal contendo apenas oxigênio e/ou hidrogênio.

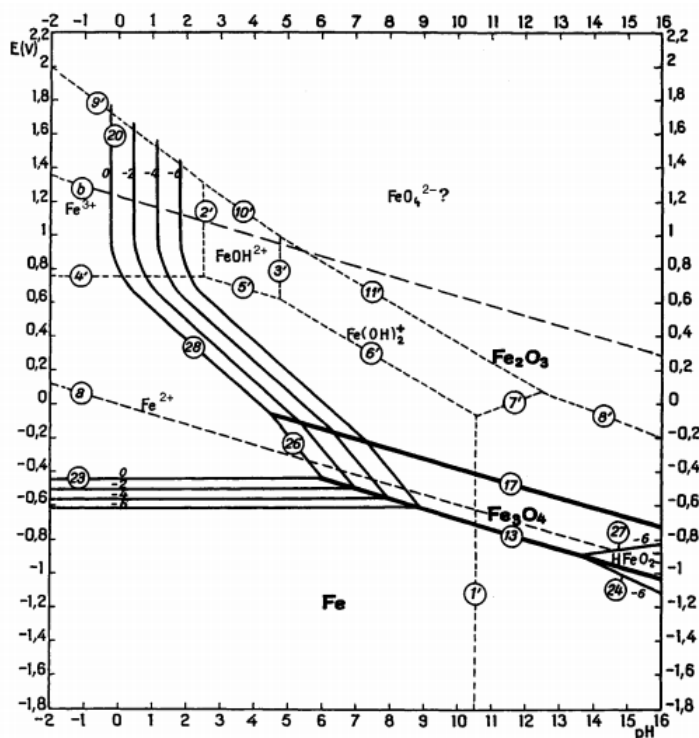
Conhecidos como diagramas de Pourbaix⁷, os diagramas de potencial-pH são utilizados para considerar a atividade teórica de um metal ou liga metálica em condições específicas de exposição, isto é, o domínio potencial-pH em que cada metal é estável. (KAESCHE, 2003; ROBERGE, 2000). Para Davis (2000) e Helene (1993) estes diagramas identificam as condições de concentração de íons de hidrogênio e potencial elétrico em que o metal é estável, está protegido pelo filme de passivação ou corrói, para uma temperatura de 25°C. A limitação no uso desse instrumento está relacionada à cinética do processo corrosivo, pois nada se pode concluir quanto à velocidade de corrosão, além da referida limitação química verificada por Thompson et al. (2011). O maior impacto técnico desses diagramas é a possibilidade de estabelecer critérios para a proteção da corrosão. (POURBAIX, 1991).

Os diagramas de Pourbaix são formulados para elementos em água na temperatura de 25°C. Nos diagramas, as linhas verticais descrevem reações que variam apenas em função do pH (a Equação 7 é um exemplo) e as linhas horizontais delineiam as reações dependentes do potencial reversível (tem-se como exemplo a Equação 8). A Equação 9 exemplifica reações que dependem tanto do potencial quanto do pH, representadas no digrama como linhas inclinadas. (KELLY, 2003).



A Figura 7 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O.

⁷ Marcel Pourbaix (1904-1998) foi um eletroquímico belga que desenvolveu os diagramas de equilíbrio eletroquímico para diversos metais e ligas metálicas, empregados até hoje no estudo da corrosão. (HELENE, 1993).

Figura 7 - Diagrama de Pourbaix (Fe-H₂O)

Fonte: Verink Jr (2011, p. 120).

As características do meio nas condições expostas pelo diagrama também são consideradas. Normalmente a estabilidade da água é representada nos diagramas pelas retas “a” ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) que configura o equilíbrio termodinâmico do hidrogênio; e “b” ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) que é o equilíbrio do oxigênio; sendo que na região intermediária formada por estas retas paralelas existe a impossibilidade da ocorrência da eletrólise da água. Acima da reta “a” a água é potencialmente eletrolisada para a formação de oxigênio e abaixo da reta “b” a água é reduzida para a formação de gás hidrogênio. (JONES, 1996; KELLY, 2003; ROBERGE, 2000).

Gentil (2014) explica que, no diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O, as linhas tracejadas de 1' à 11' representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos. As linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos sólidos considerados. Diz ainda que as famílias de linhas 20, 28, 26 e 23 são conhecidas como linhas de solubilidade do composto.

Sob a perspectiva tratada a respeito dos diagramas de Pourbaix, as limitações no seu emprego se dão em virtude da aplicação de somente dados termodinâmicos. Embora se saiba que esses diagramas possuem restrições, ainda assim são úteis na determinação do estado de equilíbrio de um metal imerso em solução quando um dado potencial é inferido sobre esse. (KAESCHE, 2003).

2.2.1.2 Cinética da Corrosão Eletroquímica

Na maioria dos ambientes a corrosão depende fundamentalmente da termodinâmica eletroquímica. A tendência dos metais retornarem ao seu estado de menor energia, conforme visto no item 2.2, representa o equilíbrio termodinâmico que naturalmente existe. (BARD; FAULKNER, 2001; JONES, 1996; ROBERGE, 2000). Groysman (2010) e Jones (1996) afirmam que é essencialmente mais importante conhecer o quão rápido ou não essas reações eletroquímicas estabelecem-se, sendo que estas se dão em virtude do equilíbrio termodinâmico.

Na prática, os metais ou ligas metálicas que corroem muito lentamente podem ser considerados não corrosivos. Daí, essencialmente, se caracteriza a acuidade de avaliar a velocidade de corrosão. (HELENE, 1993; POURBAIX, 1973). Para Jones (1996), o entendimento das leis fundamentais da cinética do processo eletroquímico de corrosão é a chave para, gradativamente, desenvolver-se novas ligas metálicas resistentes à corrosão e para o estabelecimento de novos métodos de proteção.

Igualmente à termodinâmica, a teoria cinética se dá em um contexto de concentração constante de equilíbrio no que diz respeito às reações elementares. No limiar entre o equilíbrio e a desordem cinética dessas reações elementares as equações que representam o fenômeno cinético devem ser extrapoladas para relações termodinâmicas, caso contrário, o conceito cinético não pode ser exato. Basicamente, pode-se dizer que a cinética descreve a evolução da transferência de massa que se dá em um sistema eletroquímico, além da manutenção dinâmica desse estado; enquanto que as leis da termodinâmica somente descrevem o equilíbrio. (BOCKRIS; REDDY, 1998; KAESCHE, 2003).

Para Stansbury e Buchanan (2000), a alteração de potencial de uma célula eletroquímica ao longo de sua interface reflete a tendência de comportamento do fenômeno de polarização, que, fundamentalmente, pode representar a cinética da corrosão eletroquímica.

Neste contexto, o termo polarização pode ser utilizado referindo-se à mudança de potencial ($E-e$) a partir do potencial de equilíbrio (e), causada por uma taxa de reação superficial. (STANSBURY; BUCHANAN, 2000). Fontana (1986) afirma que a polarização é controlada pelas reações eletroquímicas na interface solução/metal, que por sua vez são controladas pela difusão dos íons no eletrólito.

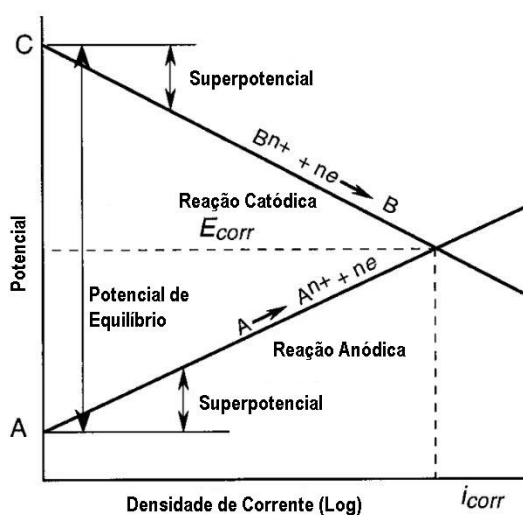
No caso da polarização catódica (η_c), os elétrons são fornecidos à superfície e, em virtude de uma lenta taxa de reação, há um acúmulo de material que faz com que o potencial da superfície se torne gradativamente mais negativo; daí diz-se que η_c é negativo. Para a polarização anódica (η_a), que por definição é positiva, os elétrons são removidos da superfície do metal de modo lento, e essa deficiência de elétrons resulta em uma mudança de potencial, tornando-se, portanto, positivo. (STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

Pourbaix (1973) mostra que os valores de potencial de eletrodo (E) e de corrente (i) obedecem à lei de Tafel (Equação 10):

$$E = \alpha + \beta \cdot \log(i) \quad \text{Equação 10}$$

Ainda segundo Pourbaix (1973), a lei de Tafel pode representar a curva de polarização em linha reta se plotada em função do potencial de eletrodo (E). A Figura 8 mostra curvas de polarização simplificadas para o ânodo e para o cátodo de uma célula eletroquímica.

Figura 8 - Curvas de polarização simplificadas e potencial de equilíbrio.



Fonte: Carino (1999, p. 98). Traduzido pelo autor.

Percebe-se que a diferença de potencial de equilíbrio e o potencial de corrosão com a corrente representa a ativação da polarização, conhecido também como superpotencial (η). (CARINO, 1999). Jones (1996) salienta que esse superpotencial é

dado no momento em que alguma etapa da reação elementar controla a taxa de fluxo de elétrons, e isso resulta na ativação da polarização.

A ativação de polarização para qualquer tipo de incremento de corrente é dada pela Equação 11. (UHLIG; REVIE, 2008).

$$\eta = \beta \log (i/i_0) \quad \text{Equação 11}$$

Uhlig e Revie (2008) complementam, dizendo que a densidade de corrente (i_0) é a densidade correspondente ao potencial de equilíbrio. Os valores de “ β ” e “ i_0 ” são constantes que dependem do tipo de metal e das condições do meio em que está inserido.

Destaca-se ainda que o eixo horizontal é representado em escala logarítmica, visto que, segundo a lei de Tafel, a relação entre potencial e corrente não é linear em termos de corrente real. Outro aspecto a ser observado é que a intersecção das curvas de polarização define o potencial e a corrente de corrosão da célula eletroquímica. Os potenciais “A” e “C” não necessariamente devem ser caracterizados na mesma intensidade de corrente, porque esses são referidos como fontes de correntes dispersas e/ou de vazamentos. Isso somente altera-se com a imposição de correntes por potenciostatos ou galvanostatos. (CARINO, 1999; FONTANA, 1986; POURBAIX, 1973).

De forma geral, a polarização pode ser dividida em três distintos tipos: a polarização de ativação (superpotencial “ η ”, conforme supracitado), a concentração de polarização e a resistência de polarização. (DAVIS, 2000; FONTANA, 1986; NYGAARD, 2008).

Nygaard (2008) diz que sob a perspectiva do entendimento da ativação de polarização, pode-se afirmar que os íons devem superar uma determinada barreira termodinâmica para alcançar outro estado. O fator limitante da reação pode ser a velocidade da transferência de elétrons na interface metal/eletrólito ou a velocidade na qual os reagentes são transformados; essa velocidade é correspondente, então, ao superpotencial; corroborando com Uhlig e Revie (2008).

A concentração de polarização é proveniente dos efeitos do deslocamento de massa ou de difusão ilimitada na superfície do metal. (DAVIS, 2000). Fontana (1986) esclarece que a polarização de concentração se refere às reações eletroquímicas que são regidas pela difusão no eletrólito; e, para a diferenciação entre a ativação de

polarização e a polarização de concentração, a análise da reação de redução e dos efeitos do meio é necessária.

A resistência que o eletrólito ou filme de passivação infere à movimentação de carga elétrica é dita como resistência de polarização. (NYGAARD, 2008). Normalmente esse tipo de polarização pode ser interpretado como insignificante no eletrodo da célula eletroquímica, haja vista que o metal possui relativa alta condutividade elétrica. Por isso, afirma-se que a resistência de polarização que afeta o processo corrosivo se concretiza na região do eletrólito. (DAVIS, 2000).

A partir da ativação da polarização, a velocidade de corrosão começa a ser importante do ponto de vista da durabilidade dos elementos, levando em consideração que esse superpotencial pode ser entendido como uma resistência contra a reação. (GROYSMAN, 2010; KAESHE, 2003; NYGAARD, 2008). Nygaard (2008) explica que essa velocidade de corrosão pode ser expressa de três maneiras:

- Densidade de corrente;
- Redução da seção ao longo do tempo;
- Perda de massa por unidade de área no decorrer do tempo.

Na determinação da tendência de comportamento da corrosão expressa em termos de corrente elétrica, a densidade de corrente é uma característica fundamental. (ROBERGE, 2000). No trabalho de Nygaard (2008) é apresentado que a densidade de corrente é a quantidade de íons metálicos que migram do substrato metálico para o meio, isso dado em função da área desse substrato. Em contrapartida, Helene (1993) afirma que em um contexto de engenharia aplicada é importante saber que existe uma proporcionalidade entre a perda de massa de um determinado elemento metálico e a velocidade que a reação de corrosão se dá.

A relação entre a densidade de corrente (ou outras representações da velocidade de corrosão) e a variação de massa na reação eletroquímica de corrosão é regida pela lei de Faraday, exposta na Equação 12. (JONES, 1996; STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

$$m = It/nF$$

Equação 12

Jones (1996) explica que “F” é a constante de Faraday (96.493 C), “n” é a valência dos íons do metal, “a” é a massa atômica e “t” representa o tempo. Além disso, “I” é o fluxo de corrente da reação.

Com o objetivo de se obter uma taxa de corrosão, divide-se a Equação 12 pela área da seção considerada em que a corrente estabelece seu fluxo e pelo tempo. (HELENE, 1993). Essa taxa de corrosão é representada por “r” e dá-se em função de “i” (densidade de corrente), conforme Equação 13:

$$r = ia/nF$$

Equação 13

Ainda de acordo com Helene (1993), a definição de uma taxa de corrosão para a avaliação de um elemento metálico só pode ser utilizada para uma corrosão do tipo uniforme. A explicação para isso fundamenta-se no princípio de que na corrosão localizada a taxa de corrosão representa valores médios para o fenômeno, não correspondendo ao valor real.

Os conceitos eletroquímicos abordados até aqui podem ser extrapolados para aplicação do estudo da corrosão das armaduras que compõem um elemento de concreto armado.

2.2.2 Corrosão do Aço em Estruturas de Concreto Armado

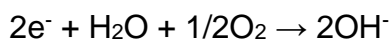
Os danos gerados pela corrosão em estruturas de concreto armado estão relevantemente associados à expansão, fissuração e destacamento do concreto. (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Ainda segundo Mehta e Monteiro (2014), entende-se que a perda de aderência entre o aço e o concreto e a perda de seção transversal da barra de aço inferem problemas estruturais que podem ser bastante severos, acarretando em menor segurança estrutural.

A camada de passivação (ver item 2.2.2.2) se deforma, seja pelas reações de carbonatação ou pelas reações de ataque por cloretos, discutidos nos itens 2.2.2.3 e 2.2.2.4, respectivamente; e os processos de corrosão se consolidam. (BROOMFIELD, 2007; NEVILLE; BROOKS, 2010; TUUTI, 1982). Segundo Carino (1999) e Mehta e Monteiro (2014), quando o aço no concreto corrói, se dissolve no eletrólito dos poros e libera elétrons, conforme Equação 14:



Equação 14

Os dois elétrons liberados na reação anódica são consumidos pelas reações catódicas (Equação 15) em outra microrregião da superfície do aço (HANSSON, 1984; NYGAARD, 2008), mantendo, com isso, o equilíbrio termodinâmico conforme já discutido.

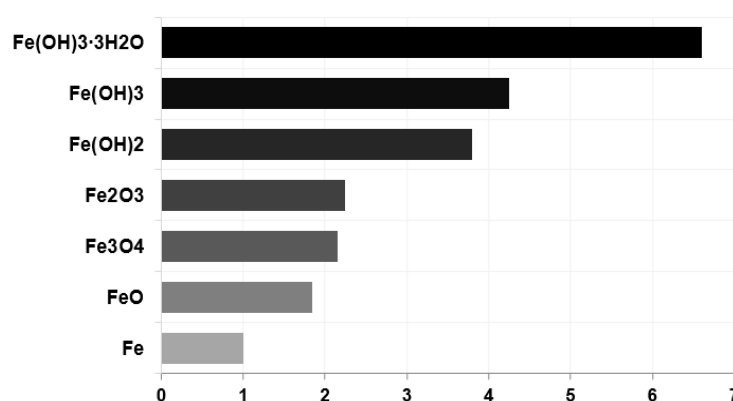


Equação 15

Percebe-se que a água e o oxigênio são fundamentais para que as reações catódicas aconteçam, conseqüentemente para que a corrosão ocorra.

Sob esta perspectiva, salienta-se que se o ferro apenas se dissolvesse na solução dos poros não seriam perceptíveis a expansão e o destacamento do concreto. (GJØRV, 2014). Broomfield (2007), além de Figueiredo e Meira (2013), dizem que são necessários outros mecanismos eletroquímicos, sendo estes: a transformação do hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) em hidróxido férrico ($4\text{Fe}(\text{OH})_3$), e em seguida a formação do óxido férrico hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$). Com a evolução dos compostos de oxidação a expansão destes vai ocorrendo, podendo atingir de 6 a 10 vezes o volume inicial verificado em uma microrregião superficial de referência, como ilustrado na Figura 9. (MANSFIELD, 1981).

Figura 9 - Volume relativo do ferro e de seus óxidos formados durante a corrosão

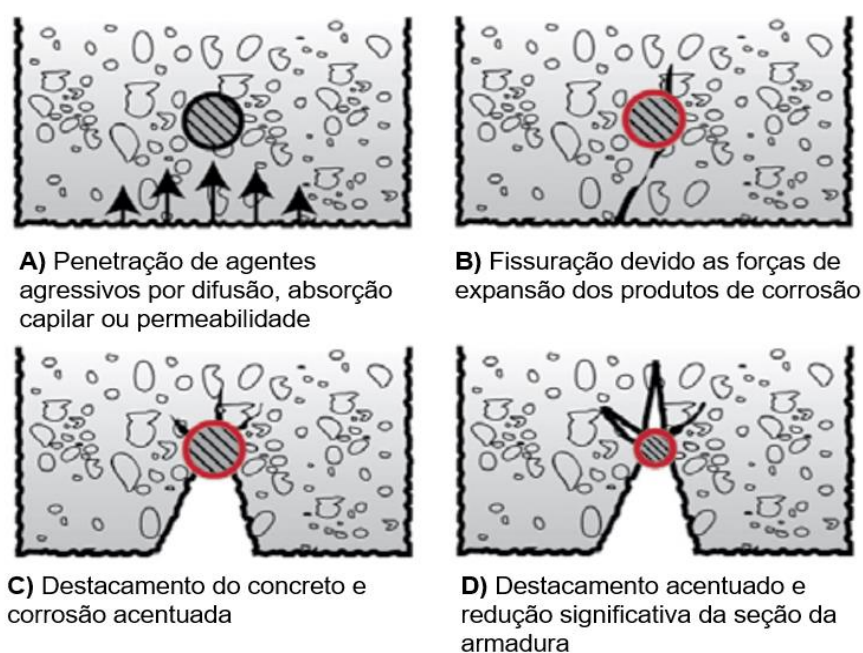


Fonte: Mansfield (1981, p. 305). Adaptado pelo autor.

Essa variação volumétrica dos produtos de corrosão a partir da evolução das reações traz como consequência a fissuração e destacamento do concreto do elemento estrutural. (BASHEER; KROPP; CLELAND, 2001; MAYS, 2003). A Figura

10 ilustra esse processo de deterioração do concreto em função da corrosão, destacando que alguns autores (HELENE, 1993; MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011; ZHANG; PAN; LIN, 2009) entendem que a vida útil da estrutura acaba quando se atinge o quarto estágio verificado na figura (etapa D). Salienta-se aqui que a vida útil da estrutura é diferente da vida útil de projeto, em que pode-se afirmar que a vida útil de projeto termina quando os agentes agressivos atingem a armadura (etapa A).

Figura 10 - Evolução esquemática da deterioração de estruturas por corrosão de armaduras



Fonte: Helene (1986, p. 46) Adaptado pelo autor.

Segundo Broomfield (2007) e Carino (1999), estas etapas caracterizam-se porque existe uma complicação de transporte dos produtos de corrosão quando o fenômeno ocorre em concreto armado, gerando um acúmulo dos compostos na região catódica.

Existem casos anômalos que mesmo com o processo corrosivo ativo não percebe-se a fissuração e o destacamento do concreto. Isto se dá na ausência de oxigênio na zona anódica e pelo distanciamento entre as regiões anódicas e catódicas, o que infere que os produtos provenientes da expansão fiquem solúveis dentro dos poros do concreto. Ainda pode ocorrer em concretos excessivamente porosos, em que há espaço físico para que os compostos se acomodem nos poros, não gerando tensões de tração no concreto e evitando a degradação visível. (RICHARDSSON, 2002; RODRIGUEZ; ORTEGA; CASAL, 1997).

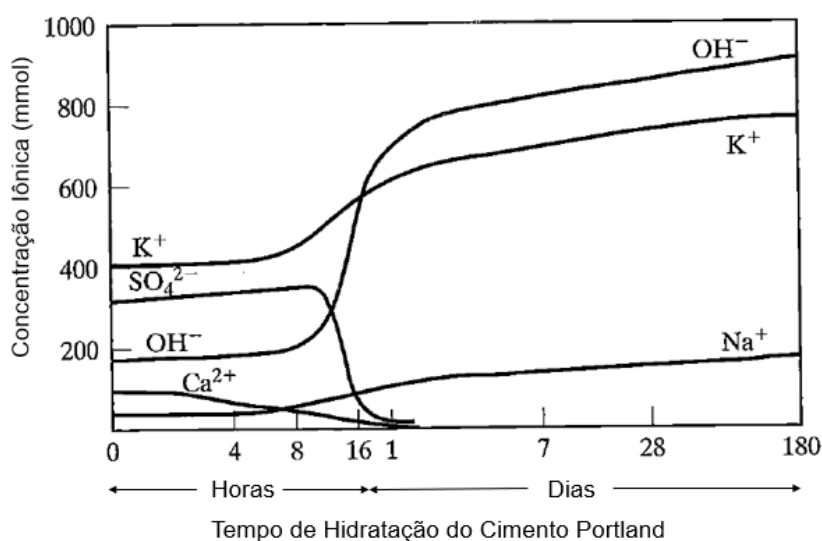
2.2.2.1 Solução dos Poros de Concreto

Depois dos processos de hidratação do cimento Portland constata-se que a solução dos poros de concretos abrange uma determinada concentração de íons dissolvidos, o que caracteriza a solução como um eletrólito. (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Kulakowski (2002) e Neville e Brooks (2010) afirmam que esta solução é promovida a partir da água que é utilizada na mistura dos materiais na produção dos concretos, que relacionada à dissolução e a hidratação do cimento, formam uma solução com características alcalinas. Segundo os autores, a quantidade e as propriedades do eletrólito são interdependentes do tipo de cimento, da relação água/cimento, da presença e da composição de adições minerais, além das interações com o meio de exposição.

Nas primeiras horas de hidratação do cimento Portland existe uma concentração relativamente alta na solução dos poros dos íons de cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), sulfato (SO_4^{2-}) e hidroxila (OH^-). (THOMAS; DOUBLE, 1981). Como pode ser observado na Figura 11, nas primeiras 12 horas as concentrações mudam pouco, o que indica um equilíbrio entre a dissolução do cimento e a precipitação dos produtos. Entre 12 e 16 horas percebe-se uma queda acentuada dos íons de sulfato e de cálcio, relativo à formação da etringita. (TAYLOR, 1997).

Figura 11 - Evolução dos tipos e das concentrações dos íons da solução dos poros



Fonte: Mindess, Young e Darwin (2003, p. 78). Traduzido pelo autor.

Segundo Taylor (1997), as reações de liberação dos íons são controladas pela formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Afirma-se aqui, portanto, que a concentração dos íons varia em função do tempo de hidratação, mas isto ocorre mais representativamente nas primeiras horas da hidratação do cimento. Depois disso, em idades mais avançadas, os íons que caracterizam a alcalinidade da solução dos poros são representados majoritariamente pelo sódio (Na^+) e potássio (K^+), que não variam muito ao longo do tempo. (GARTNER; TANG; WEISS, 1985). Taylor (1997) também afirma que os únicos íons presentes na solução dos poros, com concentrações molares significativas, são os íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+), que são controlados pela quantidade de álcalis do cimento utilizado.

Como visto, a concentração dos íons das soluções dos poros é controlada pelo teor de álcalis do cimento empregado na produção do concreto. Segundo Andersson et al. (1989) e Mindess, Young e Darwin (2003), cimentos com alto teor de álcalis configuram-se com pH de aproximadamente 13,5, enquanto que cimentos com baixo teor de álcalis apresentam soluções dos poros com pH na ordem de 13; o que indica a variação na concentração dos íons solúveis.

É importante lembrar que os valores de pH variam conforme uma escala logarítmica de base 10. Assim sendo, uma alteração unitária no pH representa uma variação de 10 vezes na concentração de OH^- da solução. (ORTOLAN, 2015). De acordo com Taylor (1997), cimentos com alto teor de álcalis têm uma concentração típica de OH^- em torno de 0,71 mol/L na solução dos poros, enquanto soluções com baixo teor de álcalis mostram-se com cerca de 0,32 mol/L.

Neste contexto, Dalri (2002) discute que as soluções dos poros de concretos são alteradas com o incremento de adições minerais na mistura. Andersson et al. (1989) e Cherif et al. (2017) mostram que com o emprego de pozolanas em substituição parcial e/ou em adição ao cimento utilizado para a produção do concreto a concentração iônica da solução dos poros tende a diminuir, reduzindo o pH para valores de até 12; dependendo das características físico-químicas da pozolana em análise. Kulakowski (2002) explica que esse fenômeno deve estar associado à incorporação dos íons em solução na estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) durante as reações pozolânicas.

Isto ocorre ainda que as reações das adições minerais aconteçam predominantemente com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o que indica que os íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+) tendem a manter o pH mais elevado. (ANDERSSON et al.,

1989; CHERIF et al., 2017). Entretanto, Williamson e Isgor (2016) informam que mesmo pequenas alterações no pH podem interferir nos mecanismos de formação do filme de passivação e na transferência física de compostos agressivos ao aço, no que diz respeito à corrosão eletroquímica.

2.2.2.2 Passivação

O filme de passivação é uma fina camada (tipicamente de 1 a 15 nm) composta por óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis que se formam na superfície do metal em determinadas condições. (JONES, 1996; MANCIO, 2008). Os autores ainda afirmam que a maioria dos metais aplicados à engenharia depende da passividade para permanecer estável.

Esta camada passiva forma-se sob condições oxidantes com alta polarização anódica, dada em função de uma diferença de potencial significativa. (UHLIG. REVIE, 2008). Figueiredo e Meira (2013) comentam que a partir de sua formação, uma resistência contra a corrente iônica é identificada, reduzindo a taxa de corrosão e impondo-se contra o contato de agentes agressivos com o metal.

Segundo Jones (1996) a camada passiva não apresenta um desempenho favorável quanto à resistência à movimentação de elétrons, porém, a estrutura da camada configura-se como pobre condutora iônica, caracterizando, como dito por Figueiredo e Meira (2013), uma barreira eficaz contra a corrente iônica.

Quando o aço é embebido por concreto, as condições específicas da solução dos poros criam um ambiente favorável à formação do filme de passivação, tendo em vista seu caráter alcalino ($12,5 < \text{pH} < 14$). (BROOMFIELD, 2007; GHODS et al., 2009). Recentemente muitos estudos vêm abordando os fenômenos envolvidos na formação do filme passivo do aço e suas respectivas propriedades físico-químicas em concreto, destacando-se Alhozaimy et al. (2014), Mammoliti et al. (1996), Mancio (2008) e Williamson e Isgor (2016).

De acordo com Ghods et al. (2009), a variação da quantidade de íons da solução dos poros pode afetar significativamente a composição dos óxidos do filme de passivação.

A camada de óxidos e hidróxidos que compõe o filme de passivação está diretamente relacionada aos mecanismos de corrosão que se manifestam no concreto armado, haja vista que suas propriedades eletrônicas podem impedir mais ou menos

relevantemente a corrente iônica e a penetração de cloretos, por exemplo. (SCHMUKI; BOHNI, 1991; WILLIAMSON; ISGOR, 2016).

Neste sentido, Abreu et al. (2006), Freire et al. (2012) e Mancio (2008), além de outros, discutem a possibilidade do filme de passivação ser mais denso e mais homogêneo quando as soluções dos poros de concretos apresentam condições específicas em termos de pH e força iônica. Eles levantam a possibilidade de que com um pH entre 12 e 13, não acima de 13 como acreditava-se ser o mais indicado (SHALON; RAPHAEL, 1959), o filme de passivação apresenta melhor desempenho, tanto do ponto de vista termodinâmico quanto cinético.

Ainda é importante salientar que Pourbaix (1973) já afirmava que a solubilidade dos óxidos e hidróxidos de ferro varia em função do pH, sendo que com um pH entre 10 e 11 estes compostos apresentam a menor solubilidade em meio alcalino e vão se tornando cada vez mais solúveis com o incremento de pH. Outros autores também mostram o mesmo fenômeno, como Berverskog e Puigdomenech (1996) e Cornell e Schwertmann (2003).

Nos resultados de Mancio (2008), através do uso combinado e simultâneo de técnicas eletroquímicas com ensaios espectroscópicos de Raman *in-situ*, foram verificados predominantemente três padrões de comportamento dos sistemas simulados das soluções de poros de concretos quanto ao pH e à força iônica. O principal deles é que, ao se reduzir o pH da solução do poro de 13,85 para 13 e posteriormente para 12, houve uma melhora significativa nos filmes de passivação formados, com um conseqüente aumento na resistência à corrosão. Em ensaios complementares de resistência de polarização, a maior resistência à corrosão foi analisada com pH em torno de 11, quando tanto o pH quanto a força iônica da solução foram reduzidos. Quando a força iônica foi a variável e o pH mantido constante encontrou-se que quanto maior a força iônica menor a resistência de polarização. E por fim, quando variou-se o pH e a força iônica foi mantida fixa constatou-se que a resistência à polarização do sistema aumentou com o incremento de pH.

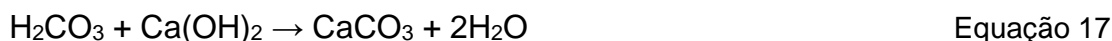
Portanto, vê-se que não se pode tomar como certeza absoluta que quanto maior o pH menos ativos serão os mecanismos eletroquímicos de corrosão. A formação e a integridade em ação do filme de passivação em concretos são fenômenos que dependem não só do pH, mas também da força iônica. Além disso, vê-se que quando não é mantida constante a força iônica (como ocorre na maioria dos estudos) um pH próximo de 11 pode gerar uma condição mais favorável.

2.2.2.3 Carbonatação

A carbonatação é um processo proveniente da interação do dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) do concreto. (BROOMFIELD, 2007). Segundo Sisomphon e Franke (2007), o dióxido de carbono (CO_2) dissolve na água presente nos poros dos concretos e forma o ácido carbônico, conforme Equação 16:



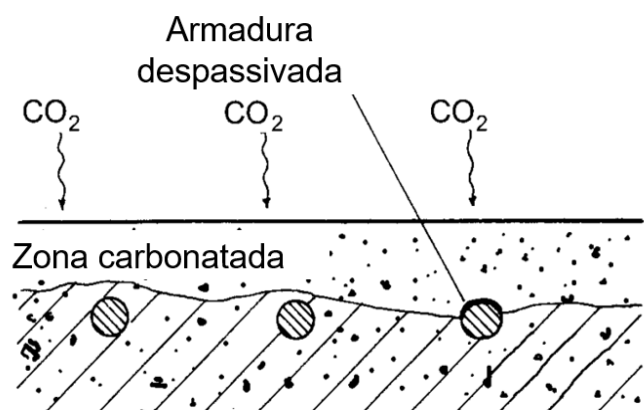
Este ácido formado não atua como agente de deterioração ao concreto, mas neutraliza os álcalis da solução dos poros, a dizer o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e forma o carbonato de cálcio (CaCO_3), (BROOMFIELD, 2007; RICHARDSON, 2002), como vê-se na Equação 17:



A partir desta reação o pH da solução dos poros pode ser drasticamente reduzido a valores abaixo de 9, desfazendo as características essenciais do sistema para o mantimento do filme de passivação, acarretando na fase de iniciação dos mecanismos de corrosão. (CASCUDO; CARASEK, 2011; KAZMIERCZAK, 1995; TUUTI, 1982).

Para Richardson (2002), inicialmente existe a formação de uma camada fina de concreto carbonatado, aproximadamente 1 mm, que se desenvolve em função da diferença de concentração de dióxido de carbono (CO_2) do ambiente de exposição e do concreto em si. Depois disso, o processo de carbonatação é realizado camada a camada e a penetração do agente agressivo é controlada principalmente pela permeabilidade do concreto. Mehta e Monteiro (2014) afirmam que quando a progressão de todo este mecanismo ultrapassa a espessura de cobrimento da estrutura pode-se considerar que a armadura está despassivada (ver Figura 12).

Figura 12 - Progressão da frente de carbonatação até a armadura



Fonte: Richardson (2002, p. 79). Traduzido pelo autor.

A carbonatação é um processo que não degenera o concreto, ao contrário, diminui sua porosidade e aumenta sua resistência à compressão axial. (CHANG; CHEN, 2005; GARCIA-LODEIRO et al., 2014). Mas como visto, reduz substancialmente o pH da solução dos poros do concreto, o que cria um ambiente extremamente prejudicial sob uma perspectiva de corrosão.

A corrosão por carbonatação normalmente acontece ao longo de uma ou mais barras que compõem a armadura, ou seja, segue uma frente paralela ao eixo longitudinal das barras, mas quase sempre é menos agressiva que a corrosão iniciada por cloretos (abordada no item 2.2.2.4), que é localizada e mais intensa. (BROOMFIELD, 2007).

Sabe-se que estruturas de concreto frequentemente fissuram, seja pela ação de carregamento, efeitos térmicos ou reações álcali-agregado, e isto pode induzir uma corrosão por carbonatação que seja qualitativamente identificada em uma região específica (aquela que se encontra a fissura). (PAGE, 2007).

Ramezianipour, Ghahari e Esmaili (2014) dizem que o tempo que a frente de carbonatação leva para atingir a armadura depende de muitos fatores, mas analisando holisticamente, diz-se que depende da espessura da camada de revestimento e da taxa de difusão⁸ do dióxido de carbono (CO_2) no concreto. Smolczyk (1969) mostra que comumente essa taxa de carbonatação no concreto pode ser descrita por meio da Equação 18:

⁸ A difusão do dióxido de carbono (CO_2) em estruturas de concreto segue um comportamento que se assemelha à lei de Fick. (MANCIO, 2008).

$$d=K.t^{1/n}$$

Equação 18

Em que “d” é a profundidade de carbonatação (mm) e “t” é o tempo (anos). Muitas vezes o expoente “n” é 2, podendo ser considerado um fenômeno de tendência parabólica. O coeficiente de carbonatação “K” (mm/ano^{1/2}) pode, portanto, ser considerado como uma medida da taxa de penetração da carbonatação para as respectivas condições ambientais e do concreto. (SMOLCZYK, 1969).

Neste contexto, Dong et al. (2014) e Figueiredo e Meira (2013) discorrem que a relação água/cimento, a umidade do concreto, a temperatura ambiente, as condições de execução da estrutura de concreto, das adições minerais, do tipo de cimento, das condições de cura e *etc.*, devem impor alterações bastante representativas na degradação sistêmica das estruturas de concreto armado a partir da carbonatação.

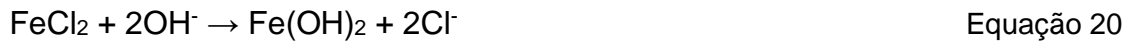
2.2.2.4 Ataque por Íons Cloreto

A corrosão por ataque de cloretos é conhecida como um dos mais problemáticos e preocupantes processos de deterioração que elementos estruturais de concreto armado podem estar expostos. (FIGUEIRA et al., 2017; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os íons cloreto (Cl⁻) podem ser incorporados à mistura na produção do concreto ou podem ser difundidos a partir de fontes externas, seja pela pulverização de sal marinho e névoa salina que se forma em regiões litorâneas ou exposição da estrutura à ambientes quimicamente agressivos de indústrias, por exemplo. (BROOMFIELD, 2007; MAYS, 2003).

A presença de cloretos quebra a camada passiva de proteção do aço quando atinge um determinado valor limite de concentração, que ainda é bastante discutido na bibliografia em termos quantitativos. (ANGST et al., 2009; DIAMOND, 1986; LIU et al., 2014; MANCIO, 2008). Estes autores afirmam que a concentração limite de cloretos (Cl⁻) em relação às hidroxilas (OH⁻) da solução dos poros do concreto, $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L), deve ser entre 0,2 e 0,8, mas ainda não existe uma definição aceita integralmente.

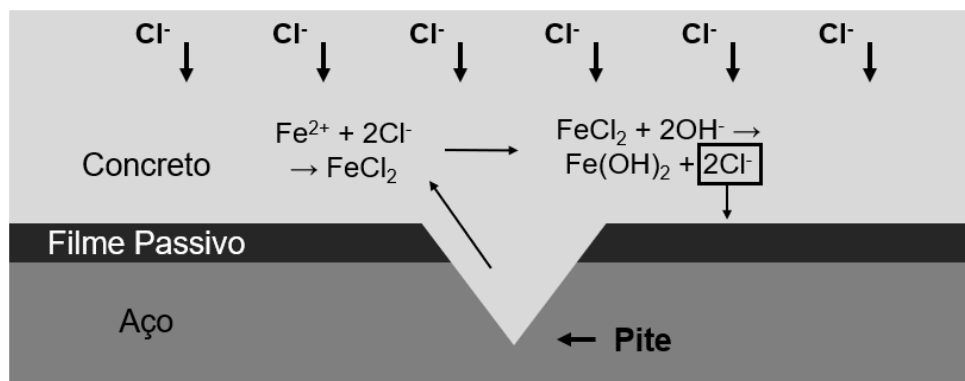
Broomfield (2007) e Ghods et al. (2013) explicam que o mecanismo de ocorrência da corrosão por cloretos é diferente dos processos fenomenológicos associados à corrosão por carbonatação do concreto. Os íons cloreto (Cl⁻) atacam o

filme de passivação e atuam como catalisadores progressivos do processo quando excedem uma determinada concentração limite, permitindo que a corrosão evolua rapidamente, sendo que eles não são estabilizados durante as reações, como visto nas Equação 19 e Equação 20.



Ao contrário da carbonatação, não há queda do pH. Desta forma, as características físicas da corrosão são diferentes: na carbonatação existe uma corrosão menos severa, entretanto é mais generalizada ao longo da barra de aço; no ataque por cloretos a corrosão é localizada a partir da formação de pites (ver Figura 13), porém é mais incisiva (principalmente porque nas reações químicas correspondentes são liberados cada vez mais 2Cl^-) e gera significativas perdas mecânicas ao elemento estrutural mais rapidamente. (CASTRO; VÉLEVA; BALANCÁN, 1997; DIAMOND, 1986; HELENE, 1993).

Figura 13 - Rompimento do filme de passivação e geração de um novo ciclo a partir de 2Cl^-



Fonte: Elaborado pelo autor.

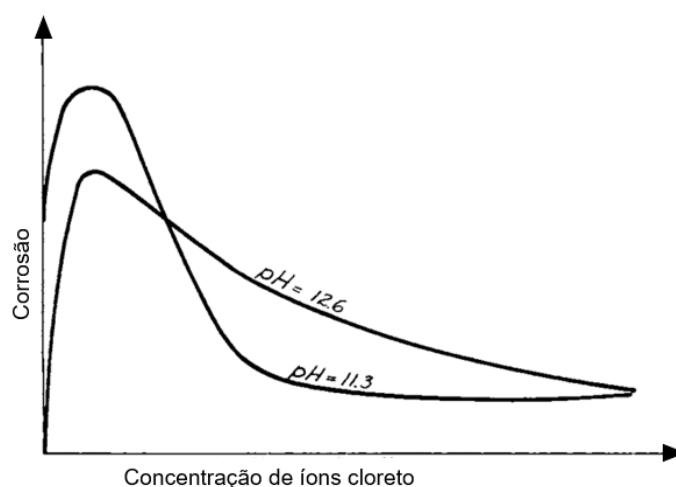
A corrosão por cloretos tende a formar macrocélulas com pequenos e intensos ânodos alimentados por grandes cátodos, além do cloreto ser higroscópico e aumentar a umidade do concreto, reduzindo sua resistividade e aumentando o transporte por distâncias maiores e contribuir na origem das macrocélulas. (BROOMFIELD, 2007). Além disso, Aitcin (2008) e Mays (2003) informam que esta maior condutividade elétrica do eletrólito permite a separação das regiões anódicas e catódicas, visto que os íons podem ser transportados em maiores distâncias. Nesta

perspectiva, diz-se que grandes áreas catódicas suportam pequenas áreas anódicas (pites) e isto forma a configuração de macrocélula.

A taxa da entrada de cloretos no concreto é semelhante ao que acontece na carbonatação, seguindo fundamentalmente a lei de Fick. Mas existe um grupo de complexidades que altera este processo, principalmente em função das variações físico-químicas do concreto em uso. (CASTRO; VÉLEVA; BALANCÁN, 1997; FIGUEIREDO; MEIRA, 2013). Quando o concreto apresenta umidade inferior a 40%, por exemplo, o mecanismo inicial muito provavelmente é o da sucção, seguido da movimentação capilar, para então, finalmente, iniciar a difusão. Fissuras no concreto também aceleram a penetração de cloretos, haja vista que existe um caminho induzido e facilitado para os íons atingirem a superfície da barra metálica. (POUPARD; AÏT-MOKHTAR; DUMARGUE, 2004; TREJO; MONTEIRO, 2005).

De acordo com Ann e Song (2007), Li e Sagüés (2002) e Poupard, Aït-Mokhtar e Dumargue (2004), o pH da solução dos poros também interfere na concentração limite de cloretos, além de modificar os processos cinéticos associados. Shalon e Raphael (1959) já mostraram que para soluções com pH ligeiramente superiores a 11, quando comparados com soluções de pH na ordem de 12,5, apresentam melhor desempenho com o incremento de cloretos sob uma ótica de corrosão, como pode ser entendido na Figura 14.

Figura 14 - Representação esquemática do efeito da concentração de cloretos em função do pH das soluções dos poros de concretos na corrosão



Fonte: Shalon e Raphael (1959, p. 1256). Traduzido pelo autor.

Observa-se que em concentrações mais baixas os sistemas estudados com pH mais elevado respondem uma corrosão menor, mas a partir do aumento de agressividade do meio, ou seja, com o incremento de cloretos, a solução com pH de 11,3 mostrou-se com um comportamento mais favorável.

Resultados de outros autores, que estudaram o fenômeno corrosivo empregando algumas técnicas eletroquímicas, vêm mostrando que com o incremento de cloretos nas soluções o potencial de corrosão e a resistência de polarização tendem a indicar um comportamento de corrosão mais intenso. (ANN; SONG, 2007; MORENO et al., 2004).

Hussain et al. (1995), Mammoliti et al. (1996), Mancio (2008) e Zhang; Pan e Lin (2009), no que diz respeito ao pH e ao teor de álcalis da solução dos poros, levantam a possibilidade de que em soluções com pH sensivelmente inferiores aos valores convencionalmente aceitos os comportamentos dos sistemas inferem menor disposição à corrosão e em menor taxa de progressão.

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE MONITORAMENTO

Neste item está sendo identificado, segundo a bibliografia pertinente, os principais conceitos e aspectos sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas no desenvolvimento deste estudo.

2.3.1 Potencial de Corrosão

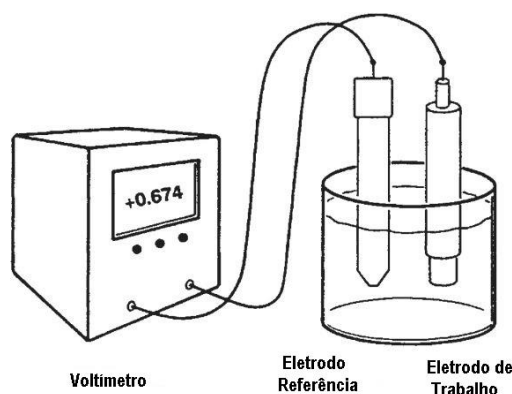
Existem equipamentos difundidos no setor técnico-científico para a determinação da diferença de potencial entre dois elementos de um circuito elétrico. Sabe-se que estes podem ser aplicados, também, em um estudo referente ao potencial de equilíbrio em uma célula eletroquímica. Destaca-se que todos estes instrumentos possuem dois terminais metálicos que devem ser conectados a dois pontos do circuito em que deseja-se efetuar a medição. As pilhas eletroquímicas possuem uma fase sólida e uma líquida, o que impossibilita a medição direta da diferença de potencial, uma vez que na fase em solução o contato entre o terminal e o meio gera um potencial secundário (potencial de interface) que mascara o resultado real de interesse. (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; MOORE, 1972).

No ano de 1899 Gibbs explicou que, de fato, mede-se com um potenciômetro ou voltímetro uma diferença de potencial entre dois pontos de mesma composição

química, não sendo possível estabelecer um procedimento experimental para a verificação de uma diferença de potencial, por exemplo, entre o eletrodo e o eletrólito circundante. (MOORE, 1972).

Nesse contexto problemático da medição da diferença de potencial, surge a necessidade de empregar-se um eletrodo de referência, conforme já mostrado no item 2.1.1.1 deste trabalho. Davis (2000) indica que um dos terminais de um equipamento para medição de tensão elétrica é conectado ao eletrodo de referência e o outro é conectado ao eletrodo de trabalho, que é o elemento de interesse. A Figura 15 é um esquema que apresenta essa concepção.

Figura 15 - Esquema da medição do potencial de eletrodo.



Fonte: Davis (2000, p. 451). Traduzido pelo autor.

Essa técnica, utilizada tanto em laboratório quanto em campo, exige um equipamento de elevada resistência ou impedância elétrica ($>10^{12} \Omega$), com o intuito de evitar a mudança do potencial do eletrodo de trabalho durante a aquisição dos dados. Um voltímetro de alta resistência permite que a corrente que passa pelo circuito de medição seja representativamente insignificante, reduzindo o impacto na forma de falhas de medição. (BARDAL, 2004; DAVIS, 2000; UHLIG; REVIE, 2008).

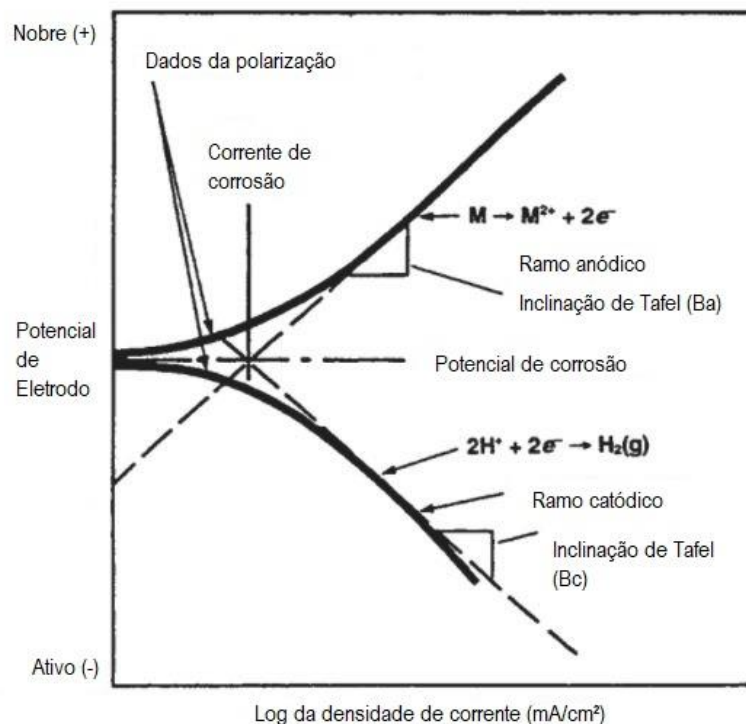
Segundo Davis (2000), com um eletrodo de referência estável, o acompanhamento das alterações do potencial de eletrodo de trabalho pode ser utilizado para o entendimento dos aspectos fenomenológicos do metal e de sua relação fundamental com o ambiente durante o período de testes.

2.3.2 Curvas de Tafel

Em um sistema genérico de corrosão, a determinação das Curvas de Tafel é empregada para a verificação das inclinações das retas de Tafel, que são indicações do processo cinético das reações anódica e catódica. (JONES, 1996; UHLIG; REVIE, 2008). As inclinações das retas que se ajustam em trechos lineares das curvas de Tafel são inclinações que são aplicadas no desenvolvimento do cálculo da constante de Stern-Geary (ver item 2.3.3); fornecendo os coeficientes de inclinação anódica (β_a) e catódica (β_c). (BOCKRIS; REDDY, 2002; MATÍNEZ; ANDRADE, 2009).

A técnica é fundamentada no conceito de que as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) são realizadas simultaneamente, de acordo com o equilíbrio previsto nas leis absolutas da termodinâmica. (BOCKRIS; REDDY, 2002; DAVIS, 2000). Para a definição dos trechos retos das curvas de Tafel faz-se uma varredura, a partir do potencial de corrosão, tanto no sentido catódico quanto no sentido anódico das reações, variando o potencial aplicado instantaneamente e observando as respostas de corrente; normalmente abrangendo +/- 200 mV em função do potencial de corrosão. (UHLIG; REVIE, 2008; WOLYNEC, 2003). A Figura 16 mostra curvas genéricas de Tafel, com segmentos de reta extrapolados.

Figura 16 - Representação genérica das curvas de Tafel.



Fonte: Davis (2000, p. 459). Traduzido pelo autor.

Uma condição essencial para a utilização deste método é que o conjunto de dados de ΔE e Δi obtidos experimentalmente determine retas bem definidas para o par de reações. Na ausência de linearidade podem ser verificados alguns fenômenos interferentes importantes: polarização por concentração, queda ôhmica e adsorção específica. (BOCKRIS; REDDY, 2002; GOMES, 2005).

Mais conceitos relacionados ao processo cinético em que a polarização linear de Tafel está inserida já foram discutidas no item 2.2.1.2.

2.3.3 Resistência de Polarização Linear

Existe uma relação linear entre o potencial de eletrodo de uma célula eletroquímica e a respectiva corrente medida. (FONTANA, 1986; UHLIG; REVIE, 2008). Essa relação fundamental caracteriza a técnica de resistência de polarização linear, conhecida também, simplesmente, por resistência de polarização (MANCIO, 2008). Martínez e Andrade (2009) destacam que essa relação existente somente é linear quando sobre o eletrodo em estudo é aplicada uma pequena variação de potencial (+/- 10mV), entendida como baixa polarização.

De acordo com Jones (1996) a resistência de polarização linear pode ser empregada na consideração da cinética do processo, diferentemente da técnica de potencial de corrosão (ver item 2.2.1). É um método utilizado para a determinação da taxa de corrosão em uma célula eletroquímica. (*AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM), 2014). Para Hope, Page e Ip (1986), a determinação da taxa de corrosão a partir dessa técnica envolve uma mudança de sua taxa de estado estacionário através de um potencial inferido sobre o eletrodo de interesse e a respectiva medição da relação entre a corrente e esse potencial aplicado.

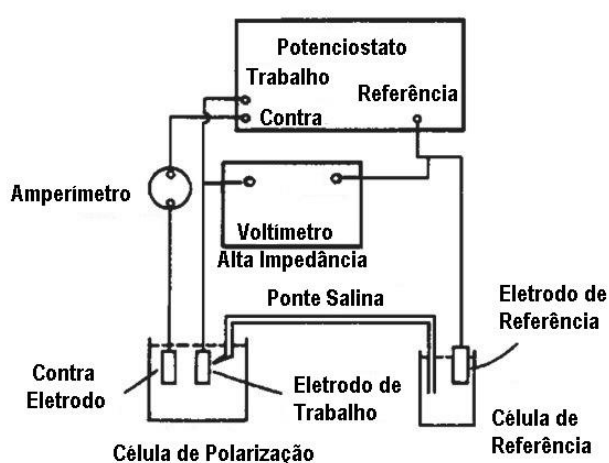
A principal vantagem na utilização dessa técnica é, segundo McCarter e Vennesland (2004) e Montemor, Simões e Ferreira (2003), a potencialidade de monitoramento da velocidade de corrosão em diversas situações, inclusive em estruturas em que não há a facilidade de verificação da perda de massa do aço em estudo, como em estruturas de concreto armado. Entretanto, de acordo com Elsener (2005), essa técnica só indica a taxa de corrosão instantânea, carecendo de uma avaliação contínua para um entendimento integral da cinética do fenômeno.

Basicamente, a técnica consiste em identificar, em relação a uma referência, o potencial de corrosão do aço em um determinado instante. A partir desse valor efetua-

se a polarização anódica e catódica com uma velocidade baixa, tendo como valor de neutralidade o próprio potencial de corrosão. (RIBEIRO; CUNHA, 2014).

O método permite a utilização de duas formas de estudo: potenciostático, em que o potencial é controlado e a corrente é verificada; ou galvanostático, em que a corrente é controlada e o potencial é medido. (DAVIS, 2000). A configuração de instrumentação potenciostática para experimentação de polarização eletroquímica é apresentada na Figura 17.

Figura 17 - Configuração de instrumentação para o ensaio de polarização eletroquímica.



Fonte: Davis (2000, p. 454). Traduzido pelo autor.

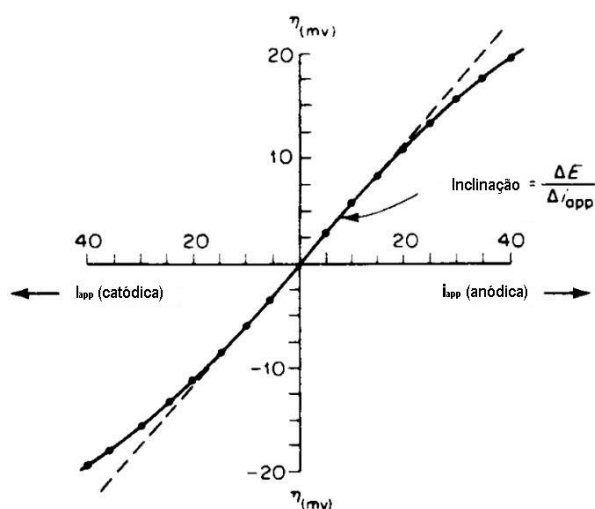
É necessário instrumentar a célula eletroquímica com um eletrodo de referência auxiliar muito próximo ao eletrodo experimental para o estudo da polarização, sendo isso essencial para a medição do potencial próximo à superfície do eletrodo de trabalho. (MOORE, 1972; DAVIS, 2000). Além disso, um eletrodo auxiliar é colocado na célula de polarização com o objetivo de transmitir a corrente impressa através da solução. (HANSSON, 1984).

Conforme Davis (2000), o potenciostato é o aparelho eletrônico que realiza a ensaio de polarização eletroquímica. É composto por uma fonte de alimentação para a corrente que deve ser colocada na célula eletroquímica e circuitos que medem e controlam o potencial. Um voltímetro de elevada impedância mede o potencial entre os eletrodos e um amperímetro de baixa resistência mede o fluxo de corrente entre o eletrodo auxiliar e os eletrodos de trabalho.

Para Stansbury e Buchanan (2000) e Uhlig e Revie (2008), a justificativa teórica para a utilização da técnica de resistência de polarização é fundamentada na expressão da Equação 21, que é graficamente representada na Figura 18.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \beta_a \beta_c \frac{1}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação 21}$$

Figura 18 - Representação gráfica da polarização linear.



Fonte: Fontana (1986, p. 502). Traduzido pelo autor.

A equação é o resultado dos estudos de Stern e Geary⁹ publicados em 1957 para as reações anódicas e catódicas dadas separadamente. (FONTANA, 1986; NYGAARD, 2008). Os valores de β_a e β_c são as inclinações de Tafel, anódica e catódica respectivamente.

Reorganizando a Equação 21 e considerando a densidade de corrosão, i_{corr} , o formato mais comum de representação da equação de Stern e Geary é dada pela Equação 22:

$$i_{corr} = B/(Rp.A) \quad \text{Equação 22}$$

onde A é a área do eletrodo analisado e B é a constante composta pelas inclinações de Tafel (Equação 23):

⁹ Os estudos de Stern e Geary são derivados das considerações teóricas de Tafel, que mostram a existência de uma relação linear entre a corrente e os potenciais próximos ao potencial de corrosão. (NYGAARD, 2008).

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / (2,3(\beta_a + \beta_c))$$

Equação 23

Assim, entende-se que a partir da definição da constante de Stern-Geary, que na Equação 22 é representada por “B”, obtida com a interpretação das curvas de Tafel, a resistência de polarização de um determinado metal em um específico ambiente pode ser determinado com o valor da densidade de corrente (i_{corr}). Como constante de Stern-Geary no estudo da corrosão em concreto armado podem ser empregados os valores de 26 mV para o aço no estado de corrosão e 52 mV para o aço na condição de passivação. (BARD; FAULKNER, 2001; STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

A utilização dos valores genéricos para a constante de Stern-Geary não é indicada para a maioria dos casos, visto que o erro na determinação da taxa de corrosão pode chegar a 35%. (WOLYNEC, 2003). Vale salientar ainda que Song (2000) e Tang et al. (2012) mostraram que valores de B em diferentes cenários de corrosão podem variar de 8 mV à valores que tendem ao infinito, comprovando a ineficiência da adoção de valores genéricos.

2.3.4 Curvas Cíclicas de Polarização Potenciodinâmica

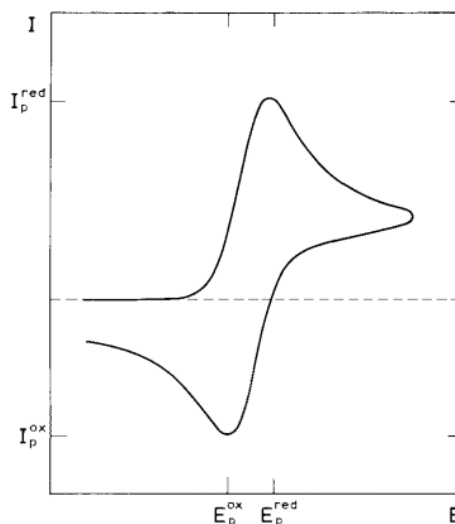
As curvas cíclicas de polarização potenciodinâmica são largamente utilizadas no estudo da corrosão porque apresentam como resultado um espectro geral do comportamento do sistema em estudo, estabelecendo propriedades eletroquímicas e eletrodinâmicas do processo. (ABREU et al., 2004; ZHANG et al., 2009).

Para Mancio (2008), é uma técnica que indica a região de potencial que o eletrodo é ativo ou não. Conhecida também por voltametria cíclica, varredura voltamétrica ou voltametria de varredura linear, consiste em variar o potencial a partir do potencial de corrosão no sentido de potenciais mais nobres e retornar para o ponto original, observando a densidade de corrente respondida para cada potencial. Freire et al. (2012) e Ormellese et al. (2009) afirmam que, normalmente, a varredura é realizada de um potencial negativo que gera reações de formação de hidrogênio (H) até um potencial positivo que forma oxigênio (O₂).

Os ditos espectros eletroquímicos são voltamogramas que indicam qualitativamente o comportamento das alterações eletroquímicas na interação da superfície do eletrodo com a solução. (JONES, 1996; PARKER, 1986). A Figura 19

mostra um voltamograma típico para sistemas reversíveis de reações de transferência.

Figura 19 - Voltamograma cíclico de um sistema de reações de transferência reversível.



Fonte: Parker (1986, p. 148).

Nestes espectros, a onda visualizada é uma representação da energia ponto a ponto dos estados eletrônicos no eletrodo (principalmente na superfície), que sofre variação porque os elétrons saem ou são recebidos. Isso acontece quando sua energia sobrepõe a energia de um estado eletrônico de um íon ou uma molécula na camada de solução ao lado do eletrodo. (BOCKRIS; REDDY, 2002; ORMELLESE et al., 2009).

A essência da técnica é que como o potencial do eletrodo de trabalho é idealizado para se mover na direção anódica, aparece um potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar, sendo este ponto caracterizado como o potencial de oxidação. A densidade de corrente sobe até um pico de corrosão e volta no sentido catódico, o sinal de corrente inverte e as reações atingem um potencial de redução. (ARAÚJO, 1999; BOCKRIS; REDDY, 2002).

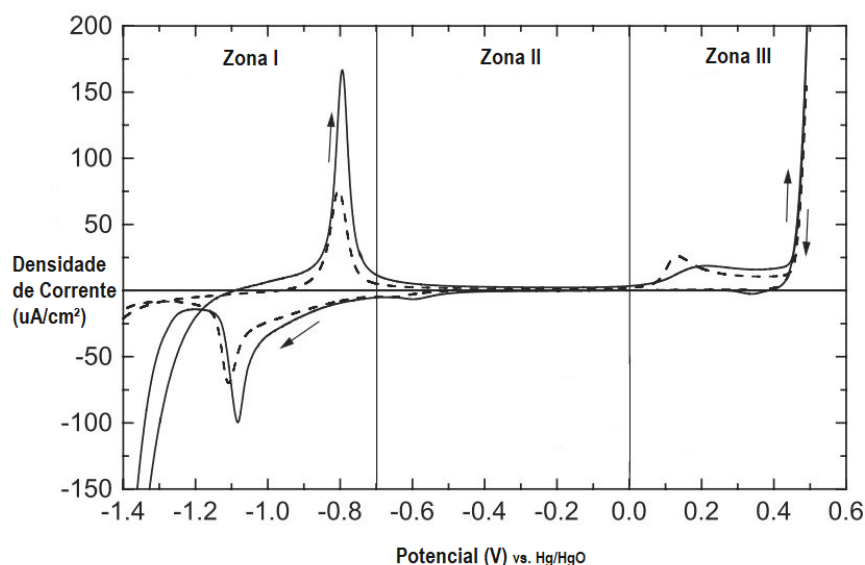
No estudo da corrosão, é um procedimento avaliativo que apresenta-se bastante eficiente sob a perspectiva qualitativa da verificação, principalmente na corrosão por pites, ainda que seja considerado destrutivo. A variação do potencial de oxidação, na maioria dos casos, é graficamente significativa, fornecendo um panorama geral para o estudo. (ASTM, 2015; ZHANG et al, 2009).

A ASTM G61 (ASTM, 2014), Cabrini, Lorenzi e Pastore (2014) e Jones (1996) mostram que esse método é bastante utilizado para a análise da susceptibilidade no início da corrosão, principalmente na corrosão localizada. Esse entendimento é baseado na distribuição da corrente anódica, que no ponto de iniciação da corrosão aumenta rapidamente. Entretanto, destacam que essa técnica não destina-se a gerar resultados quantitativos em relação à taxa de corrosão que se observa na prática. Roberge (2000) ainda coloca que os resultados são muito mais qualitativos do quantitativos, também, porque são influenciados por uma variedade de complexidades experimentais.

Regiões em que não há alteração significativa na corrente medida com o incremento de variação do potencial podem indicar uma condição de passividade, que mantém-se até a quebra do filme de passivação, que ocorre para um dado potencial em que a corrente sobe bruscamente. (FREIRE et al., 2012; ROBERGE, 2000; ZHANG et al., 2009).

A Figura 20 mostra um voltamograma cíclico genérico para sistemas compostos por aço de baixo teor de carbono imersos em solução alcalina. Segundo Abreu et al. (2004), Cabrini, Lorenzi e Pastore (2014), Jones (1996) e Roberge (2000), esse sistema configura algumas características típicas, a salientar a formação do filme de passivação e o posterior rompimento, entrando em um estado ativo.

Figura 20 - Voltamograma cíclico genérico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina. Espectro de potencial: -1,4 V a 0,5 V (vs. Hg/HgO). $dE/dt = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

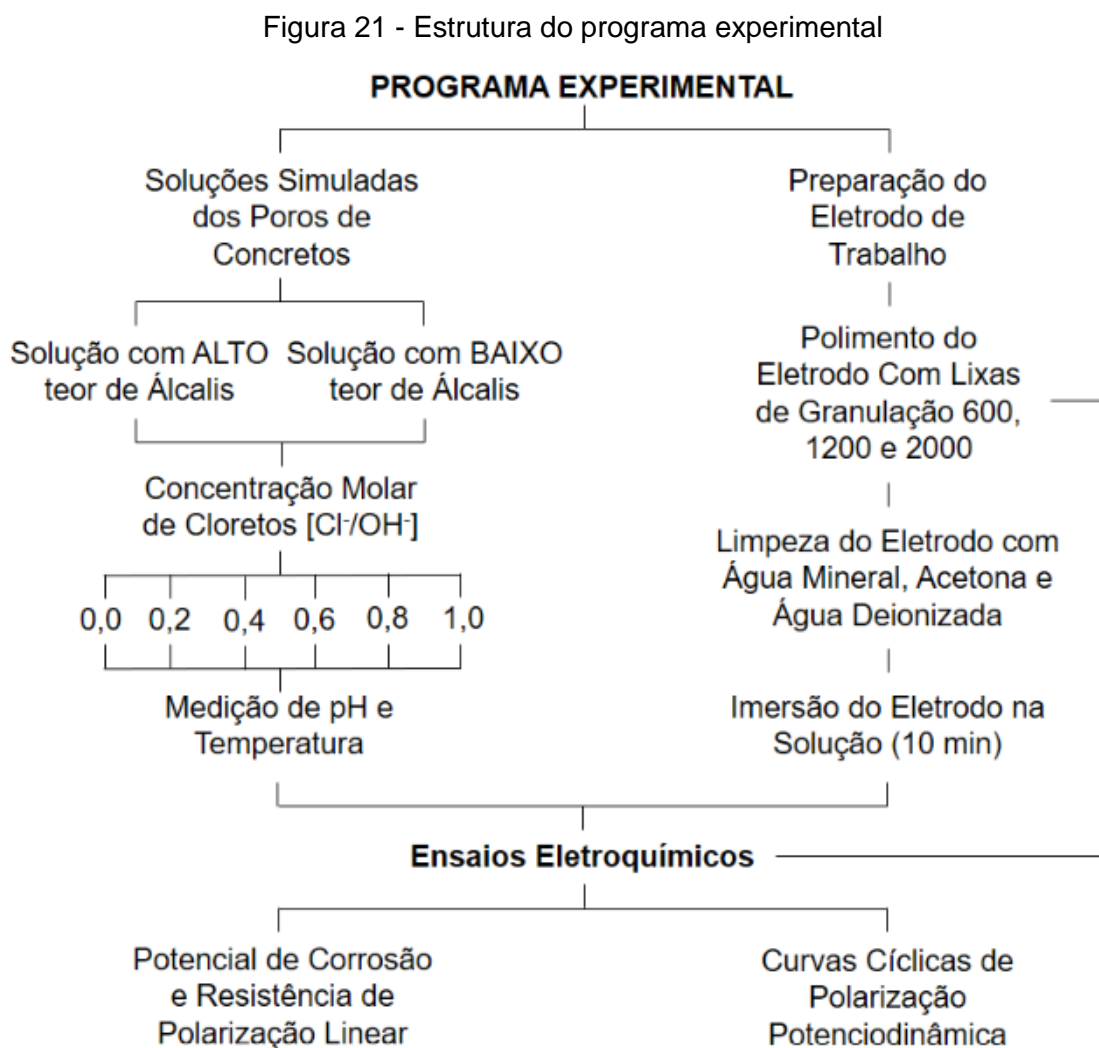


Fonte: Abreu et al. (2004, p. 3050). Traduzido pelo autor.

Na primeira zona, no segmento de reações anódicas (do potencial mais negativo para o potencial mais positivo), vê-se o depósito de produtos da oxidação do ferro. O pico verificado no potencial de $-0,8\text{ V}$ é um indício da formação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, que age como a camada de passivação com o acréscimo de potencial verificado na zona dois. Já na terceira zona do voltamograma, percebe-se um aumento rápido na medição de corrente com a variação positiva de potencial, caracterizando qualitativamente o rompimento do filme de passivação. (ABREU et al., 2004; BOCKRIS; REDDY, 2002; CABRINI; LORENZI; PASTORE, 2014; ROBERGE, 2000; UHLIG; REVIE, 2008).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as etapas do programa experimental, que foi realizado com o objetivo de responder às questões abordadas nos objetivos. A Figura 21 traz um fluxograma que estrutura a preparação e a realização dos experimentos para este trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A pesquisa foi fundamentada na execução de ensaios eletroquímicos com um eletrodo de trabalho feito de aço de construção CA-50, em soluções que simularam dois tipos de concreto, um com alto teor de álcalis e um com baixo teor de álcalis; ambas com iguais variações na concentração de cloretos. A realização dos ensaios deu-se em uma célula eletroquímica de configuração clássica com um sistema tradicional de três eletrodos, sendo estes ensaios ambientados em condição padrão.

A montagem do eletrodo de trabalho (amostra a ser ensaiada) foi executada no Laboratório de Processos de Fabricação da Unisinos e o restante do programa experimental foi executado no Laboratório de Eletrônica Flexível do Instituto Tecnológico de Semicondutores (itt CHIP) da Unisinos.

Especificadamente, neste capítulo são identificados os procedimentos de preparação do eletrodo de trabalho e das soluções simuladas de poros de concretos, bem como, a identificação da proporção de reagentes utilizados. São descritas ainda considerações técnicas sobre a célula eletroquímica e peculiaridades a respeito dos ensaios de potencial de corrosão, resistência de polarização linear e voltametria cíclica.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para esta pesquisa fez-se uso de uma amostra de aço de construção do tipo CA-50. As soluções de simulação de concretos totalizaram 12 combinações, sendo 6 concentrações de cloretos para 2 soluções, como já dito: uma com alto teor de álcalis e uma com baixo teor de álcalis.

3.1.1 Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de trabalho é o corpo de prova a ser analisado no sistema formado pela célula eletroquímica (NACE/ASTM, 2009), que, neste trabalho, é uma amostra de aço de construção civil do tipo CA-50 fornecido pela siderúrgica Gerdau S.A. As características mecânicas são prescritas pela NBR 7480 (ABNT, 2007) e os requisitos de composição química (Tabela 1) são informados pela NBR 8965 (ABNT, 1985).

Tabela 1 - Teores máximos na composição química do aço CA-50

Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Fe
CA-50	0,35	1,50	0,50	0,05	0,05	Restante

Fonte: ABNT (2007, p. 3). Adaptado pelo autor.

A amostra foi retirada de um vergalhão com 16 mm de diâmetro e usinada e retificada para uma amostra com 40 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro, assim, as nervuras da barra foram integralmente retiradas, semelhante ao procedimento empregado no trabalho de Zhang et al. (2009). Os processos de desbaste e

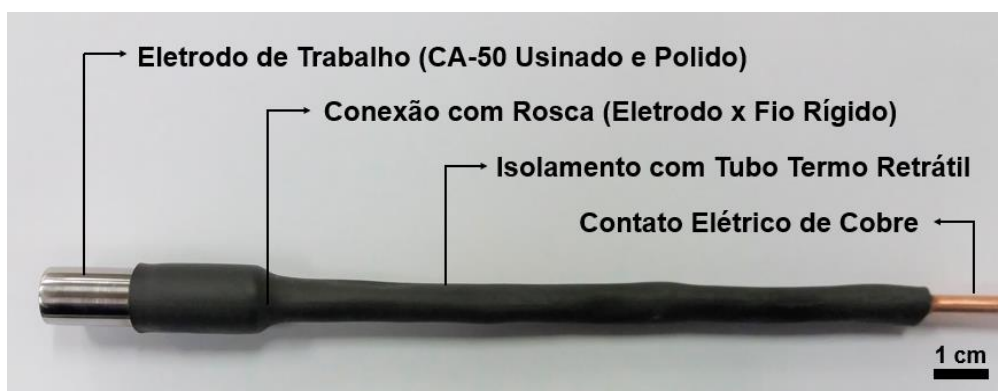
faceamento da amostra são justificados pela necessidade de medição da área de exposição do metal aos posteriores ensaios eletroquímicos. A imprecisão de medição imposta pelas nervuras impossibilitaria análises quantitativas quanto aos mecanismos de corrosão estudados, problema que foi superado com uma amostra de superfície lisa.

O desbaste das nervuras da barra de construção e o faceamento do topo da amostra foram realizados em um torno mecânico da marca Nardini, modelo NODUS 220 gold, sob uma velocidade de 60 rpm e resfriamento com água corrente. Além disso, foi monitorada a temperatura da amostra durante o processo de usinagem, com um termômetro infravermelho da marca ScanTemp, modelo ST-600, para uma temperatura limite de 40°C.

Segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), o controle de temperatura é indicado para o mantimento das características físico químicas do aço, visto que a matriz molecular do material pode sofrer alterações significativas com o aumento e resfriamento progressivo de temperatura.

Atendendo a ASTM G71 (ASTM, 2014), para conexão do eletrodo de trabalho com um fio rígido condutor de cobre realizou-se um sistema macho-fêmea de conexão com rosca, com o intuito de garantir o contato elétrico e a estabilidade operacional do eletrodo. A amostra de aço não fica inteiramente exposta às condições dos ensaios previstos, sendo que para o isolamento parcial fez-se uso de um tubo termo retrátil adesivado internamente, que garantiu, tão somente, a exposição do aço, e não do fio condutor. A configuração final do eletrodo de trabalho está apresentada na Figura 22.

Figura 22 - Eletrodo de trabalho com conexão elétrica e isolamento



Fonte: Elaborada pelo autor.

A área total de exposição do eletrodo de trabalho foi de 7,12 cm², atendendo as prescrições a respeito da área de exposição à solução que a TM0169/G31 (NACE, 2012) coloca; que deve-se atender uma relação mínima de 0,2 mL/mm² entre o volume de solução e a área de exposição, que neste trabalho foi de 0,69 mL/mm². Ainda tem-se a ASTM G71 (ASTM, 2014) que registra a importância do eletrodo ser o maior quanto possível a partir das limitações do equipamento, para reduzir a significância nas variações elétricas de medição.

Antes da realização de cada experimento, executou-se um processo de polimento no eletrodo, tanto na superfície lateral, quanto na superfície de base, baseado nos estudos de Figueira et al. (2017), Mancio (2008) e Zhang et al. (2009). Utilizou-se as lixas papel d'água 3M grão P600 à base de óxido de alumínio (Al₂O₃), lixas papel d'água 3M grão 1200 à base de carbetto de silício (SiC) e as lixas papel d'água 3M grão 2000, também à base de carbetto de silício (SiC), respectivamente. Salienta-se que este procedimento tem prescrição pela ASTM G1 (ASTM, 2003).

Previamente à imersão do eletrodo na solução de ensaio, foi feita sua limpeza com água mineral e água deionizada com três enxágues consecutivos.

3.1.2 Soluções Simuladas dos Poros de Concretos

As soluções dos poros dos concretos caracterizam um ambiente de elevada alcalinidade para exposição das armaduras. Os compostos responsáveis pelo elevado pH dessas soluções são, principalmente, o KOH e NaOH, além de Ca(OH)₂ em menor quantidade (MANCIO, 2008). A utilização de soluções simuladas dos poros de concretos possibilita o estudo da interação eletroquímica entre essas soluções e o aço, configurando uma simulação do fenômeno da corrosão *in situ*.

Muitos estudos sobre os aspectos fenomenológicos do processo corrosivo vêm sendo executados com o emprego de soluções simuladas, dentre eles cita-se Figueira et al. (2017), Gartner, Kosec e Legat (2016), Hussain et al. (2015), Shi et al. (2016) e Xu et al. (2009).

Neste trabalho foram utilizadas duas soluções de poros de concretos, uma simulando o uso de cimento com alto teor de álcalis (0,16 mol/L para Na⁺ e 0,55 mol/L de K⁺) e outra um cimento com baixo teor de álcalis (0,08 mol/L de Na⁺ e 0,24 mol/L de K⁺), para um concreto com 180 dias de idade e relação água/cimento de 0,5; ambas fundamentadas em Taylor (1997), e também de acordo com Diamond (1981).

Com o intuito de estudar a influência da concentração de cloretos, avaliou-se cinco concentrações Cl^- mol/L em relação a OH^- mol/L ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$), abrangendo o intervalo entre 0,2 mol/L e 1,0 mol/L. Segundo os trabalhos de Diamond (1986), Gouda (1986 apud LI; SAGÜÉS, 2001) e Hausmann (1967), o limiar da influência de cloretos chega, no máximo, a 1,0 mol/L ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$), daí a justificativa para a adoção do intervalo entre concentrações de cloretos estudado neste trabalho.

A Tabela 2 resume as características das soluções, incluindo as variações de concentração de cloretos avaliadas.

Tabela 2 - Soluções simuladas dos poros de concretos com cloretos

Nomenclatura	Composição (mol/L)			Cloretos $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L)	Concentração (g/L)			pH (calculado)	Força iônica (calculado)
	Na^+	K^+	OH^-		NaOH	KOH	NaCl		
AA00Cl	0,16	0,55	0,71	0,0	6,40	30,86	0,00	13,85	0,71
AA02Cl	0,16	0,55	0,71	0,2	6,40	30,86	8,30	13,85	0,71
AA04Cl	0,16	0,55	0,71	0,4	6,40	30,86	16,60	13,85	0,71
AA06Cl	0,16	0,55	0,71	0,6	6,40	30,86	24,90	13,85	0,71
AA08Cl	0,16	0,55	0,71	0,8	6,40	30,86	33,19	13,85	0,71
AA10Cl	0,16	0,55	0,71	1,0	6,40	30,86	41,19	13,85	0,71
BA00Cl	0,08	0,24	0,32	0,0	3,20	13,47	0,00	13,50	0,32
BA02Cl	0,08	0,24	0,32	0,2	3,20	13,47	3,74	13,50	0,32
BA04Cl	0,08	0,24	0,32	0,4	3,20	13,47	7,48	13,50	0,32
BA06Cl	0,08	0,24	0,32	0,6	3,20	13,47	11,22	13,50	0,32
BA08Cl	0,08	0,24	0,32	0,8	3,20	13,47	14,96	13,50	0,32
BA10Cl	0,08	0,24	0,32	1,0	3,20	13,47	18,70	13,50	0,32

Fonte: Elaborado pelo autor.

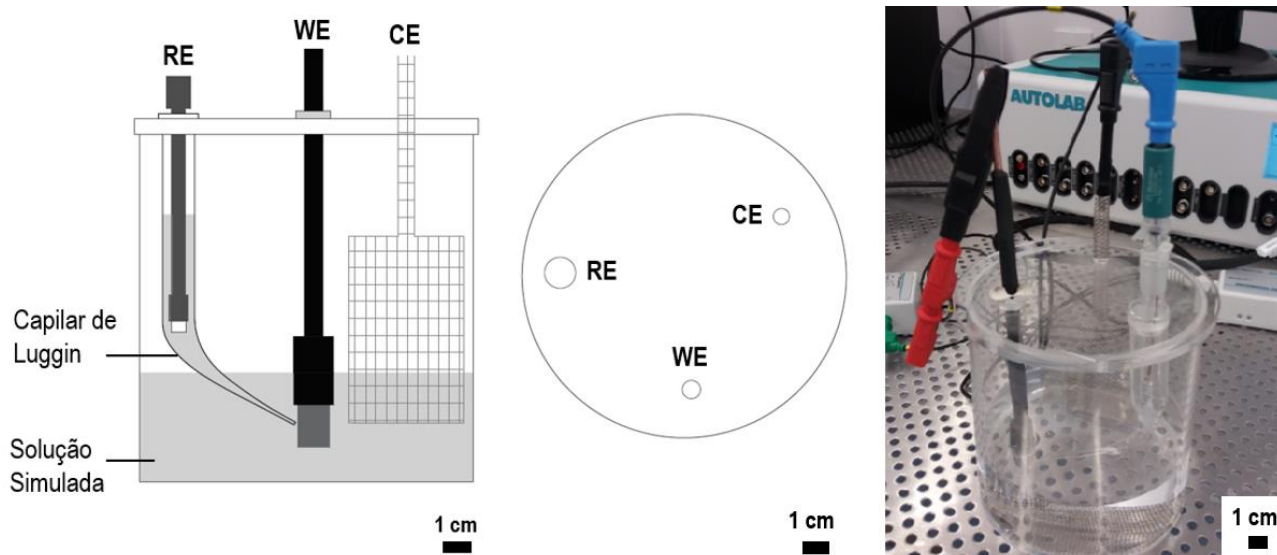
A nomenclatura das soluções tem as duas primeiras letras para a identificação do teor de álcalis da solução simulada, “AA” para alto teor e “BA” para baixo teor de álcalis, tendo na sequência a concentração de cloretos (Cl) estudada caso a caso.

As medidas de pH e temperatura foram realizadas em um medidor de pH de bancada da marca Tecnal, modelo TEC-5, com um eletrodo combinado de vidro Sensoglass SC-09. Estes dados foram obtidos imediatamente antes de iniciar os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica.

3.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Além do eletrodo de trabalho, a célula eletroquímica é composta por dois outros eletrodos, um de referência e um contra eletrodo, apresentados em mais detalhes nos itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Desta forma, a célula eletroquímica possui uma configuração de trabalho com três eletrodos, classicamente utilizada em estudos semelhantes, sendo sua estrutura um recipiente de acrílico que suporta até 1200 ml de solução, com uma tampa de suporte para o posicionamento dos eletrodos, conforme pode ser visualizado na Figura 23.

Figura 23 - Célula eletroquímica em operação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 23, o eletrodo de trabalho é representado por “WE” (*Working Electrode*), o eletrodo de referência por “RE” (*Reference Electrode*) e o contra eletrodo por “CE” (*Counter Electrode*).

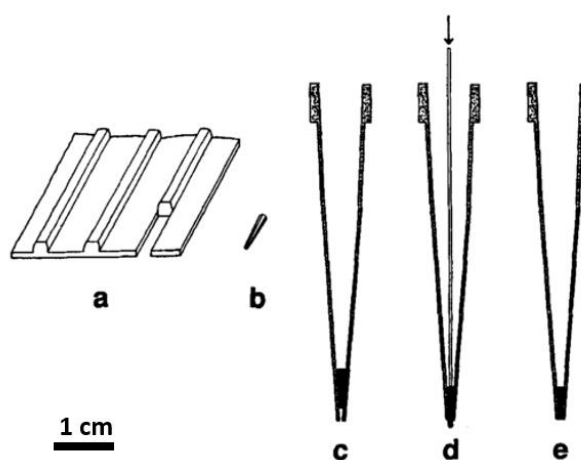
Para minimizar o efeito da queda ôhmica existente no sistema, um tubo capilar de Luggin¹ foi utilizado em conjunto com o eletrodo de referência (ver Figura 23), aproximando o efeito de medida de potencial ao eletrodo de trabalho. Essa solução também foi adotada por Cabrini, Lorenzi e Pastore (2014), Freire et al. (2012), Luo et al. (2015) e Shchukin, Videnski e Petrova (1995), além de ser um procedimento

¹ É um dispositivo usado para medição de potencial de um eletrodo com uma densidade de corrente significativa imposta à sua superfície. Tem o objetivo de minimizar a queda ôhmica que, de outro modo, seria incluída na medida. (NACE/ASTM, 2009).

indicado pela ASTM G5 (ASTM, 2014). Ainda destaca-se que a extremidade do capilar de Luggin foi colocado a uma distância entre 2 e 4 mm da superfície da amostra avaliada, tendo em vista que os estudos numéricos de Tokuda et al. (1985) informam que a influência da queda ôhmica é minorada em circunstâncias específicas, dentre elas, a distância do eletrodo de trabalho deve ser imediatamente maior que o diâmetro da extremidade do tubo capilar. Essa especificação também é colocada pela ASTM G5 (ASTM, 2014).

Como ilustrado na Figura 24, a extremidade do capilar foi vedada com um material polimérico condutivo empregado na fabricação de separadores de baterias, que é uma alternativa ao vidro poroso, proposta por Pedrotti, Angnes e Gutz (1995). Tem a função de impedir o fluxo da solução do eletrodo de referência, que contaminaria as soluções analisadas, mas permitir o fluxo de íons para medição de potencial.

Figura 24 - Representação esquemática dos passos de montagem da vedação da extremidade do capilar de Luggin



Fonte: Pedrotti, Angnes e Gutz (1995, p. 674).

O processo de montagem da vedação do capilar de Luggin é sequenciado a partir do (a) corte de um pequeno pedaço de uma placa de separador de baterias; (b) ajuste do pedaço para um formato cônico; (c) posicionamento do separador de baterias; (d) pressionamento do material para fixação na extremidade e (e) configuração final do tubo capilar.

3.2.1 Eletrodo de Referência

Para esta pesquisa utilizou-se um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado em cloreto de potássio (KCl) com concentração de 3 mol/L, da marca Metrohm. Segundo Bard e Faulkner (2001), seu potencial de equilíbrio em relação ao hidrogênio é de 222 mV. Outros autores empregaram esse tipo de eletrodo referência em suas pesquisas, inclusive em estudos aplicados à estruturas de concreto reais, como Duffó e Farina (2009). Mancio (2008), Monticelli, Frignani e Trabanelli (2000) e Verbruggen, Terryn e Graeve (2016) são alguns dos autores que também utilizaram esse tipo de eletrodo em experimentos eletroquímicos com soluções simuladas de poros de concretos, dentre outros já referenciados neste trabalho.

3.2.2 Contra Eletrodo

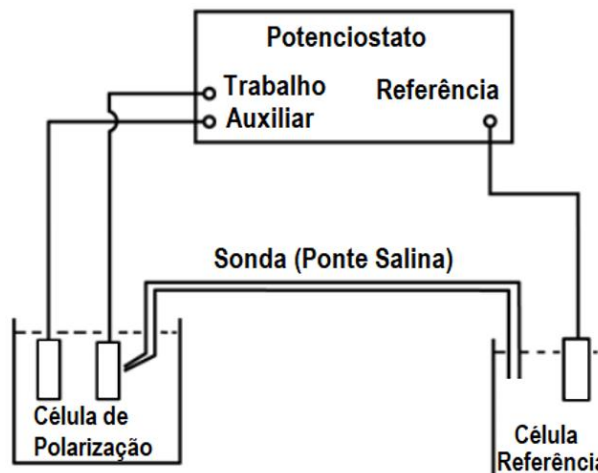
O contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, tem a função de transmitir a corrente imposta pelo equipamento através da solução (HANSSON, 1984). Na maioria dos estudos atuais, como Shi et al. (2016) e Verbruggen, Terryn e Graeve (2016), são empregados eletrodos auxiliares de platina. Entretanto, com o intuito de reduzir os custos da pesquisa, nos experimentos realizados fez-se o uso de uma tela de aço inoxidável do tipo 304, que atende a função de inferir corrente na solução.

3.3 MÉTODOS DE ENSAIO

Para avaliação quantitativa do mecanismo cinético de corrosão nas condições estudadas, a técnica de polarização linear foi empregada, depois de uma análise do estado termodinâmico do sistema com a medição do potencial de circuito aberto (OCP). Com a intenção de considerar aspectos qualitativos no programa experimental, as curvas cíclicas de polarização potenciodinâmica foram obtidas, que servem como um “mapa” geral das condições de corrosão do sistema. Os experimentos foram conduzidos em um potenciostato Autolab PGSTAT302N.

A ASTM G3 (ASTM, 2014) estipula as convenções aplicáveis aos ensaios eletroquímicos de corrosão, sendo atendida nos experimentos efetuados ao longo desta pesquisa. A configuração esquemática dos ensaios realizados é apresentada na Figura 25, estipulada pela ASTM G5 (ASTM, 2014).

Figura 25 - Diagrama esquemático da configuração dos experimentos



Fonte: ASTM (2014, p. 3). Traduzido pelo autor.

O eletrodo de trabalho nesta pesquisa é a amostra de aço CA-50 (como visto no item 3.1.1), o contra eletrodo é responsável por inferir a polarização no sistema, o eletrodo de referência é utilizado para realizar as leituras e a ponte salina é a representação do capilar de Luggin.

Imediatamente após a finalização do polimento e da limpeza do eletrodo (item 3.1.1), a célula eletroquímica foi montada em sua configuração de ensaio e a amostra submergida nas soluções estudadas, respeitando as orientações da ASTM G59 (ASTM, 2014). Durante 10 minutos o sistema ficou em repouso, período em que foi feita a medição do pH e temperatura; posteriormente aos 10 minutos de estabilização deu-se início aos experimentos propostos.

Os resultados do trabalho de Xu et al. (2009) indicam que o tempo de formação do filme de passivação é dependente do pH da solução: para pH acima de 11,46, mesmo com 5 horas de exposição, as medidas eletroquímicas não distribuem-se estavelmente, sendo que a variação do potencial em função do tempo (dE/dt) chega até 10 mV/s. Neste trabalho, os 10 min de repouso foram determinados a partir de testes preliminares, tendo em vista que a variação dE/dt , neste período, não superou o potencial de 100 μ V/s, valor 100 vezes inferior ao valor máximo de Xu et al. (2009).

3.3.1 Potencial de Corrosão e Resistência de Polarização Linear

A partir dos 10 minutos de repouso, iniciou-se o monitoramento durante 15 minutos do potencial de corrosão, bem como Xu et al. (2009), tendo como valor

adotado a última medida realizada nesse período ou quando a variação de leitura dE/dt fosse inferior a $1 \mu V/s$.

Para o potencial de corrosão, a ASTM C876 (ASTM, 2015) indica limiares de probabilidade de corrosão para concreto armado. A normativa indica valores para um eletrodo Cu/Cu_2SO_4 , que foram transformados para o eletrodo $Ag/AgCl$ utilizado neste trabalho. Os valores originais e transformados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Avaliação da probabilidade de corrosão

Ecorr (mV vs Cu/Cu_2SO_4)	Ecorr (mV vs $Ag/AgCl$)	Probabilidade de Corrosão (%)
< -350	-254	90
Entre -200 e -350	Entre -104 e -254	Incerta
> -200	-104	10

Fonte: ASTM (2015, p. 7). Adaptado pelo autor.

O processo de polarização iniciava-se abrangendo, em função do potencial de corrosão, ± 100 mV de excitação a uma taxa de 1 mV/s. A excitação, tanto no sentido anódico das reações quanto no sentido catódico, foi inferida para a determinação das inclinações de Tafel, utilizadas para o cálculo da constante de Stern-Geary, que é uma das variáveis na equação da resistência de polarização linear (ver item 2.3.3).

A resistência de polarização linear foi dada analiticamente a partir das curvas anódicas e catódicas de Tafel, restringindo a análise dos dados para uma extensão de ± 20 mV em função do potencial de corrosão (CHEN et al., 2010; MCCARTER; VENNESLAND, 2004), trecho correspondente ao comportamento linear da polarização.

3.3.2 Curvas Cíclicas de Polarização Potenciodinâmica

A configuração do ensaio é a mesma demonstrada na Figura 23, com o eletrodo de trabalho sendo polarizado de $-1,2$ V a $0,75$ V (vs. $Ag/AgCl$), abrangendo os potenciais de reações de evolução do hidrogênio ($-1,2$ V vs. $Ag/AgCl$) e do oxigênio ($0,75$ V vs. $Ag/AgCl$), de acordo com Freire et al.(2012), Hussain et al. (2015) e Verbruggen, Terryn e Graeve (2016), que são alguns dos exemplos de trabalhos estudados. A velocidade de varredura foi fixada em 1 mV/s (FREIRE et al., 2012; MANCIO, 2008), expondo o eletrodo de trabalho a um ciclo completo, inicialmente no

sentido anódico das reações, e voltando a varredura no sentido catódico, até o ponto inicial da polarização, procedimento verificado na ASTM G61 (ASTM, 2014).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados, sendo discutidos e analisados separadamente sob a perspectiva do teor de álcalis da solução simulada dos poros de concretos, verificando, assim, a influência do teor de cloretos na solução. Depois disso, para os resultados de cada ensaio, é mostrada uma comparação de dados para os dois teores de álcalis analisados combinada com a concentração de cloretos.

4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO

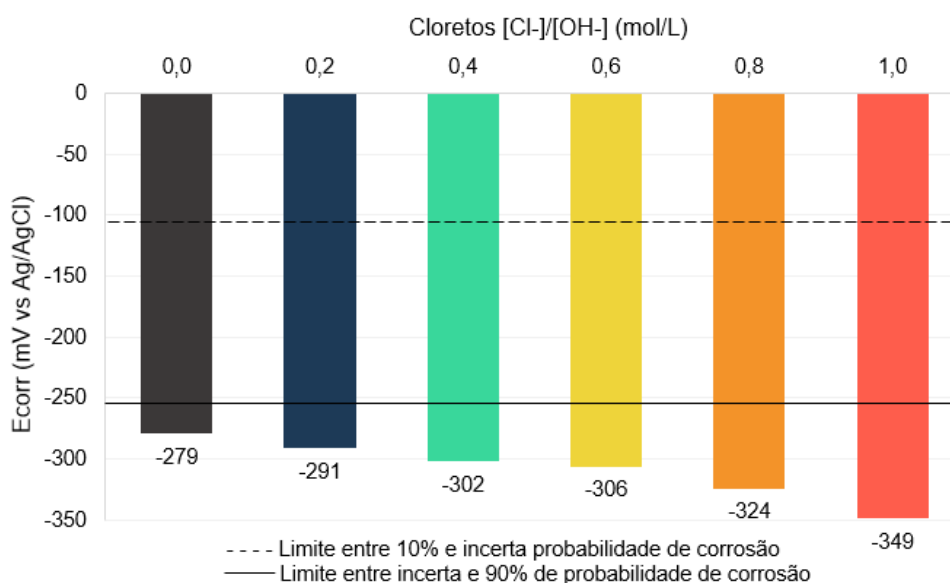
Neste item é realizada uma análise da influência da concentração de cloretos no potencial de corrosão de sistemas simulados com solução dos poros de concretos, estruturada em três subitens: nos sistemas com alto teor de álcalis, nos com baixo teor de álcalis e uma comparação dos dois sistemas.

Nos gráficos em que são apresentados os dados, também são mostrados os limiares de probabilidade de corrosão adaptados da ASTM C876 (ASTM, 2015) (ver item 3.3.1).

4.1.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis

A Figura 26 mostra que a variação do potencial de circuito aberto (OCP), ou potencial de corrosão (E_{corr}), para os sistemas simulados com alto teor de álcalis segue uma tendência lógica de comportamento até 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L), estando em conformidade com os resultados de outros trabalhos, como Aguirre-Guerrero, Liu et al. (2016) e Mejía-de-Gutiérrez e Montês-Correia (2016).

Figura 26 - Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com alto teor de álcalis



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que o potencial torna-se gradativamente negativo com o incremento da concentração de cloretos, que é o comportamento esperado. Isso ocorre provavelmente porque a presença de um teor maior de cloretos intensifica progressivamente o ataque ao filme de passivação, tornando-o mais suscetível à ruptura. (LIU et al., 2014; MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003).

Sob a perspectiva da probabilidade de corrosão, em todas as condições o sistema apresentou 90% de probabilidade de corroer o aço, em termos de valores absolutos. Entretanto, sabe-se que os potenciais de corrosão medidos não podem ser avaliados diretamente segundo o proposto pela ASTM C876 (ASTM, 2015), visto que a metodologia desse documento prevê a determinação do potencial de circuito aberto em concreto armado, não em soluções simuladas. Deste modo, aqui, os valores somente são verificados em termos de comparação.

Com isso, é possível dizer que inclusive a amostra sem cloretos configura um estado termodinâmico de provável corrosão, o que não está de acordo, por exemplo, com Liu et al. (2014), que mostram que até a concentração 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) os sistemas avaliados não atingem um estado de provável corrosão.

A partir do que foi discutido para estes resultados, é coerente afirmar que em relação ao sistema referência avaliado sem cloretos, qualquer teor de adição de íons cloreto já foi capaz de aumentar a tendência a corrosão, observada pela redução do

potencial de corrosão; mas isto não significa que esta redução foi além do limite a partir do qual ocorrem danos relevantes. Alguns autores, como Diamond (1986), Liu et al. (2014) e Zhang, Pan e Lin (2009), afirmam que existe uma concentração limite de cloretos, que está entre 0,2 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), dependendo das circunstâncias específicas de exposição.

No trabalho de Figueira et al. (2017) é demonstrado que um potencial de corrosão localizada pode ser determinado quando o potencial fica de súbito, significativamente mais eletronegativo com o incremento de íons cloreto. Nos resultados apresentados anteriormente (Figura 26) não se percebe esta diferença súbita entre um potencial de corrosão medido para uma concentração de cloretos e para a concentração imediatamente superior.

Como explicam Yu, Chiang e Yang (2012), isso pode estar associado ao fato de que em soluções simuladas com alto teor de álcalis a camada de óxidos que configura o filme de passivação provavelmente é mais espessa e menos homogênea, o que pode inferir menor resistência à corrosão por pites. Deste modo, mesmo com baixas concentrações de cloretos (0,2 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L)), o aço já é danificado; e, é admissível que seja proporcionalmente mais danificado com o incremento gradual de íons cloreto.

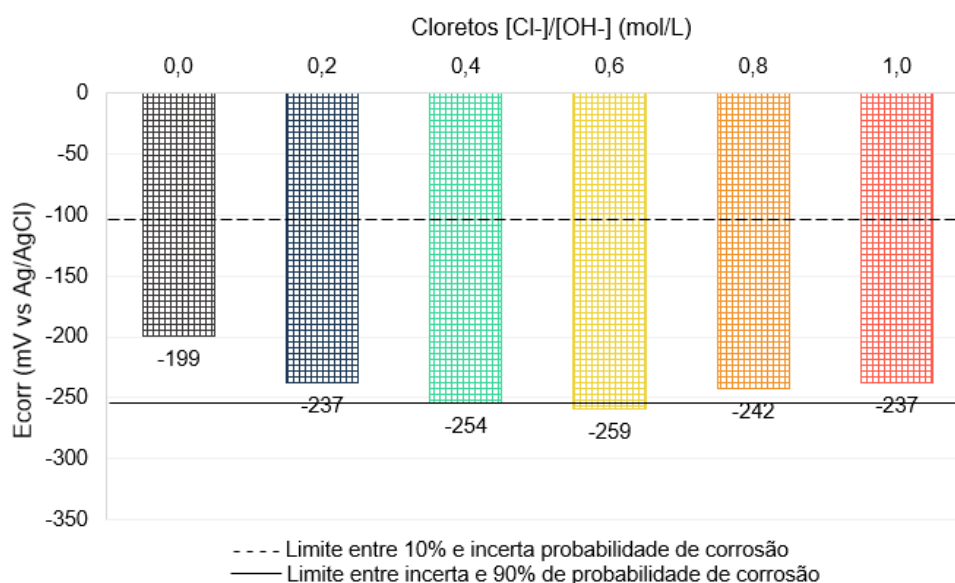
4.1.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis

Diferentemente ao que foi avaliado para as soluções simuladas com alto teor de álcalis, a influência da concentração de cloretos nas soluções com baixo teor de álcalis não indica uma tendência de comportamento esperada, tendo em vista que a partir de 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) os potenciais de corrosão retornam para um estado termodinâmico mais equilibrado, o que não está em concordância com a bibliografia atual. O fato observado não está de acordo pois quanto mais agressivo o ambiente de exposição mais eletronegativo deveria ser o potencial de circuito aberto medido, conforme vários autores já provaram.

A Figura 27 mostra os resultados de potencial de corrosão para os sistemas simulados com baixo teor de álcalis, em que pode-se perceber que até 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) existe uma tendência do potencial de corrosão tornar-se mais eletronegativo, ou seja, termodinamicamente mais instável; comportamento registrado também por Koleva et al. (2011) e Zhang, Pan e Lin (2009).

Para as concentrações de 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) os potenciais de corrosão medidos mostram que os sistemas apresentaram-se menos propensos a uma condição corrosiva se comparados com as concentrações de 0,4 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), desempenho não esperado.

Figura 27 - Variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com baixo teor de álcalis



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados do gráfico da Figura 27 vê-se que há uma propensão de que a exposição do aço CA-50 a condições com cloretos a partir de 0,4 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) pode induzir a um mecanismo de corrosão localizada ao sistema, ainda que para 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) o potencial de corrosão tenha se estabelecido em condição incerta de corrosão, segundo os limites da ASTM C876 (ASTM, 2015).

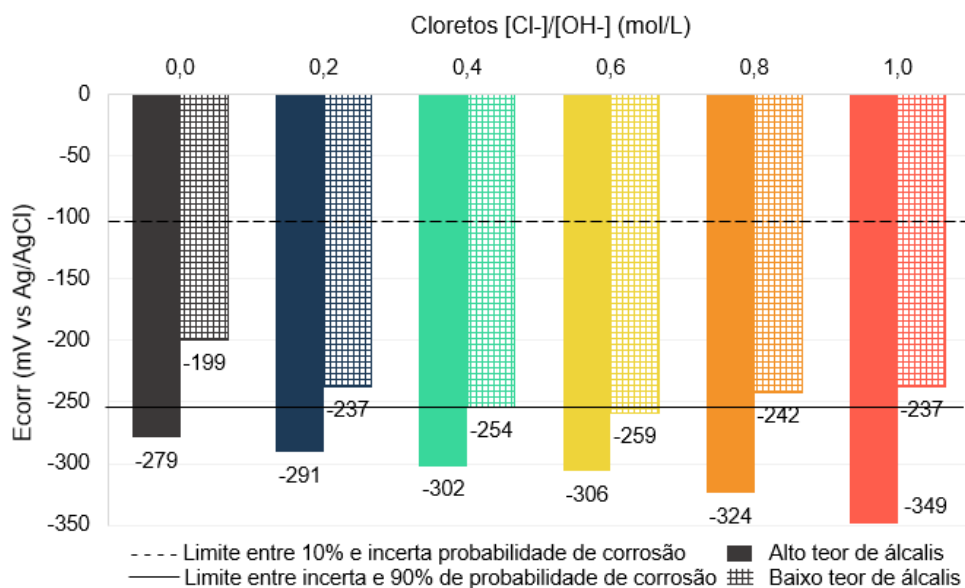
4.1.3 Comparação entre as diferentes soluções

A Figura 28 ilustra o gráfico de análise dos efeitos combinados do teor de álcalis da solução com a concentração de cloretos, indicando os limites de probabilidade de corrosão adaptados da ASTM C876 (ASTM, 2015).

Não existe uma concordância comportamental no que diz respeito à influência do teor de cloretos para ambas as soluções analisadas, visto que para soluções com baixo teor de álcalis (menor pH) os valores de potencial de corrosão mantêm-se com

um comportamento relativamente estável a partir da concentração de 0,2 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L); e, para soluções com alto teor de álcalis (maior pH), os potenciais de corrosão crescem com o incremento de cloretos.

Figura 28 - Comparação da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do teor de cloretos para as soluções simuladas dos poros de concretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível ver que as soluções com menor teor de álcalis mostram-se ligeiramente menos favoráveis às condições corrosivas, em todas as concentrações de cloretos, indicando um estado termodinâmico mais resistente ao ataque por cloretos. Isso pode estar associado a diferença de pH e de força iônica destas soluções, haja vista que o pH das soluções com baixo teor de álcalis é inferior, em média, 5% em relação às soluções com alto teor de álcalis; e a força iônica é 122%. Freire et al. (2012), Liu et al. (2014) e Mancio (2008) já mostraram que essa redução do pH até determinado limite pode beneficiar o sistema, reduzindo a probabilidade de corrosão, o que é evidenciado, também, nos resultados da Figura 28.

Esse desempenho superior pode ser justificado pela solubilidade do $Fe(OH)_2$, que é mínima em soluções com pH entre 10,0 e 11,0 e aumenta significativamente à medida que o pH é aumentado, segundo Pourbaix (1973). Essa maior solubilidade dos compostos formadores do filme de passivação propicia que as reações eletroquímicas de quebra da camada sejam facilitadas, evidenciando maior tendência à corrosão nestes casos.

Os potenciais de corrosão medidos nas soluções simuladas com baixo teor de álcalis são inferiores aos potenciais medidos nas soluções com alto teor de álcalis, sendo: 40% para 0,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), 23% para 0,2 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), 19% para 0,4 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), 18% para 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), 34% para 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 47% para 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L).

As condições mais agressivas neste trabalho, se analisadas em função do potencial de corrosão, são as soluções simuladas com alto teor de álcalis, gradativamente mais hostis com o aumento da concentração de cloretos. Nas soluções com baixo teor de álcalis, a influência dos cloretos não foi tão representativa. Novamente isso pode ser compreendido, conforme Figueira et al. (2017) e Yu, Chiang e Yang (2012), porque a camada de passivação em soluções com maior pH não é tão homogênea e resistente como o filme formado em condições de pH de soluções com baixo teor de álcalis.

As concentrações 0,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 0,2 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) de cloretos provavelmente não geram desequilíbrio termodinâmico no aço estudado em sistemas com baixo teor de álcalis, mostrando que para estas condições a corrosão localizada ainda pode ser desprezada, também de acordo com o discutido por Diamond (1986) e Zhang, Pan e Lin (2009). Isto é afirmado ainda que as linhas de probabilidade de corrosão sejam adaptadas do proposto pela ASTM C876 (ASTM, 2015) para avaliação em concreto armado, visto que autores também afirmam esse limite de cloretos para considerações sobre o potencial de corrosão.

Vale salientar ainda que estas análises não necessariamente indicam uma corrosão mais severa, porque os valores de potencial de corrosão, como já mostrado, são valores instantâneos, não indicando características do fenômeno cinético envolvido. Mas, com estas análises, pode-se entender melhor o comportamento dos sistemas sob uma ótica de equilíbrio direto, indicando ou não a tendência do estado corrosivo. Salienta-se ainda, que a diferença entre os potenciais de corrosão medidos pode não ser tão representativa, tendo em vista que uma mínima alteração na superfície do eletrodo já pode inferir mudanças nas medidas de potencial.

4.2 CURVAS DE TAFEL

Aqui estão sendo mostradas as curvas de Tafel para os sistemas simulados avaliados, bem como os dados necessários para o cálculo da resistência de

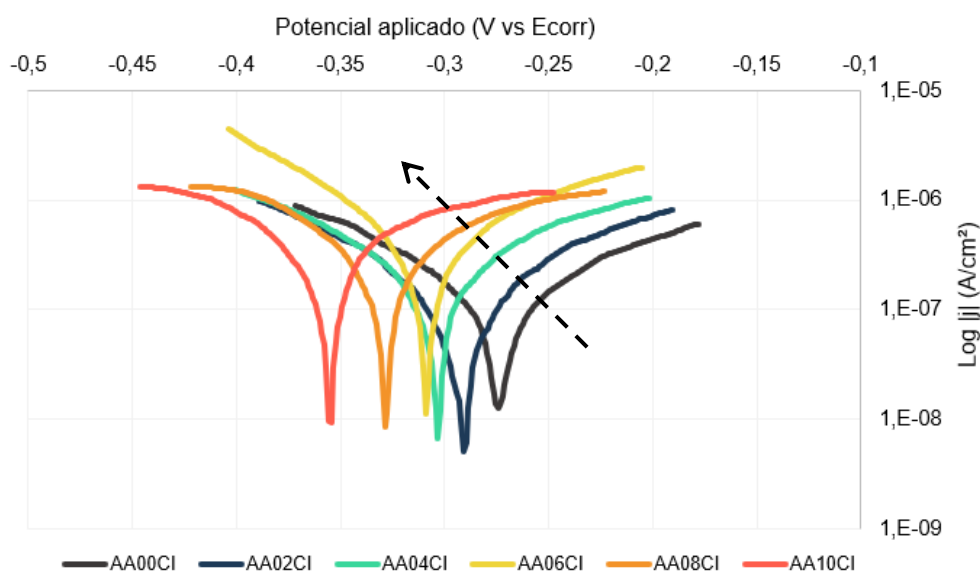
polarização linear (item 4.3) que são provenientes das curvas aqui expostas. O subitem está organizado de acordo com o tipo de solução estudada, e, ao fim, uma comparação dos dados gerais, verificando o comportamento corrosivo das soluções com concentração de cloretos.

4.2.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis

As curvas de Tafel para as soluções simuladas com alto teor de álcalis e diferentes teores de cloretos, são mostradas na Figura 29. Em uma primeira análise percebe-se que o potencial de corrosão diminui quase que proporcionalmente com o aumento de íons cloretos em um padrão de 0,2 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L), e que a densidade de corrente aumenta nas reações anódicas (de um potencial mais positivo para um potencial mais negativo) e diminui nas reações catódicas (de um potencial mais negativo para um potencial mais positivo).

A redução da densidade de corrente para as reações catódicas pode estar relacionada a uma possível falta de fornecimento de oxigênio, uma vez que no cátodo ocorre o processo de evolução do oxigênio, como explicam Liu et al. (2016) e Wang et al. (2014). Já o aumento da densidade de corrente para as reações anódicas é explicado pela interferência dos íons cloretos, que gradualmente incorporados às soluções simuladas expuseram o aço à maior nível de oxidação, como já identificado na discussão dos resultados de potencial de corrosão no item 4.1.1.

Figura 29 - Variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com alto teor de álcalis



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se ao observar a Figura 29, que existe uma tendência de comportamento coerente entre os sistemas analisados neste item, sob a perspectiva das curvas de Tafel. A solução simulada com 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de concentração de cloretos é a única que apresentou um nível de oxidação mais intenso, visto isso também nas reações de redução, podendo indicar um nível de corrosão mais agressiva que se inicia entre as concentrações de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L).

Esses valores sobre o limiar de concentração de cloretos que, de fato, interagem com os elementos ferrosos do aço para a formação da corrosão por pite podem ser explicados pela resistência que a solução dos poros infere à difusão dos íons agressivos, além da camada física de proteção que é o filme de passivação. (DIAMOND, 1986; LIU et al., 2014). Neste caso, em concentrações menores que 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) a difusão dos íons é regida pela sua quantidade, e com a camada de óxidos na superfície do aço, os íons cloreto não a atravessam, como afirmam Zhang, Pan e Lin (2009).

Outro fenômeno comportamental que pode ser verificado a partir das curvas de Tafel é que as reações de redução das concentrações de 0,2 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 0,4 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) são cineticamente parecidas, seguindo uma evolução da formação de óxidos reduzidos praticamente na mesma velocidade, o que também foi verificado

por Liu et al. (2016); embora a oxidação do aço em solução de 0,2 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) ocorreu em uma taxa menor.

A Tabela 4 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel para as soluções com alto teor de álcalis. É claramente perceptível que existe uma diferença bastante representativa nos dados cinéticos (β_a , β_c e B) entre os sistemas com até 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e a partir de 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de cloretos. A constante de Stern-Geary (B) sobe cerca de 8 vezes entre essas concentrações, mostrando, mais uma vez, que existe um limite de íons cloreto, sendo que até esse limite os mecanismos evolutivos de corrosão por pite não são tão agressivos para o comportamento do aço, estando de acordo com os estudos de Yu, Chiang e Yang (2012).

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com alto teor de álcalis com diferentes teores de cloretos

Solução	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	B (V/dec)	J _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (V)
AA00Cl	0,305	0,174	48,182	3,08 x 10 ⁻⁷	-0,282
AA02Cl	0,186	0,122	31,990	2,12 x 10 ⁻⁷	-0,302
AA04Cl	0,372	0,277	69,009	7,21 x 10 ⁻⁷	-0,306
AA06Cl	0,213	0,121	33,605	6,99 x 10 ⁻⁷	-0,309
AA08Cl	-11,545	0,587	268,821	4,03 x 10 ⁻⁶	-0,330
AA10Cl	-4,022	0,752	402,500	5,93 x 10 ⁻⁶	-0,357

Fonte: Elaborado pelo autor.

A inclinação de Tafel para as reações anódicas (β_a), que é uma indicação quantitativa da velocidade das reações de oxidação, entre as concentrações de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) alterou-se em 5400%, indicando, mais uma vez, que a concentração limite de cloretos para as soluções simuladas com alto teor de álcalis deve ser 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L). Aqui cabe explicar que se a inclinação do ramo linear das curvas de Tafel para reações anódicas cresce, quer dizer que um incremento no potencial (ΔV) causa maior aumento na corrente medida, ou seja, tem uma reação eletroquímica de oxidação mais intensa ocorrendo na zona anódica.

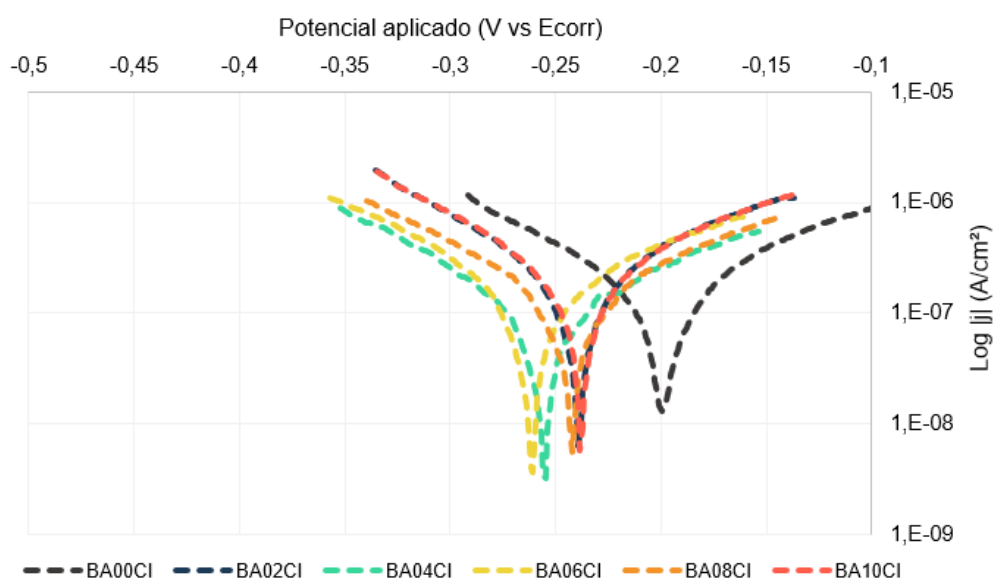
A partir do que pode ser entendido analisando a densidade de corrente para os casos discutidos neste item do trabalho, percebe-se que a densidade de corrente nas soluções com concentrações de íons cloreto até 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) tendem a manter um comportamento relativamente estável, não crescendo significativamente

com o incremento de cloretos. Figueira et al. (2017) mostram algo similar: com o acréscimo da quantidade de cloretos na solução, depois de $0,6 \text{ [Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) o sistema passa a ser configurado como em um estado termodinâmico ativo, ou seja, corrosivo.

4.2.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis

A Figura 30 é um gráfico que expõe as curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com baixo teor de álcalis, evidenciando a interferência da concentração de cloretos nos sistemas. Constata-se que há uma diferença bastante representativa, qualitativamente, entre o sistema simulado sem cloretos e os demais sistemas com cloretos.

Figura 30 - Variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para solução simulada dos poros de concretos com baixo teor de álcalis



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível identificar também que, no que tange as posições das curvas, as soluções com $0,8 \text{ [Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e $1,0 \text{ [Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) não respeitam uma lógica de evolução gradativa dos mecanismos de corrosão com a incorporação de cloretos, ou seja, não estão deslocadas para um potencial mais negativo do que a solução com $0,6 \text{ [Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), o que não foi encontrado por Zhang, Pan e Lin (2009). É provável que este fenômeno esteja correlacionado a potencial maior resistência termodinâmica deste tipo de solução com pH na ordem de 13,0, quando contaminadas

com íons cloretos e comparadas com soluções de pH mais elevado; haja vista que os autores Freire et al. (2012) e Shalon e Raphael (1958) também verificaram esse comportamento.

Entretanto, vê-se que as reações de oxidação da solução simulada com 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) se assemelham ao comportamento das reações de oxidação das soluções com 0,4 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 0,2 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), respectivamente; segundo as inclinações dos segmentos anódicos das curvas de Tafel. Essa semelhança dos processos cinéticos de oxidação pode ser compreendida como uma indicação de que nas soluções simuladas com baixo teor de álcalis, a concentração de cloretos até 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) não infere alterações comportamentais significativas ao modo que a corrosão ocorre na interação do aço com a solução.

Existe uma interferência dos íons cloreto a partir de baixas concentrações, como discutido, mas é visível que entre as diferentes concentrações avaliadas não há uma evolução representativa dos mecanismos corrosivos com o incremento de cloretos.

A Tabela 5 apresenta os dados eletroquímicos obtidos com o ensaio de Tafel para as soluções simuladas com baixo teor de álcalis, em que pode-se perceber quantitativamente que as inclinações dos trechos retos das curvas relativas às reações anódicas (β_a) são semelhantes, sendo somente a solução com 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) 22% maior que a solução sem cloretos. A solução de 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), a mais agressiva, apresenta uma taxa de reações anódicas aproximadamente 5% maior que a solução com 0,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), o que é uma diferença pequena quando comparada com as soluções simuladas com pH mais elevado.

Outra observação a ser salientada é que os valores das constantes de Stern-Geary (B) também não evidenciam uma alteração muito representativa entre os sistemas verificados, sendo que a condição mais agressiva, se considerado esse experimento, é a solução com 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) de cloretos.

A densidade de corrente também expõe valores relativamente semelhantes, todos de mesma ordem de grandeza.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos

Solução	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	B (V/dec)	J_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
BA00Cl	0,171	0,142	33,670	$2,50 \times 10^{-7}$	-0,204
BA02Cl	0,172	0,126	31,644	$3,14 \times 10^{-7}$	-0,241
BA04Cl	0,173	0,127	31,881	$1,54 \times 10^{-7}$	-0,255
BA06Cl	0,209	0,144	37,100	$2,62 \times 10^{-7}$	-0,262
BA08Cl	0,190	0,143	35,404	$2,30 \times 10^{-7}$	-0,244
BA10Cl	0,179	0,141	34,329	$3,48 \times 10^{-7}$	-0,238

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora no desenvolvimento dinâmico das reações de oxidação (β_a) não fique evidenciada uma diferença muito representativa de valores absolutos entre as soluções, e mesmo que os valores se apresentem na mesma ordem de grandeza, a densidade de corrente da solução com 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) é quase 40% maior que a densidade de corrente respondida pelo sistema sem contaminação de cloretos.

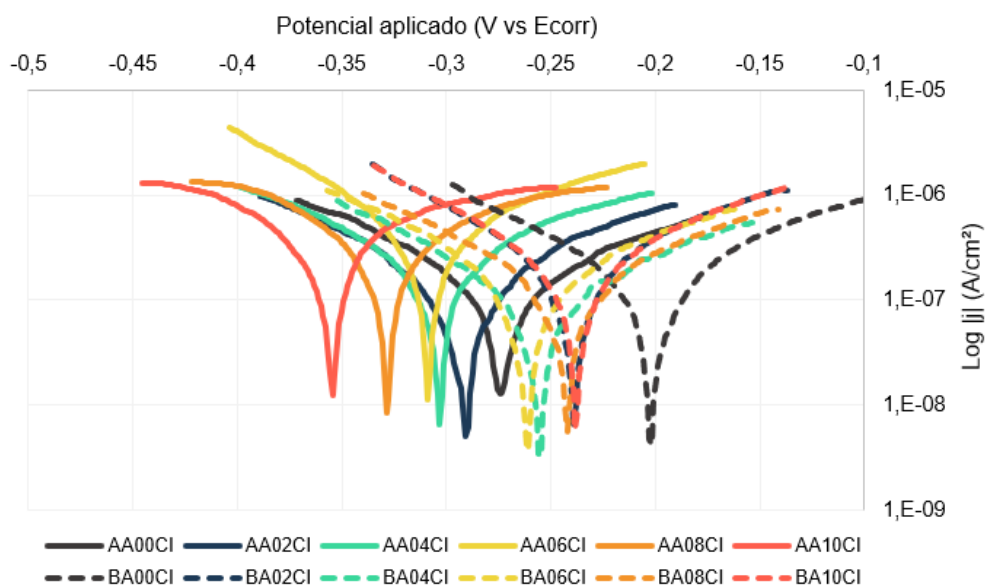
O potencial de corrosão, conforme já analisado no item 4.1.2, não indica uma variação termodinâmica inferida pelo teor de cloretos da solução.

4.2.3 Comparação entre as diferentes soluções

Ao comparar qualitativamente o comportamento entre as soluções com alto e baixo teor de álcalis frente aos processos corrosivos pelas curvas de Tafel, mostradas simultaneamente na Figura 31, cria-se um possível entendimento de que as soluções com baixo teor de álcalis, ou seja, aquelas com pH mais baixo, sofrem menos interferência da concentração de cloretos.

Observa-se que as curvas referentes às soluções com pH mais baixo estão mais agrupadas, o que deve evidenciar que, mesmo com o acréscimo de íons cloreto nas soluções, o desempenho do sistema é menos alterado, se comparado ao desempenho demonstrado pelas curvas relativas às soluções com pH mais alto. Essas curvas de Tafel das soluções com alto teor de álcalis são visivelmente mais dispersas, com a solução de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) respondendo que as reações anódicas e catódicas do arranjo são as mais destacadas do ponto de vista da agressividade do meio.

Figura 31 - Comparação da variação das curvas de Tafel em função do teor de cloretos para as soluções simuladas dos poros de concretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Mancio (2008), as soluções com menor teor de álcalis podem propiciar a formação de uma camada de óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis (camada de passivação) com melhor qualidade. Este atributo estaria associado a maior homogeneidade e densidade do filme, ainda que menos espesso do que as camadas formadas em soluções com alto teor de álcalis.

A Tabela 6 explicita os dados eletroquímicos obtidos em todos os ensaios de Tafel deste trabalho, tanto para as soluções com alto teor de álcalis quanto para as soluções com baixo teor de álcalis. De uma perspectiva geral, na média, as constantes de Stern-Geary (B) mostram-se evidentemente distintas entre os dois tipos de solução.

Avaliando-se somente as soluções sem cloretos se constata que as reações de oxidação da solução com alto teor de álcalis ocorrem a uma taxa 78% superior à solução com baixo teor de álcalis. Já para a condição teórica mais extrema, que é com 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de concentração de cloretos, as taxas de reações anódicas são aproximadamente 22 vezes divergentes entre si.

Tabela 6 - Comparação dos parâmetros eletroquímicos das curvas de Tafel para as soluções simuladas dos poros de concretos com alto e com baixo teor de álcalis sob diferentes teores de cloretos

Solução	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	B (V/dec)	Jcorr (A/cm ²)	Ecorr (V)
AA00CI	0,305	0,174	48,182	$3,08 \times 10^{-7}$	-0,282
AA02CI	0,186	0,122	31,990	$2,12 \times 10^{-7}$	-0,302
AA04CI	0,372	0,277	69,009	$7,21 \times 10^{-7}$	-0,306
AA06CI	0,213	0,121	33,605	$6,99 \times 10^{-7}$	-0,309
AA08CI	-11,545	0,587	268,821	$4,03 \times 10^{-6}$	-0,330
AA10CI	-4,022	0,752	402,500	$5,93 \times 10^{-6}$	-0,357
BA00CI	0,171	0,142	33,670	$2,50 \times 10^{-7}$	-0,204
BA02CI	0,172	0,126	31,644	$3,14 \times 10^{-7}$	-0,241
BA04CI	0,173	0,127	31,881	$1,54 \times 10^{-7}$	-0,255
BA06CI	0,209	0,144	37,100	$2,62 \times 10^{-7}$	-0,262
BA08CI	0,190	0,143	35,404	$2,30 \times 10^{-7}$	-0,244
BA10CI	0,179	0,141	34,329	$3,48 \times 10^{-7}$	-0,238

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os casos mais agressivos das soluções com alto e com baixo teor de álcalis, se deduz que a densidade de corrente para a solução com alto teor de álcalis supera em quase 17 vezes a densidade de corrente da solução com baixo teor de álcalis.

A partir dos dados obtidos nesta pesquisa, e em concordância com autores como Freire et al. (2012), afirma-se que soluções dos poros de concretos com pH ligeiramente inferior às soluções com alto teor de álcalis são mais resistentes à corrosão. Esse comportamento é verificado não somente nas condições sem a agressividade dos íons cloreto, mas principalmente no efeito combinado com o aumento de sua concentração.

4.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR E TAXA DE CORROSÃO

Com os dados obtidos nas curvas de Tafel, foi determinada a resistência de polarização linear a partir da equação de Stern-Geary (ver item 2.3.3). Neste item são apresentados os gráficos de resistência de polarização linear, servindo para uma análise qualitativa dos resultados; estão acompanhados de um gráfico que combina os valores quantitativos de resistência de polarização linear e taxa de corrosão para

compreensão da influência do teor de cloretos nessas propriedades do sistema, bem como para verificar a influência do teor de cloretos combinado com o tipo de solução estudada.

4.3.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis

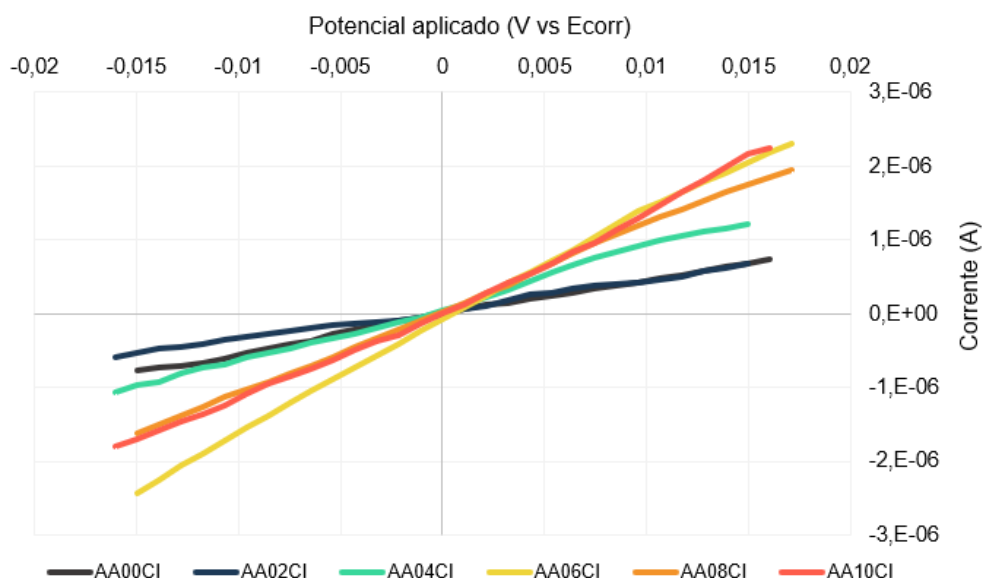
No gráfico da Figura 32 são apresentadas as retas de polarização, que estão para todas as soluções com alto teor de álcalis deslocadas para um potencial aplicado igual a zero, que representa em cada caso o potencial de corrosão. Ou seja, para cada reta o que está representado é a aplicação de potencial +/- 15 mV em função de um potencial zero, que é o potencial de circuito aberto. Isto é feito para melhor comparar os comportamentos entre as diferentes concentrações de cloretos inferidas na solução simulada dos poros de concretos, além de ser uma técnica usualmente empregada por diversos pesquisadores; a citar Wang et al. (2014).

Existe uma tendência de que com o aumento de cloretos as retas mostrem-se mais inclinadas, indicando menor resistência de polarização. Assim, entende-se que os cloretos facilitam a iniciação de todo o progresso dos mecanismos corrosivos, criando a polarização entre regiões anódicas e catódicas.

Isso já é compreendido desde Diamond (1986), e aqui é válido salientar que esta oportuna iniciação dos processos eletroquímicos não indica diretamente mais velocidade de corrosão para as soluções com alto teor de cloretos, é o sistema com 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) que tem maior densidade de corrente.

Nas retas de polarização enxerga-se que a solução com 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) é tão propícia ao início da polarização quanto a solução com 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L), o que não reflete à corrosão uma taxa mais exorbitante, como também salientam Bardal (2004), Bentur, Diamond e Berke (1997) e Liu et al. (2014).

Figura 32 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis com diferentes teores de cloretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento verificado nessa análise é coerente com os resultados obtidos nas curvas de Tafel, em que o sistema com 0,6 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) responde com reações de oxidação cineticamente mais acentuadas. Vê-se que a reta correspondente à polarização do eletrodo em solução de 0,6 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) assemelha-se ao comportamento dos conjuntos com 0,8 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) e 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L).

É provável que a partir da concentração de 0,6 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L), em soluções com alto teor de álcalis, a corrosão já seja efetivamente ativada a partir do início da polarização, resultado dentro do esperado e semelhante ao que Diamond (1986) e Zhang, Pan e Lin (2009) encontraram para um limite de cloretos em soluções simuladas de poros de concretos.

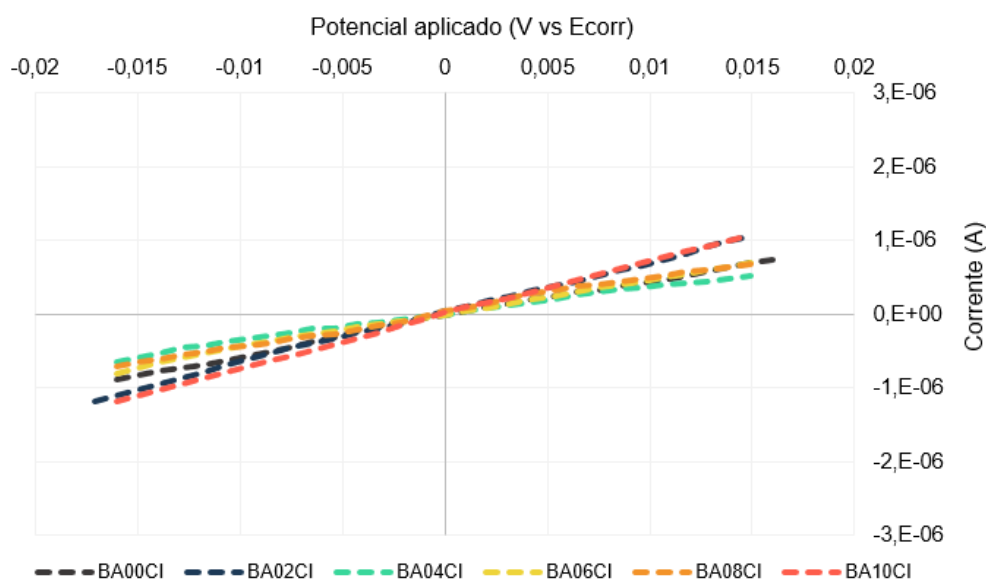
4.3.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis

A Figura 33 tem o objetivo de mostrar as retas de polarização para as soluções com distintas concentrações de cloretos com baixo teor de álcalis, ou seja, aquelas soluções que tiveram um pH de aproximadamente de 13,0.

Em uma análise mais generalista é possível identificar que as retas de polarização não têm inclinações consideravelmente diferentes entre si para as soluções com baixo teor de álcalis, semelhante ao que foi encontrado por Shi et al.

(2016), indicando a possibilidade de que este tipo de solução infere mais resistência à polarização do sistema, sendo menos favorável à corrosão quando contaminada com íons cloreto.

Figura 33 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

A solução com 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) de concentração de cloretos é a que apresenta menor resistência de polarização linear, sendo que sua reta de resposta à perturbação eletroquímica é muito similar à reta do sistema composto pela solução com 0,2 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L). Pode-se compreender que não existe um distúrbio significativo provocado pelo aumento de cloretos nessas soluções, ao menos até a concentração de 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L).

Desde as verificações das situações termodinâmicas de cada solução com baixo teor de cloretos é encontrado um equilíbrio nos valores obtidos dos ensaios, tanto no que diz respeito ao comportamento termodinâmico como também cinético. Isto confirma mais uma vez que as soluções de poros de concretos com menor concentração de álcalis (Na^+ e K^+) devem ser mais favoráveis à durabilidade de estruturas de concreto armado expostas ao ataque de íons cloreto do que estruturas de concreto com nível de álcalis mais acentuado.

Entretanto, há de se salientar que a redução da concentração de álcalis pode ser positiva para a durabilidade das estruturas de concreto armado desde que esta

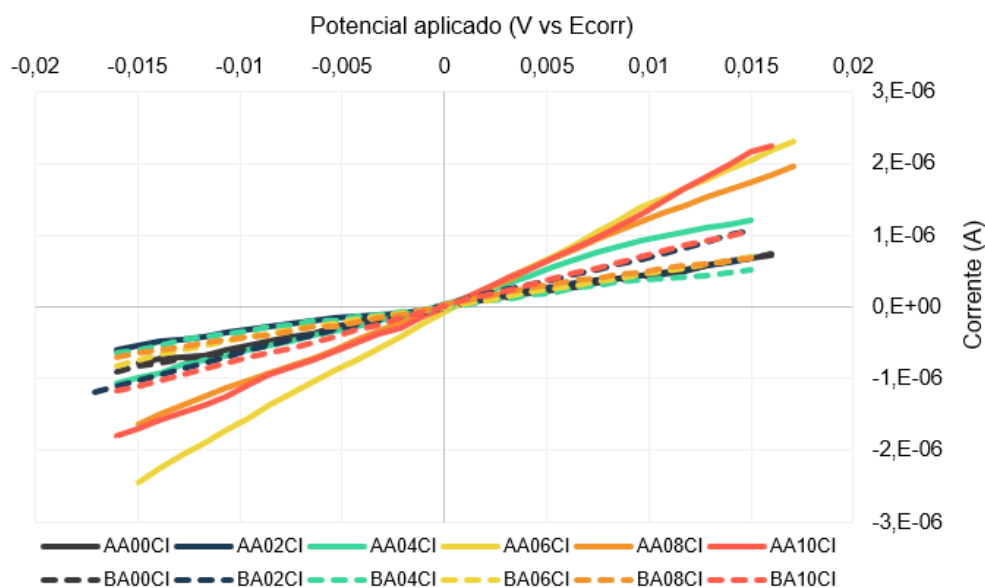
concentração seja reduzida até determinado limite. Liu et al. (2017) apresentam resultados que são contraditórios aos encontrados aqui, informando que a redução de pH decresce a resistência à corrosão dos sistemas. Em seu trabalho foram realizados experimentos eletroquímicos com soluções de pH 12,6, 11,6, 10,6 e 9,6; diferente dos pH de 13,85 e 13,0 estudados neste trabalho. Desta forma, sugere-se afirmar que a redução da concentração de álcalis das soluções simuladas possa ser vantajosa até certo limite, sendo provável até uma faixa de pH entre 12,6 e 12,9.

4.3.3 Comparação entre as diferentes soluções

Com o objetivo de verificar uma diferença comportamental entre as soluções com alto teor de álcalis e com baixo teor de álcalis, sob a perspectiva do incremento de íons cloreto, elaborou-se o gráfico da Figura 34 que mostra todas as retas de polarização obtidas.

A partir de uma análise direta percebe-se que as retas referentes às soluções com baixo teor de álcalis são menos inclinadas, indicando maior resistência ao princípio de polarização na superfície do eletrodo avaliado. Alguns sistemas simulados com alto teor de álcalis se assemelham aos sistemas com baixo teor de álcalis, tendo em vista que somente as soluções de alto teor de álcalis com 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), 0,8 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) e 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) de concentração de cloretos mostraram-se menos resistentes à polarização eletroquímica.

Figura 34 - Inclinações de resistência de polarização linear para as soluções simuladas de poros de concretos com alto e com baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente entende-se que existe uma provável interferência do pH das soluções dos poros de concretos na resistência de polarização linear dos sistemas porque o filme de passivação provavelmente é mais homogêneo, protegendo mais a superfície do metal à ação dos íons agressivos em sistemas com pH ligeiramente inferior, até um determinado limite.

Outra observação a ser realizada é que as soluções com alto teor de álcalis ficam mais suscetíveis a pequenas variações na concentração de cloretos, tendo em vista que as retas de polarização mostram inclinações mais distintas entre si quando expostas gradativamente aos íons cloreto, o que não ocorre da mesma maneira nas soluções baixo teor de álcalis.

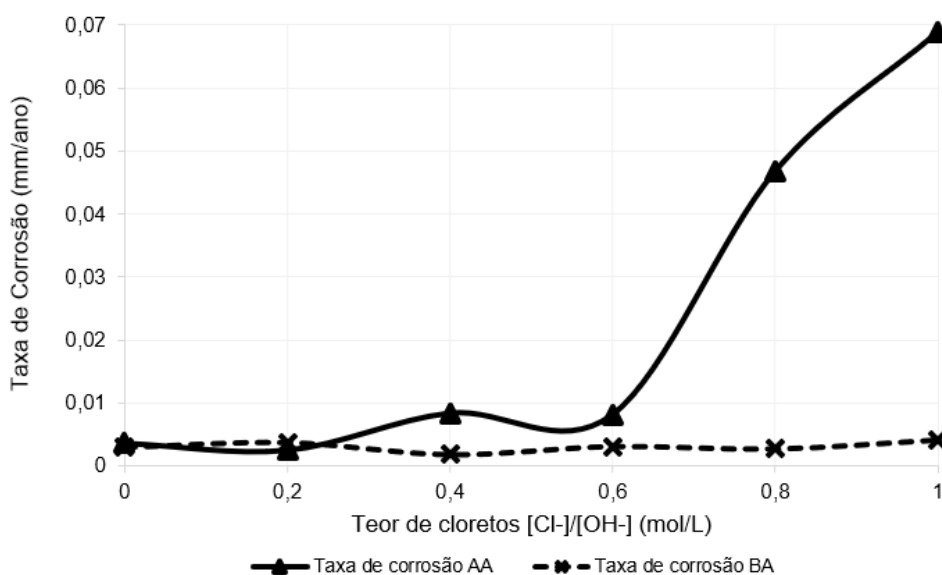
A Figura 35 e a Figura 36 ilustram os resultados quantitativos encontrados no ensaio de resistência de polarização linear, sendo estes a própria resistência de polarização e a taxa de corrosão.

É possível observar que existe um comportamento bastante diferenciado entre as soluções com alto e baixo teor de álcalis. A taxa de corrosão (Figura 35), que é um parâmetro de análise da velocidade dos mecanismos corrosivos, não atingiu os 0,005 mm/ano em nenhuma solução simulada com baixo teor de álcalis. Já para as soluções com alto teor de álcalis a taxa de corrosão foi verificada em 0,068 mm/ano para o caso do sistema com 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de íons cloreto, 17 vezes maior do que nas

soluções simuladas dos poros de concretos com pH de 13,50. Este comportamento está de acordo com Shalon e Raphael (1959) que mostram que com o aumento da concentração de íons cloreto, as soluções com pH ligeiramente inferior apresentam melhor desempenho frente à corrosão.

Com isso, já pode-se identificar que, do ponto de vista do equilíbrio cinético da velocidade de corrosão, as soluções com pH mais elevado se mostram menos favoráveis, potencializando em menor tempo os danos da corrosão do aço em estruturas de concreto armado.

Figura 35 - Taxa de corrosão para soluções simuladas de poros de concretos com alto e baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos



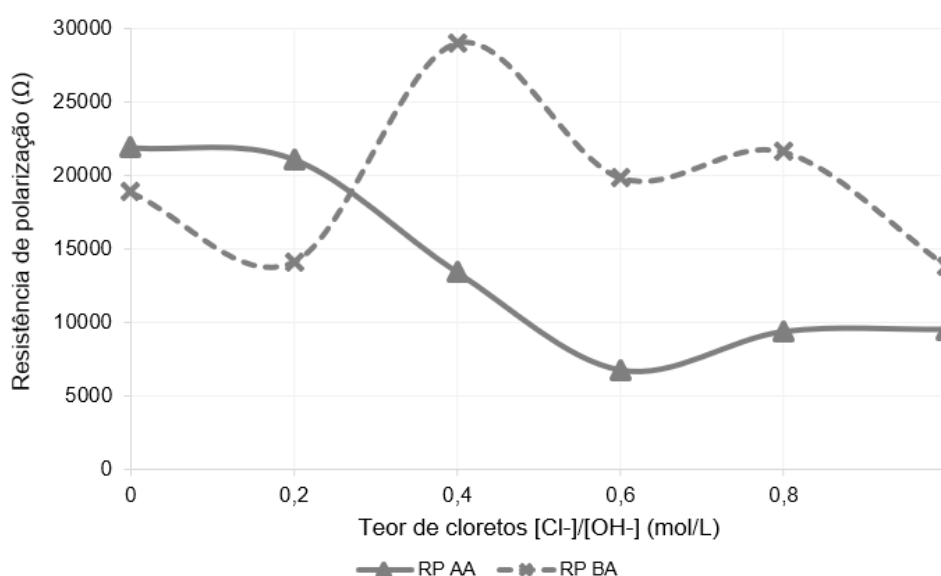
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise de variância (ANOVA), cujos dados estão expostos no apêndice A, que foi realizada para verificar a significância do efeito do teor de cloretos (fator de controle) na taxa de corrosão a um nível de significância α 5%, pode-se afirmar, principalmente, que até 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L), não existe interferência significativa da variação do teor de cloretos na taxa de corrosão dos sistemas simulados com baixo teor de álcalis. Entretanto, pode-se dizer que a variação no teor de cloretos para as soluções com alto teor de álcalis infere mudanças no comportamento cinético da corrosão, haja vista que a taxa de corrosão para estes sistemas é bastante alterada a partir da concentração 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L). Desta

forma, novamente faz-se crer que as soluções com alto teor de álcalis são menos indicadas sob a perspectiva da corrosão do aço.

As resistências de polarização, mostradas no gráfico da Figura 36, a partir da concentração de 0,4 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) mantiveram-se inferiores nas soluções com alto teor de álcalis, quando comparadas com os resultados dos sistemas com baixo teor de álcalis, indicando que as soluções com pH inferior tendem a resistir por mais tempo à agressividade do meio, retardando o aparecimento dos mecanismos cinéticos de corrosão.

Figura 36 - Resistência de polarização para soluções simuladas de poros de concretos com alto e baixo teor de álcalis com diferentes teores de cloretos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na resistência de polarização, pela análise de variância (ANOVA), sendo seus dados mostrados no apêndice A, não se entende que o tipo de solução (alto ou baixo teor de álcalis) pode representar um comportamento mais ou menos conveniente para estruturas de concreto armado com cimento Portland. Em ambos os casos, é possível afirmar que a variação na concentração de íons cloreto interfere significativamente nas respostas de resistência de polarização dos sistemas investigados.

Pela avaliação direta dos resultados expostos no gráfico da Figura 36, interpreta-se que a resistência de polarização para as soluções com alto teor de álcalis sofreu maior queda dos resultados com o incremento de íons cloreto, tendo em vista que as resistências de polarização para as soluções com baixo teor de álcalis variaram

significativamente entre si, mas não tiveram um resultado inferior às soluções com alto teor de álcalis a partir de 0,4 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L).

Com o exposto até aqui, acredita-se que para soluções com alto teor de álcalis existe um limiar comportamental na taxa de corrosão para sistemas agredidos com íons cloreto que é de 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), em concordância com Diamond (1986). Para sistemas com baixo teor de álcalis a taxa de corrosão não se altera significativamente até 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L) de cloretos, mostrando que soluções dos poros com menor pH e força iônica evitam a progressão avançada de corrosão depois de iniciado o processo.

A resistência dos sistemas com menor pH de seu eletrólito também é superior à resistência das soluções com alto teor de álcalis, sendo 45% maior no caso da concentração 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), no que se refere à formação das primeiras reações de oxidação. Um limite de concentração de cloretos somente é verificado nas soluções com alto teor de álcalis, que deve ser de 0,6 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), enquanto que as resistências de polarização das soluções com baixo teor de álcalis não esclarecem um valor limite até 1,0 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (mol/L).

4.4 CURVAS CÍCLICAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Este item apresenta os resultados dos ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica, contendo uma análise qualitativa para estes dados, em função do teor de cloretos e do tipo de solução simulada de poros de concretos. Os gráficos mostrados são ferramentas empregadas para uma verificação qualitativa do comportamento geral do aço exposto aos sistemas avaliados.

Estes gráficos são divididos em 3 zonas de comportamento. Os segmentos da primeira zona, na direção das reações de oxidação, manifestam picos de formação dos compostos insolúveis de ferro, que compõe o filme de passivação. Na direção contrária, das reações anódicas, evidenciam-se picos de redução destes compostos insolúveis, ou ainda, picos de dissolução dos compostos aderidos à superfície do eletrodo.

Na Zona II são identificadas as perturbações inferidas pelos íons cloretos em concentrações mais elevadas. Este fenômeno é percebido na direção das reações de redução, em que os sistemas com menor teor de cloretos reestruturaram o filme de passivação ao retornar para um estado de menor interferência de potencial, ou seja,

retornaram de uma condição de transpassivação. No curso das reações anódicas, após a constituição da camada de passivação, a corrente é sustentada em igual grandeza mesmo com o aumento do potencial aplicado, evidenciando a existência da proteção.

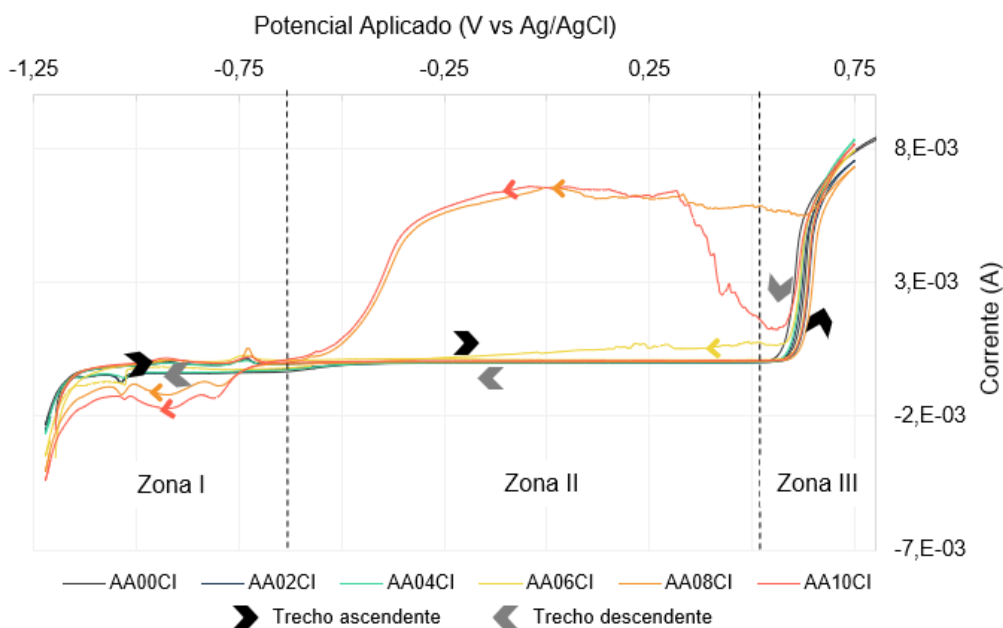
A terceira zona, por fim, é a região das curvas de voltametria cíclica em que se atinge a transpassivação do sistema. Isto quer dizer que o filme de passivação é quebrado e os processos de corrosão são controlados pela evolução do oxigênio. Na direção das reações de redução, após atingir um potencial de 0,75 V, existe uma tendência de que o filme de passivação se recomponha e a corrente elétrica medida volte ao equilíbrio identificado nas reações de oxidação da Zona II. Quando a concentração de cloretos atinge um determinado limite, a corrente medida na direção catódica, desde a Zona III já é significativamente elevada, quando comparada às respondidas pelos sistemas menos agressivos.

4.4.1 Solução dos Poros de Concreto com Alto Teor de Álcalis

A Figura 37 mostra as curvas cíclicas de polarização potenciodinâmica para os sistemas estudados com alto teor de álcalis. Inicialmente é possível identificar que os sistemas com 0,8 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) e 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) sofreram danos mais severos, porque o trecho de reações catódicas destes sistemas, no sentido de um potencial mais negativo, não se manteve em um mesmo nível de corrente, respondendo uma corrente aproximadamente 80 vezes superior ao verificado no trecho das reações anódicas.

Concebe-se também que o sistema simulado com solução agredida com 0,6 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) de cloretos também já apresentou sinais de corrosão, embora em menor intensidade, visto que o trecho de reações catódicas tem um distúrbio na zona II do gráfico.

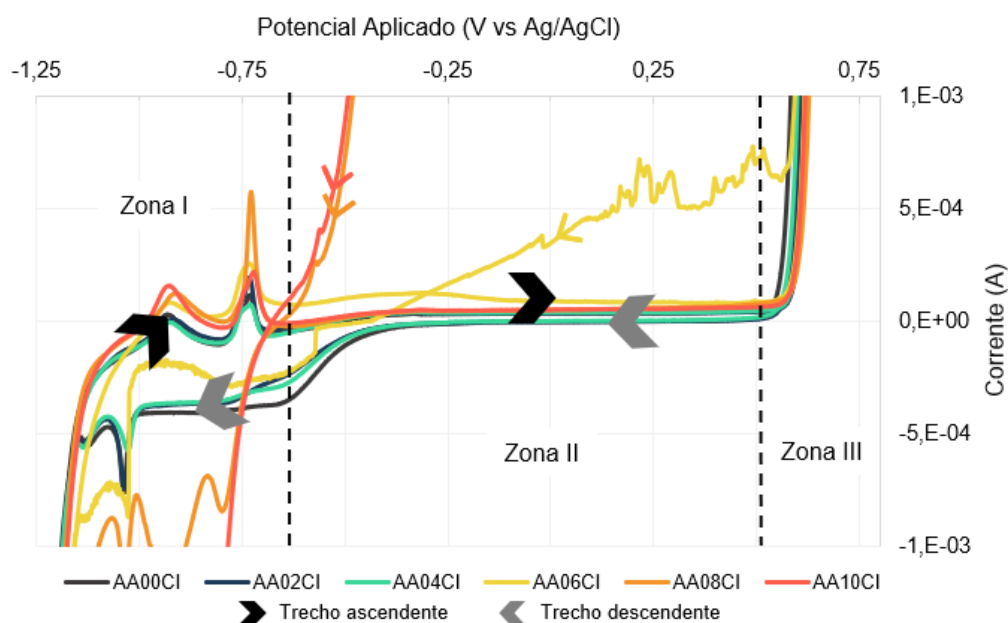
Figura 37 - Influência do teor de cloretos nas curvas de polarização cíclica das soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis



O fato de o sistema com $0,6 \text{ [Cl]}/\text{[OH]}$ (mol/L) de cloretos já apresentar perturbações na curva de comportamento na zona II sinaliza um paralelismo de resultados entre os expostos na Figura 37 e os dados analisados nos ensaios de resistência de polarização linear. Vê-se que a partir desta concentração de íons cloreto os sistemas já se mostram significativamente instáveis e os mecanismos eletroquímicos de corrosão são acentuados.

A Figura 38 é uma representação ampliada do que já foi exposto na Figura 37, que são as curvas cíclicas de polarização para as soluções simuladas de concretos com alto teor de álcalis. Percebe-se com mais clareza os picos de oxidação na direção das reações anódicas, que retratam os níveis de formação do filme de passivação.

Figura 38 - Ampliação das curvas cíclicas de polarização das soluções simuladas de poros de concretos com alto teor de álcalis

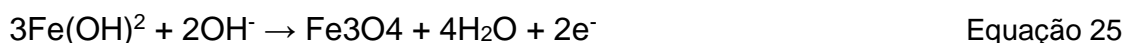


Fonte: Elaborado pelo autor.

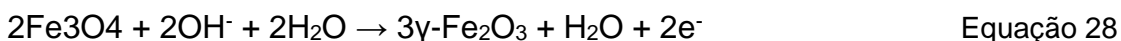
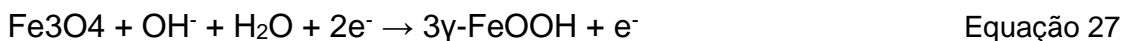
O primeiro pico de cada sistema avaliado ocorre em um potencial de -0,9 V, e, segundo Liu et al. (2017), é correspondente à formação de Fe(OH)_2 , conforme reação exposta na Equação 24:



O segundo pico ocorre quando o potencial é de -0,71 V e confirma a formação do filme de passivação e a conversão dos compostos insolúveis Fe^{2+} para Fe^{3+} , como seguem nas Equação 25 e Equação 26:



Existe um terceiro pico, no sentido das reações de oxidação, já na zona II, que aparece tenuamente em um potencial de -0,32 V. Este último pico de formação das camadas do filme de passivação, ainda de acordo com Liu et al. (2017), diz respeito às reações das Equação 27 e Equação 28:



Ainda na primeira zona, na direção das reações de redução e para soluções de até 0,4 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L), identifica-se um pico mais acentuado e um pico mais sutil, ambos representando a redução dos compostos. Salienta-se que parte dos compostos são solubilizados nesta etapa do procedimento, evidenciando que o eletrodo retorna do experimento com uma determinada perda de massa.

A partir da concentração de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) o comportamento dos sistemas se altera, e observa-se que a redução e a dissolução dos compostos provavelmente não seguem um padrão eletroquímico, ocorrendo simultaneamente e afetando mais severamente o eletrodo de trabalho. Neste contexto, pode-se entender que o regime corrosivo infere alterações significativamente representativas no aço, estabelecendo, mais uma vez, um possível limiar de concentração de íons cloreto. Aqui destaca-se o trabalho de Cabrini, Lorenzi e Pastore (2014), que concluiu que a relação molar crítica, muito provavelmente, deve ser de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L).

No sentido reverso de varredura, na Zona II, a corrente medida é inferior. Isto ocorre, segundo Mancio (2008), porque já existia até a região transpassiva um filme de proteção, que não foi integralmente desfeito com a quebra provocada no potencial aplicado de 0,55 V, aspecto identificado também no trabalho de Albani et al. (1986).

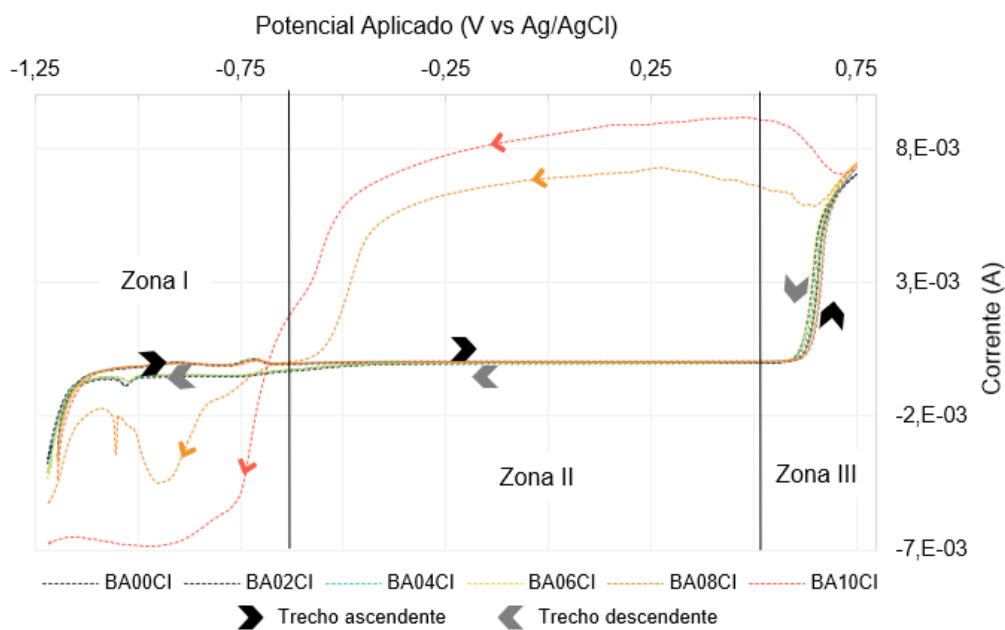
4.4.2 Solução dos Poros de Concreto com Baixo Teor de Álcalis

No caso dos sistemas estudados com baixo teor de álcalis da solução simulada dos poros de concretos, deduz-se a partir da Figura 39 que para as soluções com 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) o comportamento eletroquímico dos sistemas já não mantêm um equilíbrio quanto aos mecanismos corrosivos. Nas soluções com alto teor de álcalis a concentração de 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de íons cloreto já infere modificações no comportamento das reações de redução, conforme visto no item 4.4.1, potencialmente revelando menor resistência deste tipo de solução de poros de concretos, no que tange a corrosão por penetração de cloretos.

Este desempenho mais resistente nas soluções com pH mais baixo é identificado a partir da diferença de corrente medida nas reações catódicas de cada sistema. Nos casos de 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) a corrente medida

na direção reversa da voltametria cíclica é superior em 110 vezes e 130 vezes, respectivamente. Para as soluções avaliadas até 0,6 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) não se valida uma corrente significativamente divergente entre as reações anódicas e catódicas, evidenciando a manutenção das condições iniciais do eletrodo de trabalho.

Figura 39 - Influência do teor de cloretos nas curvas de polarização cíclica das soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis



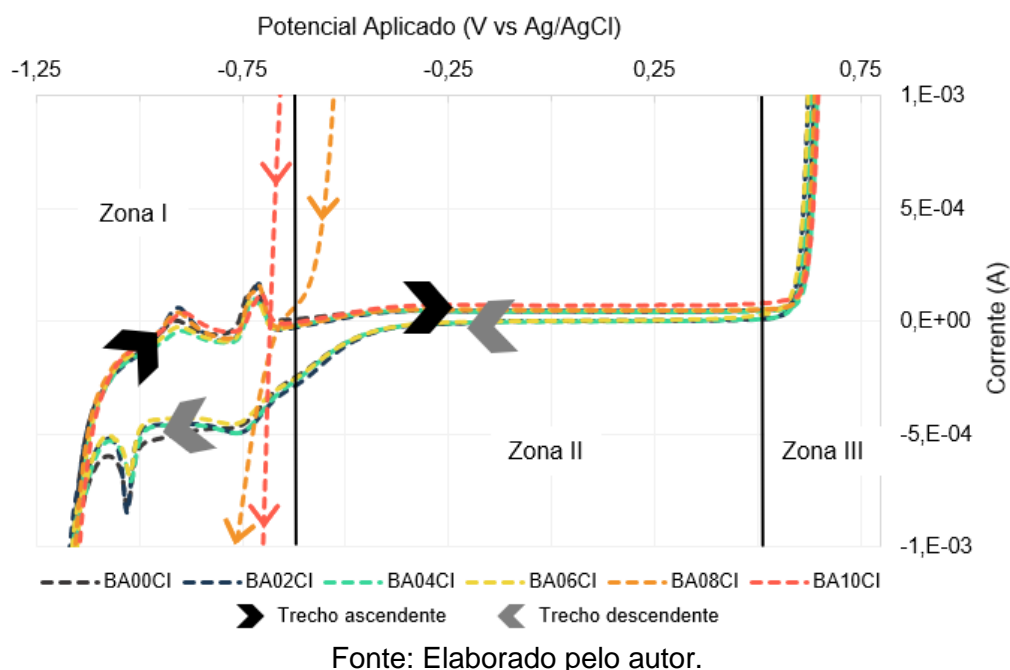
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Zona I do gráfico da Figura 39 constata-se que as reações de redução e de dissolução dos componentes do filme de passivação atacado com 0,8 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) e 1,0 [Cl⁻]/[OH⁻] (mol/L) de cloretos envolvem maior energia se comparadas com as mesmas reações das soluções com alto teor de álcalis. Ou seja, respondem maiores níveis de corrente em um mesmo potencial aplicado.

A Figura 40 mostra as mesmas curvas cíclicas já apresentadas, entretanto estão ampliadas para um espectro de corrente elétrica mais precisa. Na primeira zona percebe-se os mesmos picos de formação dos compostos insolúveis do filme de passivação já explicados no item 4.4.1 deste trabalho. Estes picos ocorrem, respectivamente, em -0,9 V ($\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$), -0,71 V ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{e}^-$) e -0,4 V ($3\gamma\text{-FeOOH} + \text{e}^-$; $3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$).

Os dois picos de redução dos compostos ocorrem em potenciais de -0,72 V e -1,0 V, indicando que o filme de passivação deve ter duas camadas bem definidas, conforme Mancio (2008).

Figura 40 - Ampliação das curvas cíclicas de polarização das soluções simuladas de poros de concretos com baixo teor de álcalis



Na segunda zona do gráfico percebe-se que a corrente medida nas reações anódicas é ligeiramente superior à corrente medida nas reações catódicas. Isto ocorre devido à integridade do filme de passivação não ser completamente desestruturada na Zona III, região que representa a transpassivação. Com isso, a camada protetora conserva as propriedades de passivação e ainda recebe mais compostos insolúveis na superfície, diminuindo o fluxo de elétrons no sistema.

Entretanto, neste contexto, não se concebe isto nas soluções mais agressivas, 0,8 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) e 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L), porque a transpassivação, nestas situações, se caracteriza por ser um fenômeno evidentemente mais intensificado, rompendo inteiramente o filme.

Diferentemente ao que foi analisado nas soluções com alto teor de álcalis, entende-se que o limite de concentração de cloretos para soluções simuladas com baixo teor de álcalis, a partir do entendimento proposto na técnica de voltametria cíclica, é de 0,8 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L). Isto pode ser explicado porque nenhum ruído proveniente da influência da concentração de cloretos foi identificado até a concentração de 0,6 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) de cloretos.

4.4.3 Comparação entre as diferentes soluções

Para uma análise sobre a influência isolada do teor de cloretos e conseqüentemente do pH e da força iônica das soluções simuladas consideradas neste estudo, diz-se que entende-se que a formação do filme de passivação em soluções com baixo teor de álcalis mostra maior energia associada à sua formação, visto que os picos de formação da magnetita e da hematita respondem uma corrente elétrica mais elevada para este nível de pH, indicando um filme passivo mais denso e provavelmente mais íntegro, a partir do exposto por Abreu et al. (2006) e Freire et al. (2012).

Na terceira zona dos gráficos de polarização cíclica apresentados, já na região transpassiva, identifica-se que o rompimento do filme de proteção na solução com baixo teor de álcalis ocorre em um potencial superior ao potencial apurado na solução com alto teor de álcalis, mais uma vez indicando maior robustez da camada passiva nos sistemas simulados com baixo teor de álcalis.

Em ambos os sistemas avaliados, a energia referente às reações de redução é maior do que nas reações de oxidação, comportamento esperado e entendido em função das leis da termodinâmica, posto que a oxidação é um mecanismo de liberação da energia livre de Gibbs, enquanto que para a redução ocorrer é necessário incrementar processos energéticos.

O fato de o sistema simulado com solução de pH menor (13,5 em relação ao pH de 13,85 das soluções com alto teor de álcalis) apresentar um padrão de energias associadas mais elevado, pode estar relacionado à solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é mínima em soluções com pH entre 10,0 e 11,0 e aumenta consideravelmente à medida que o pH é aumentado, segundo Pourbaix (1973). Salienta-se, porém, que este é um comportamento contrário ao que normalmente é esperado para soluções de poros de concretos, em que é aceito que quanto mais elevado o pH maior a resistência à corrosão.

Em todos os resultados analisados até aqui, as soluções que compõem os sistemas simulados de concretos com maior pH apresentaram resultado insatisfatório se comparadas com as soluções de baixo teor de álcalis. Entende-se que isto deva acontecer até um determinado patamar de redução do pH, não devendo-se acreditar que a redução descontrolada do teor de álcalis solubilizados é indicada, em harmonia com o que observa Mancio (2008).

5 CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo principal avaliar a influência do teor de álcalis da solução dos poros de concretos e da variação da concentração de íons cloreto na resistência à corrosão das armaduras. Com base nos resultados obtidos, são descritas neste item as principais conclusões obtidas no trabalho.

Quanto à medidas através da técnica de potencial de corrosão, observa-se que os resultados mostraram-se eficientes somente para um estudo simplificado do comportamento termodinâmico do sistema, como esperava-se. Neste sentido, entende-se que a resistência à corrosão, tanto para pesquisas com variação da concentração do teor de cloretos, quanto para variação da concentração de álcalis, deve ser estudada com mais precisão a partir da aplicação de técnicas que identifiquem também características cinéticas do mecanismo.

A corrosão do aço frente a variação do teor de álcalis, termodinamicamente tende a ser mais significativa nas soluções com alto teor, visto que o potencial de corrosão mostrou-se sempre mais negativo quando comparado com os sistemas com baixo teor de álcalis, atingindo uma diferença de até 47%, no caso de sistemas com 1,0 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) de concentração de cloretos. Isso pode estar associado à solubilidade do ferro, que é menor tanto quanto menor o pH da solução avaliada.

Entende-se também que nos processos cinéticos da corrosão, as soluções com teores de álcalis inferiores configuram um sistema mais resistente, verificando os resultados de resistência de polarização linear e de polarização cíclica. Os resultados de taxa de corrosão mostram uma diferença significativa de ganho de desempenho para sistemas com solução de baixo teor de álcalis. Este entendimento pode caracterizar positivamente a sutil redução do pH de concretos estruturais, indicando mais um benefício para o emprego das adições minerais na sua produção, tendo em vista que a substituição parcial de cimento Portland por pozolanas reduz a concentração de álcalis da solução dos poros.

Nas soluções com baixo teor de álcalis utilizadas nesta pesquisa, não verificou-se um limite para concentração de cloretos no que diz respeito ao potencial de corrosão. Ou seja, avaliando instantaneamente a corrosão, a variação dos íons cloretos não inferiu alterações mensuráveis. Entretanto, quando considerados os dados sobre os mecanismos cinéticos da corrosão verificados nas curvas de polarização cíclica, vê-se que a partir de 0,8 $[Cl^-]/[OH^-]$ (mol/L) de concentração de

cloretos o filme de passivação já não consegue se reestruturar no sentido das reações catódicas.

Para a condição de exposição da amostra de CA-50 em solução de alto teor de álcalis, também não é possível dizer que existe um limite de concentração de cloretos para o processo de corrosão analisado em função do potencial de circuito aberto (OCP). Entretanto, já desde a taxa de corrosão até as curvas de polarização cíclica, vê-se que o comportamento do sistema é representativamente alterado com uma relação $[Cl^-]/[OH^-]$ a partir de 0,6.

Observando integralmente os resultados obtidos neste trabalho, avaliando os efeitos combinados da variação da concentração de cloretos com os dois teores de álcalis das soluções dos poros, afirma-se que existe uma tendência de que os sistemas formados com soluções com baixo teor de álcalis (menor pH e força iônica) sustentam maior resistência ao princípio da corrosão, sob uma perspectiva do incremento de cloretos, além de que sem cloretos também foi verificado um desempenho superior.

Depois de iniciado o processo corrosivo, a taxa de ocorrência das reações eletroquímicas de corrosão é menor em soluções com baixo teor de álcalis, evidenciando que a cinética do processo é mais controlada neste tipo de solução dos poros de concretos.

Em linhas gerais, conclui-se que tanto sob a perspectiva termodinâmica quanto da cinética eletroquímica dos mecanismos de corrosão existente em estruturas de concreto armado, a utilização de cimentos que configurem um concreto com solução dos poros com baixo teor de álcalis é mais recomendável, diante da problemática da corrosão. A resistência ao princípio da corrosão em concretos com solução dos poros com baixo teor de álcalis é maior do que os com solução dos poros com alto teor de álcalis, além de que a resistência à evolução das reações eletroquímicas também é maior, o que indica um aumento a vida útil das estruturas de concreto armado.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. M. et al. Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3049-3056, 2004.
- ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; NÓVOA, X. R.; PENA, G.; PÉREZ, M. C. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2991-3000, 2006.
- AGUIRRE-GUERRERO, A. M.; MEJÍA-DE-GUTIÉRREZ, R.; MONTÊS-CORREIA, M. J. Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 704-716, 2016.
- AÏTCIN, P. C. **Binders for Durable and Sustainable Concrete**. 1th ed. Abingdon: Taylor & Francis, 2008.
- AÏTCIN, P. C.; MINDESS, S. **Sustainability of Concrete**. 1th ed. New York: Spon Press, 2011.
- ALBANI, O. A.; ZERBINO, J. O.; VILCHE, F. R.; ARVIA, A. J. A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 31, p. 1403-1411, 1986.
- ALHOZAIMY, A.; HUSSAIN, R. R.; AL-NEGHEIMISH, A.; AL-ZAID, R.; SINGH, D. D. N. Effect os simulated concrete pore solution chemistry, chloride ions, and temperature on passive layer formed on steel reinforcement. **ACI Materials Journal**, v. 111, p. 411-421, 2014.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). **ACI 201.2R-08**: guide to durable concrete. Farmington Hills, 2008.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS – ASCE. **Report Card for America's Infrastructure**. Washington: AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, 2017.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM C876. Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**. EUA, 2015.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Teste Specimens**. EUA, 2003.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G193. Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion**. EUA, 2009.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G3. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**. EUA, 2014.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G48. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.** EUA, 2011.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM G59. Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.** EUA, 2014.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G61. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.** EUA, 2014.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G71. Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes.** EUA, 2014.

ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTSSON, M.; MAGNUSSON, B. Chemical composition of cement pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 327-332, 1989.

ANDRADE, Jairo José de Oliveira. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos.** 2001. 277 f. Tese - (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

ANGST, U.; ELSENER, B.; LARSEN, C. K.; VENNESLAND, O. Critical chloride content in reinforced concrete – A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 1122-1138, 2009.

ANN, K. Y.; SONG, H-W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4113-4133, 2007.

ARAÚJO, Carlos Roberto. **Estudo do Comportamento Anódico do Aço Inoxidável ABNT 304 com Filme de Interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v.** 1999. 212 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT NBR 15575-1. Edificações habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos gerais.** Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT NBR 6118. Projeto de estruturas de concreto – Procedimento.** Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT NBR 7480. Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado – Especificação.** Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT NBR 8965. Barras de aço CA 42 S com características de soldabilidade destinadas a armaduras para concreto armado – Especificação.** Rio de Janeiro, 1985.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** 2th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection.** 1th ed. London: Springer-Verlag, 2004.

BASHEER, L.; KROPP, J.; CLELAND, D. J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. **Construction and Building Materials**, v. 15, p. 93-103, 2001.

BENTUR, A.; DIAMOND, S.; BERKE, N. S. **Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and Civil Engineering Practice.** 1th ed. London: E & FN Spon, 1997.

BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; POLDER, R. B. **Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair.** 1th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagram for iron at 25-300°C. **Corrosion Science**, v. 38, p. 2121-2135, 1996.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties.** 3th ed. Oxford: Elsevier, 2006.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry.** 2th ed. New York: Plenum Press, 1998.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry 2A.** 2th ed. New York: Plenum Press, 2002.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, investigation and Repair.** 2th ed. London: Taylor & Francis, 2007.

CABRINI, M.; LORENZI, S.; PASTORE, T. Cyclic voltammetry evaluation of inhibitors for localised corrosion in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 156-164, 2014.

CARINO, N. J. Nondestructive Techniques to Investigate Corrosion Status in Concrete Structures. **Journal of Performance of Constructed Facilities**, v. 13, p. 96-106, 1999.

CARMONA, F. A.; MAREGA, A. Retrospectiva da Patologia no Brasil: Estudo Estatístico. In: **Trabajos Apresentados en la Jornada Español e Potuques sobre Estructuras y Materiales.** Madrid, 1988. Anais... Madrid: CEDEX/ICcET, p. 99-124, 1988.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. Ação da carbonatação no concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** São Paulo: IBRACON, v. 1, p. 849-887, 2011.

CASTRO, P.; VÉLEVA, L.; BALANCÁN, M. Corrosion of reinforced concrete in a tropical marine environment and accelerated tests. **Construction and Building Materials**, v. 11, p. 75-81, 1997.

CHANG, C. F.; CHEN, J. W. Strength and elastic modulus of carbonated concrete. **ACI Materials Journal**, v. 102, p. 315-321, 2005.

CHEN, W.; DU, R. G.; YE, C. Q.; ZHU, Y. F.; LIN, C. J. Study on the corrosion behaviour of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5677-5682, 2010.

CHERIF, R.; HAMAMI, A. A.; AÏT-MOKHTAR, A.; MEUSNIER, J-F. Study of the pore solution and the microstructure of mineral additions blended cement pastes. **Energy Procedia**, v. 139, p. 584-589, 2017.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. **Análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no estado do Rio Grande do Sul**. 1988. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 1988.

DAL RI, Márcia. **Efeitos da adição de cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. 2002. 111 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Programa de Pós Graduação em engenharia civil – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, 2002.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1th ed. Ohio: ASM International, 2000.

DIAMOND, S. Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 8, p. 97-102, 1986.

DIAMOND, S. Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 383-394, 1981.

DONG, B-Q.; QIU, Q-W.; XIANG, J-Q.; HUANG, C-J.; XING, F.; HAN, N-X.; LU, Y-Y. Electrochemical impedance measurement and modeling analysis of the carbonation behavior for cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 558-565, 2014.

DUFFÓ, G. S.; FARINA, S. B. Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures. **Construction and Building Materials**, v.23, p. 2746-2751, 2009.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. **Proteção catódica: técnicas de combate à corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: ABRACO, 2011.

ELSENER, B. Corrosion rate of steel in concrete – Measurements beyond the Tafel law. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3019-3033, 2005.

ELSENER, B. Corrosion Rate on Reinforced Concrete Structures Determined by Electrochemical Methods. **Materials Science Forum**, p. 857-866, 1995.

FIGUEIRA, R. B.; SADOVSKI, A.; MELO, A. P.; PEREIRA, E. V. Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions: The influence of surface finishing and pH. **Construction and Building Materials**. p. 183-200, 2017.

FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. **Corrosão das armaduras das estruturas de concreto**. 2013. 30 f. Boletim Técnico – Asociación Latinoamericana de control de calidad, patología y recuperación de la construcción (ALCONPAT International). Mérida, ALCONPAT Internacional, 2013.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3th ed. Singapore: McGraw-Hill, 1986.

FREIRE, L.; CATARINO, M. A.; GODINHO, M. I.; FERREIRA, M. G. S.; SIMÕES, A. M. P.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. **Cement and Concrete Composites**. v. 34, p. 1075-1081, 2012.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, J. G.; PALOMO, A.; FERNANDÉZ-JIMÉNEZ, A. A statistical approach to the study of concrete carbonation. **Materiales de Construcción**, v. 64, p. e001, 2014.

GARTNER, E. M.; TANG, F. J.; WEISS, S. J. Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, p. 667-673, 1985.

GARTNER, N.; KOSEC, T.; LEGAT, A. The efficiency of a corrosion inhibitor on steel in a simulated concrete environment. **Materials Chemistry and Physics**. v. 184, p. 31-40, 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2014.

GHODS, P.; ISGOR, O. B.; CARPENTER, G. J. C.; LI, J.; MCRAE, G. A.; GU, G. P. Nano-scale study of passive films and chloride-induced depassivation on carbon steel rebar in simulated concrete pore solution using FIB/TEM. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 55-68, 2013.

GHODS, P.; ISGOR, O. B.; MCRAE, G.; MILLER, T. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 2-11, 2009.

GJØRV, O. E. **Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments**. 2th ed. Boca Raton: Crc Press, 2014.

GONZÁLEZ, J. A.; MIRANDA, J. M.; FELIU, S. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2467-2485, 2004.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. 1th ed. New York: Springer Science+Business Media, 2010.

HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 14, p. 574-584, 1984.

HAUSMANN, D. A. Steel Corrosion in Concrete – How Does it Occur? **Materials Protetion**. v. 6, p. 19-23, 1967.

HAWKING, Stephen. **[Memória a Stephen Hawking]**. São Paulo, 15 mar. 2018. Instagram: @forbesbr. Disponível em: <<https://www.instagram.com/p/BgVoE-GBIs-/?hl=pt-br&taken-by=forbesbr>>. Acesso em: 31 mar. 2018.

HELENE, P. **Corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Pini, 1986.

HELENE, Paulo Roberto do Lago. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231 f. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HOPE, B. B.; PAGE, J. A.; IP, A. K. C. Corrosion rates of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 16, p. 771-781, 1986.

HUSSAIN, R. R.; ALHOZAIMY, A.; NEGHEIMISH, A. A.; ZAID, R. A.; SINGH, D. D. N. Mechanism of Nucleation and Growth of Passive Film on Steel Reinforcing Bar as Different Durations of its Exposure in Concrete Pore Solution at Nanoscale. **ACI Materials Journal**. v. 112, p. 523-534, 2015.

HUSSAIN, S. E.; RASHEEDUZZAFAR; AL-MUSALLAM, A.; AL-GAHTANI, A. S. Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 1543-1555, 1995.

JOIRET, S.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, M. C.; RANGEL, C.; TAKENOUTI, H. Use of EIS, risk-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, p. 7-15, 2002.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

KAESCHE, H. **Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems**. 1th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

KAZMIERCZAK, C. de S.; HELENE, P. R. L. **Determinação da eficiência de películas usadas como proteção contra a carbonatação**. 1995. 20 f. Boletim Técnico – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, EPUSP, 1995.

KAZMIERCZAK, Cláudio de Souza. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto com o objetivo de proteção contra a carbonatação**. 1995. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

- KELLY, R. G. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics of Relevance to Corrosion. In: KELLY, R. G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. 1th ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G.; VIRMANI, Y. P.; PAYER, J. H. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. EUA: Federal Highway Administration (FHWA), Office in Infrastructure Research and Development, FHWA-RD-01-156, 2001.
- KOLEVA, D. A.; BOSHKOV, N.; BREUGEL, K. V.; WIT, J. H. W. de. Steel corrosion resistance in model solutions, containing waste materials. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 628-646, 2011.
- KULAKOWSKI, Marlova Piva. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 180 f. Tese (Doutorado em engenharia civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2002.
- LI, L.; SAGÜÉS, A. A. Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions – Open Circuit Immersion Tests. **Corrosion**. v. 57, p. 19-28, 2001.
- LI, L.; SAGÜÉS, A. A. Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions – Cyclic Polarization Behavior. **Corrosion**, v. 58, p. 305-316, 2002.
- LIU, G.; ZHANG, Y.; NI, Z.; HUANG, R. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 1-5, 2016.
- LIU, M.; CHENG, X.; LI, X.; LU, T, J. Corrosion behavior of low-Cr steel rebars in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 803, p. 40-50, 2017.
- LIU, R.; JIANG, L.; XU, J.; XIONG, C.; SONG, Z. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 16-20, 2014.
- LONG, A. E.; HENDERSON, G. D.; MONTGOMERY, F. R. Why assess the properties of near-surface concrete? **Construction and Building Materials**, v. 15, p. 65-79, 2001.
- LUO, H.; SU, H.; DONG, C.; XIAO, K.; LI, X. Electrochemical and passivation behaviour investigation of ferritic stainless steel in simulated concrete pore media. **Data in Brief**. v. 5, p. 171-178, 2015.
- MACCARTER, W. J.; VENNESLAND, Ø. Sensor systems for use in reinforced concrete structures. **Construction and Building Materials**, v. 18, p. 351-358, 2004.
- MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

MAMMOLITI, L. T.; BROWN, L. C.; HANSSON, C. M.; HOPE, B. B. The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 545-550, 1996.

MANCIO, M.; ZHANG, J.; MONTEIRO, P. J. M. Nondestructive surface measurement of corrosion of reinforcement steel in concrete. **Canadian Civil Engineer (L'ingénieur civil canadien)**. V. 21, n. 2, p. 12-14, 18, 2004.

MANCIO, M.; KUSINSKI, G.; DEVINE, T. M.; MONTEIRO, P. J. M. **Electrochemical and *in-situ* SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions**. Berkeley: University of California, 2008.

MANCIO, Mauricio. **Electrochemical and in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) Study of Passive Films Formed on Low-Carbon Steel In Highly Alkaline Environments**. 2008. 192 f. Tese (PhD em Engenharia Civil e Ambiental) – University of California, Berkeley, EUA, 2008.

MANCIO, M.; KUSINSKI, G.; DEVINE, T. M.; MONTEIRO, P. J. M. Electrochemical and *in-situ* SERS Study of Passive Film Characteristics and Corrosion Performance of 9%Cr Microcomposite Steel in Highly Alkaline Environments. **Journal of ASTM International**, v. 6, p. 1-10, 2009.

MANSFIELD, F. Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies: Background and Methods for Analysis. **Corrosion**, v. 36, p. 301-307, 1981.

MARTÍNEZ, I.; ANDRADE, C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p. 545-554, 2009.

MAYS, G. C. The behaviour of concrete. In: MAYS, G. C. **Durability of Concrete Structures: Investigation, repair, protection**. 1th ed. London: E & FN Spon, 2003.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. Durabilidade e Vida Útil das Estruturas de Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1^o ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

MEHTA, P. K. Concrete Technology at the Crossroads – Problems and Opportunities. In: **Concrete Technology: Past, Present and Future, Proceedings**, ACI SP-144, p. 1-30, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2^o ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

MONTEIRO, Eliana Cristina Barreto. **Avaliação do Método de Extração Eletroquímica de Cloretos para Reabilitação de Estruturas de Concreto com Problemas de Corrosão de Armaduras**. 2002. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MONTEIRO, P. J. M.; MORRISON, F.; FRANGOS, W. Nondestructive Measurement of Corrosion State of Reinforcing Steel in Concrete. **ACI Materials Journal**, p. 704-709, 1998.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 491-502, 2003.

MONTICELLI, C.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. A study on corrosion inhibitors for concrete application. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 635-642, 2000.

MOORE, W. J. **Physical Chemistry**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1972.

MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M. G.; DUFFÓ, G. S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2681-2699, 2004.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE - International). **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Texas: NACE International, 2016.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2th ed. Harlow: Pearson Education, 2010.

NINCE, Andréia Azeredo. **Levantamento de dados sobre a deterioração de estruturas na região Centro-Oeste**. 1996. 176 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Nacional de Brasília, Brasília, 1996.

NYGAARD, Peter Vagn. **Non-destructive electrochemical Monitoring of Reinforcement Corrosion**. 2008. 287 f. Tese (PhD em Engenharia Civil) – Technical University of Denmark, Albertslund, Dinamarca, 2008.

ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S.; FUMAGALLI, G.; BRENNI, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2959-2968, 2009.

ORTOLAN, Vinicius Kayser. **Avaliação da influência do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto na resistência à corrosão da armadura**. 128 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, 2015.

ORTOLOAN, V. K.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. F. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 10, p. 1-7, 2016.

PACHECO, Fernanda. **Investigação da relação entre os parâmetros de projeto das estruturas de concreto armado visando à durabilidade**. 2016. 195 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, 2016.

PAGE, C. L. Corrosion and protection of reinforcing steel in concrete. In: PAGE, C. L.; PAGE, M. M. **Durability of Concrete and Cement Composites**. 1th ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.

PAGE, C. L.; PAGE, M. M. Introduction. In: PAGE, C. L.; PAGE, M. M. **Durability of Concrete and Cement Composites**. 1th ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.

PARKER, V. D. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In: BAMFORD, C. H.; COMPTON, R. C. **Comprehensive Chemical Kinetics: Electrode Kinetics, Principles and Methodology**. 1th ed. Oxford: Elsevier Science, 1986.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**. v. 8, p. 673-675, 1995.

POUPARD, O.; AÏT-MOKHTAR, A.; DUMARGUE, P. Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 991-1000, 2004.

POURBAIX, M. **Lectures on Electrochemical Corrosion**. 1th ed. New York: Plenum Press, 1973.

POURBAIX, M. Thermodynamics and Corrosion. In: FERREIRA, M. G. S.; MELENDRES, C. A. **Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion**. 1th ed. Viana do Castelo: Springer Science+Business Media, 1991, p. 1 – 30.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; GHAHARI, S. A.; ESMAEILI, M. Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 138-146, 2014.

RIBEIRO, D. V. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise**. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014, p. 37–50.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Técnicas de Avaliação e Monitoramento da Corrosão em Estruturas de Concreto Armado. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014, p. 171 – 221.

RICHARDSON, M. G. **Fundamentals of Durable Reinforced Concrete**. 1th ed. London: Spon Press, 2002.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1th ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

RODRIGUEZ, J.; ORTEGA, L. M.; CASAL, J. Load carrying capacity of concrete structures with corroded reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 11, p. 239-248, 1997.

SÁNCHEZ-MORENO, M.; TAKENOUTI, H.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F.; ALONSO, C. A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 7222-7226, 2009.

SCHMUKI, P.; BOHNI, H. Semiconductive properties of passive films and susceptibility to localized corrosion. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 42, p. 203-207, 1991.

SEHGAL, A.; LI, D.; KHO, Y. T.; OSSEO-ASARE, K.; PICKERING, H. W. Reproducibility of Polarization Resistance Measurements in Steel-in-Concrete Systems. **National Association of Corrosion Engineers (NACE International)**, p. 706-714, 1992.

SHALON, R.; RAPHAEL, M. Influence of sea water on corrosion of reinforcement. **Journal of the American Concrete Institute**, v. 30, p. 1251-1268, 1959.

SHCHUKIN, E. D.; VIDENSKI, I. V.; PETROVA, I. V. Luggin's capillary in studying the effect of electrochemical reaction on mechanical properties of solid surfaces. **Journal of Materials Science**. v. 30, p. 3111-3114, 1995.

SHI, J.; SUN, W.; JIANG, J.; ZHANG, Y. Influence of chloride concentration and pre-passivation on the pitting corrosion resistance of low-alloy reinforcing steel in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**. v. 111, p. 805-813, 2016.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1647-1653, 2007.

SITTER, W. R. Costs for service life optimization: the law of fives. In: **Durability of Concrete Structures, Workshop Report**. 1984. p. 131-134.

SMOLCZYK, H. G. Discussion of principal paper of carbonation of concrete by Hamada. In: International Symposium on the Chemistry of Cement. **Proceedings...** Tokyo, p. 369-384, 1969.

SONG, G. Theoretical Analysis of the Measurement of Polarization Resistance in Reinforced Concrete. **Cement and Concrete Composites**, p. 407-415, 2000.

SOUZA, C. A. C. Princípios da Corrosão Eletroquímica. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise**. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014, p. 13-35.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1th ed. Ohio: ASM International, 2000.

TANG, Y. M.; MIAO, Y. F.; ZUO, Y.; ZHANG, G. D.; WANG, C. L. Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 252-256, 2012.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2th ed. London: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, N. L.; DOUBLE, D. D. Calcium and silicon concentrations in solution during the early hydration of Portland cement and tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 675-687, 1981.

THOMPSON, W. T.; KAYE, M. H.; BALE, C. W.; PELTON, A. D. Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. In: REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

TOKUDA, K.; GUESHI, T.; AOKI, K.; MATSUDA, H. Finite-Element Method Approach to the Problem of the IR-Potential Drop and Overpotential Measurements by Means of a Luggin-Haber Capillary. **Journal of Electrochemical Society**. v. 132, p. 2390-2398, 1985.

TREJO, D.; MONTEIRO, P. J. Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and low-alloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 562-571, 2005.

TREJO, D.; MONTEIRO, P. J.; GERWICK JR, B. C.; THOMAS, G. Microstructural Design of Concrete Reinforcing Bars for Improved Corrosion Performance. **ACI Materials Journal**, p. 78-83, 2000.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1^o ed. Sao Paulo: IBRACON, 2011, p. 1283-1326.

TUUTTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete**. Stockholm: Cement and Concrete Research Institute, 1982.

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and Corrosion Control** an Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

VERBRUGGEN, H.; TERRY, H.; GRAEVE, I. D. Inhibitor evaluation in different simulated concrete pore solution for the protection of steel rebars. **Construction and Building Materials**. v. 124, p. 887-896, 2016.

VERINK JR, E. D. Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams. In: REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

VERNON, W. H. J. The Corrosion of Metals. **Journal of the Royal of Arts**, v. 97, n. 4798, p. 578-610, 1949.

WANG, Z.; ZENG, Q.; WANG, L.; YAO, Y.; LI, K. Corrosion of rebar in concrete under cyclic freeze-thaw and chloride salt action. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 40-47, 2014.

WHITNEY, W. R. The Corrosion of Iron. **Journal of the American Chemical Society**, p. 394-406, 1903.

WILLIAMSON, J.; ISGOR, O. B. The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar. **Corrosion Science**, v. 106, p. 82-95, 2016.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

XU, H.; LIU, Y.; CHEN, W.; DU, R.; LIN, C. Corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: A scanning micro-reference electrode study. **Electrochimica Acta**. V. 54, p. 4067-4072, 2009.

XU, J.; JIANG, L.; WANG, J. Influence of detection methods on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement. **Construction and Building Materials**. v. 23, p. 1902-1908, 2009.

YU, H.; CHIANG, K-T. K.; YANG, L. Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 723-729, 2012.

ZHANG, F.; PAN, J.; LIN, C. Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**. p. 2130-2138, 2009.

ZHANG, H. Durability reliability analysis for corroding concrete structures under uncertainty. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 101, p. 26-37, 2018.

ZHANG, X. L.; JIANG, Zh. H.; YAO, Zh. P.; SONG, Y.; WU, Zh. D. Effects of Scan Rate on the Potentiodynamic Polarization Curve Obtained to Determine the Tafel Slopes and Corrosion Current Density. **Corrosion Science**. P. 581-587, 2009.

APÊNDICE A – ANOVA (ANÁLISE DE VARIÂNCIA)

		Fonte de Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Taxa de Corrosão	Alto Alcalis (todas concentrações de Cl^-)	Entre grupos	0,6824419	1	0,6824419	9,6950105	0,01099157	4,9646027
		Dentro dos grupos	0,7039104	10	0,0703910			
		Total	1,3863523	11				
Resistência de Polarização	Alto Alcalis (todas concentrações de Cl^-)	Entre grupos	561360170	1	561360170	27,086416	000039872	4,9646027
		Dentro dos grupos	207247855	10	20724785,55			
		Total	768608025	11				
Taxa de Corrosão	Baixo Alcalis (todas concentrações de Cl^-)	Entre grupos	0,7409759	1	0,74097586	10,58532264	0,00866884	4,9646027
		Dentro dos grupos	0,7000031	10	0,070000309			
		Total	1,440979	11				
Resistência de Polarização	Baixo Alcalis (todas concentrações de Cl^-)	Entre grupos	1148000000	1	1148230724	73,26132868	0,000006484	4,9646027
		Dentro dos grupos	156730808	10	15673080,8			
		Total	1,305000000	11				
Taxa de Corrosão	Alto Alcalis (até 0,6 concentração de Cl^-)	Entre grupos	0,1732959	1	0,173295855	5,198149004	0,06280448	5,9873776
		Dentro dos grupos	0,200028	6	0,033337993			
		Total	0,3733238	7				

	Fonte de Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico	
Resistência Polarização	Alto Alcalis (até 0,6 concentração de cl ⁻)	Entre grupos	531239669	1	531239669,1	48,42896878	0,00224079	7,7086474
		Dentro dos grupos	43877843	6	10969460,69			
		Total	575117512	7				
Taxa de Corrosão	Baixo Alcalis (até 0,6 concentração de cl ⁻)	Entre grupos	0,1765985	1	0,176598503	5,297907245	0,06095672	5,9873776
		Dentro dos grupos	0,2000018	6	0,033333634			
		Total	0,3766003	7				
Resistência de Polarização	Baixo Alcalis (até 0,6 concentração de cl ⁻)	Entre grupos	838631440	1	838631439,7	43,22343799	0,0005939	5,9873776
		Dentro dos grupos	116413429	6	19402238,2			
		Total	955044869	7				